

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/

Soi 1085,14 (86)



HARVARD COLLEGE LIBRARY

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXVI.

ANNALEN

DER

P H Y S I K

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SECHS UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

* LEIPZIG, 1852.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Sci 1085.14 (86)



1501/3

Inhalt

des Bandes LXXXVI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Theorie des Diamagnetismus, die Erklärung des Ueber-	-
ganges magnetischen Verhaltens in diamagnetisches und mathema-	-
tische Begründung der bei Krystallen beobachteten Erscheinungen	;
von Plücker	. 1
II. Untersuchung über die optischen doppeltbrechenden Eigenschaf-	
ten der isomorphen Körper; von H. de Senarmont	
III. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüs-	
sigkeiten; von Beer	. 78
IV. Nachtrag zur Untersuchung über die zehnjährige Periode, welche	:
sich in der Größe der täglichen Bewegung der Magnetnadel dar-	
stellt; von Lamont.	88
V. Eine Methode zur quantitativen Scheidung des Eisenoxyds vom Ei-	
senoxydul; von Th. Scheerer	
VI. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen;	
von H. Rose (Fortsetzung)	
Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten des VVassers	
gegen Kohlensäure und kohlensaure Salze S. 99.	
VII. Ueber Albumin und Casein; von N. Lieberkühn	117
VIII. Bohrloch zu VVarmbrunn.	

•	,,,,,
1X. Ueber die Richtung der Schwingungen des Lichtäthers im gerad-	
linig polarisirten Licht; von VV. Haidinger	131
X. Ueber das optische Verhalten von Prismen aus Doppelspath und	
aus Beryll, die so geschnitten sind, dass eine Fläche rechtwink-	
lich zur optischen Axe ist; vom Fürsten zu Salm-Horstmar.	145
XI. Ueber das Beschauen der Landschaften mit normaler und abge-	
änderter Augenstellung; von A. Müller	147
XII. Ueber die Entstehung des Felsenmeers bei Reichenbach im Oden-	
wald; von R. Blum	152
XIII. Ueber die Ausdehnung einiger festen Körper durch die Wärme;	
von H. Kopp	156
XIV. Theoretische Bemerkungen über die Gestaltungszustände des	
Eisens; von J. N. v. Fuchs	159
(Geschlossen am 3. Juni 1852.)	
Zweites Stück.	
I. Ueber die Anordnung der Elektricität auf einer einzelgen sehr dün-	
nen Platte und auf den beiden Belegungen einer Franklin'schen	
Tafel; von R. Clausius.	161
11. Ueber die Molecular-Constanten der monoklinoëdrischen Krystalle;	
von A. J. Ångström	206
III. Studien über Thermometrie und verwandte Gegenstände; von	
Plücker und Geissler	238
IV. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen;	
von Heinrich Rose (Fortsetzung)	279
V. Ueber Albumin und Cascin; von N. Lieberkühn (Schluss).	298
VI. Bemerkungen über das mechanische Acquivalent der Wärme; von	
A. F. Kupffer	310
VII. Ueber die Systeme, in welohen die links- und rechtskreisenden	
Schwingungen nicht in gleicher Weise geschehen; von A. Bravais.	315

	Seite
VIII. Ueber den Einflufs der Rotation der Erde auf die Bewegung	
eines konisch schwingenden Pendels; von Demselben	318
IX. Ueber die durch comprimirtes Glas bewirkte chromatische Pola-	
risation; von VV. Wertheim	321
X. Ueber die in Krystallen des regulären Systems künstlich erzeugte	
Doppelbrechung; von Demselben	325
XI. Untersuchungen über das Entfärbungsvermögen der Kohle und	
mehrer anderer Körper; von E. Filhol	330
XII. Gehalt des zu Paris und Lyon gesammelten Regenwassers an	
fremden Substanzen	332
XIII. Jährliche Regenmenge in und bei Bayonne	334
XIV. Jährliche Regenmenge in Christiania	334
XV. Bestimmung der Geschwindigkeit des Regens; von Rozet.	335
(Geschlossen am 5. Juli 1952.)	
Drittes Stück.	
I. Ueber das mechanische Aequivalent einer elektrischen Entladung	
und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes; von	
R. Clausius.	337
II. Ueber das Krystallwasser, sein Verhältniss zur Constitution und	
Löslichkeit der Salze und sein Verhalten bei chemischen Zersetzun-	
gen; von P. Kremers	375
III. Ueber die krystallographischen und chemischen Verhältnisse des	
Humits (Chondrodits) und Olivins; von C. Rammelsberg.	404
IV. Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen; von	
L. Heffter	418
V. Ueber das Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperatu-	
ren, nach J. Pierre's Versuchen; von M. L. Frankenheim.	451
ren, nach J. Pierre's Versuchen; von M. L. Frankenheim. VI. Ueber die Qualität der bei gleicher Temperatur von verschiede-	4 5]

VШ

	Seife
nen Körpern ausgestrahlten Wärme; von F. de la Provostaye	
und P. Desains,	464
VII. Ueber den Einflus des Wassers bei chemischen Verbindungen;	
von H. Rose	465
Ueber das Verhalten des VVassers gegen Borsäure und bor- saure Salze.	•
VIII. Ueber die Bildung der Steinkohle; von Göppert	482
IX. Beobachtung eines ungewöhnlichen Regenbogens; von A. Beer.	484
X. Blitzschläge an der Leitung des elektro-magnetischen Telegra-	
phen der Bonn-Cölner Eisenbahn; von Nöggerath	486
XI. Wirkungen des Blitzes an den Leitungen der elektromagneti-	
schen Telegraphen - Linien der Cöln - Mindener Eisenbahn; von	
B. v. Minckwitz.	489
XII. Ueber die Anwendung der Theorie der Capillarphänomene; von	
P. Desains.	491
XIII. Ueber die im Glase enthaltenen Krystalle; von Leydolt	494
XIV. Ueber die Thermochrosie der Sonnenstrahlen; von M. Melloni.	496
Einladung zur 29. Versammlung deutscher Naturforscher und	
Aerzte	500
(Geschlossen am 30. Juli 1852.	
Viertes Stück.	•
I. Ueber Hrn. D. Brewster's neue Analyse des Sonnenlichts; von	
H. Helmholtz	501
II. Ueber das Dellmann'sche Elektrometer; von F. Dellmann.	524
III. Gesetze der Anziehung huseisensörmiger Elektromagnete; von J.	
Dub	542
IV. Ueber den Einflus des VVassers bei chemischen Zersetzungen;	
von Heinrich Rose	561
Ueber die Verbindungen der Borsäure und des VVassers	

	Seife
V. Ueber einige Höhenbestimmungen in den westlichen Alpen; von	
A. und H. Schlagintweit	575
VI. Ueber das Cocipon; von VV. Delffs	587
VII. Ueber das Myriston und Laurostearon; von A. Overbeck; .	591
VIII. Ueber das neutrale molybdänsaure Ammoniak; von F. A.	•
Flückiger	594
IX. Ueber die Theorie der elektro-magnetischen Maschinen; von J.	
Müller	597
X. Ueber das Vorkommen von Zinn in Spanien; von E. L. Schu-	
barth	600
(Geschlossen am 1 Sentember 1852)	

Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. Plücker, Fig. 1 u. 2, S. 2; Fig. 3, S. 6; Fig. 4, S. 10; Fig. 5, S. 16; Fig. 6 bis 10, S. 17; Fig. 11, S. 18; Fig. 12 u. 13, S. 24. Beer, Fig. 14, S. 79. Scheerer, Fig. 15, S. 92. Fig. 16 bis 20 gehören zu einem Außatz von Tyndall, der im nächsten Bande erscheinen wird.
- Taf. II. Ångström, Fig. 1, S. 217; Fig. 2 u. 3, S. 220; Fig. 4 u. 5, S. 222; Fig. 6 u. 7, S. 221; Fig. 8, S. 224; Fig. 9, S. 221; Fig. 10, S. 205. Plücker und Geifsler, Fig. 11, S. 239; Fig. 12, S. 243; Fig. 13, S. 244; Fig. 14, S. 265. Dellmann, Fig. 15 u. 16, S. 528.
 Taf. III. Plücker u. Geifsler.

Berichtigungen zum Aufsatz von R. Clausius im Heft 7 dieses Bandes.

S. 179 Z. 3 v. u. statt $\int_{0}^{2\pi}$ ist zu lesen $\int_{0}^{2\pi}$

- S. 350 Z. 3 v. u. hinter » dass « ist » die « einzuschalten
- S. 364 Z. 4 v. o. statt des zweiten V1 ist zu lesen V1
- S. 365 Z. 2 v. u. hinter » und « ist 11/3 einzuschalten
- S. 367 Z. 15 v. u. statt Flächen ist zu lesen Flaschen

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXVI.

Ueber die Theorie des Diamagnetismus, die Erklärung des Ueberganges magnetischen Verhaltens in diamagnetisches und mathematische Begründung der bei Krystallen beobachteten Erscheinungen; con Plücker.

Im December 1849 übergab ich der Societät der Wissenschaften zu Haarlem eine Abhandlung, deren letzter Theil den Magnetismus der Krystalle betreffend, gleich darauf mit Hinzufügung einiger weitern mathematischen Ausführungen und Hinweglassung einiger Versuche, übrigens ganz unverändert, in französischer Sprache redigirt wurde. Diese Arbeiten von officiellem Datum und für den Druck bestimmt, sind bisjetzt ungedruckt geblieben. Ich bin durch diesen Umstand denjenigen Arbeiten gegenüber, die die HH. Knoblauch und Tyndall über denselben Gegenstand seitdem bekannt gemacht haben, in eine schiefe Stellung gekommen. Gezwungen und nicht ohne einige Unlust setze ich mich nochmals hin, um die nachstehenden wortgetreuen Auszüge aus den mir vorliegenden Original-Arbeiten zu machen.

Erster Theil.

11. » Es ist eine allbekannte Thatsache, dass eine Spirale, durch welche ein galvanischer Strom geleitet wird, einen hineingesteckten Eisenstab zum Magneten macht. Ein eingesteckter Wismuthstab wird ebenfalls zum Magneten, nur sind die Pole desselben, unter gleichen Verhältnissen, die umgekehrten.

Ich nahm, um dieses durch den Versuch nachzuweisen, zwei gleiche hohle Spiralen, 120mm lang, im Innern 26mm, Poggendorff's Annal, Bd. LXXXVI.

im Aeusseren 52mm dick, (Fig. 1 Taf. I.) Der Kupferdraht, aus dem sie gewickelt waren, hatte 5mm im Durchmesser. Die beiden Spiralen wurden senkrecht über einander gestellt, und in die untere ein Eisencylinder gebracht, der 130mm lang und 21mm dick war, während in der oberen Spirale ein Cylinder von Wismuth, 80mm lang und 15mm dick, in senkrechter Lage an den einen Arm einer feinen Waage aufgehängt und durch eine, am anderen Arme der Waage aufgehängten Schale mit feinem Bleischrot in einer solchen Lage so aequilibrirt wurde, dass die beiden Cylinder von Eisen und Wismuth nur 1mm bis 2mm von einander abstanden. Ein Strom von drei Grove'schen Elementen konnte durch jede der beiden Spiralen besonders und nach beliebiger Richtung geleitet werden. Zuvörderst wurde ein solcher Strom durch die untere Spirale geleitet: wir wollen annehmen so, dass im obern Ende des Eisens der Nordpol sich bildete. In Folge hiervon wurde der Wismuth-Cylinder abgestossen, durch Hinwegnehmen von ein paar Schrotkörnern aber wieder in die frühere Lage zurückgebracht. Nun wurde auch der Strom durch die obere Spirale geleitet und zwar erstlich in derselben Richtung als durch die untere Spirale: dann entfernte sich der Wismuth-Cvlinder von Neuem von dem Eisen-Cylinder und näherte sich demselben erst wieder nach Unterbrechung des Stromes. Wurde aber der Strom durch die obere Spirale in umgekehrter Richtung geleitet, so dass die Ströme in beiden Spiralen entgegengesetzt waren, so wurde der Wismuth-Cylinder angezogen und entfernte sich wieder, nach Unterbrechung des Stromes in der oberen Spirale. Versuch wurde mehrmals wiederholt, die Wirkung war entschieden, wiewohl schwach. Immer der entsprechende Erfolg, auch dann, wenn durch die Umkehrung des Stroms in der unteren Spirale, das obere Ende des Eisenstabes zum Südpol geworden war.

12. Derselbe Versuch wurde, in der Absicht die Wirkung zu verstärken, modificirt und dabei die untere Spirale durch den großen Elektromagneten ersetzt. (Fig. 2 Taf. I.)

Auf die Pole desselben wurden die beiden schweren Halbanker gelegt und mit ihren runden Kanten bis auf 8mm bis 10^{mm} einander genähert. Dann wurde die eine der früheren Spiralen senkrecht so auf einen der beiden Halbanker gesetzt, dass der in derselben frei auf und ab sich bewegende Wismuth-Cylinder die obere Fläche des Halbankers, beim Herablassen, da berührte, wo die magnetische Erregung am stärksten war. Der Magnetismus des Elektromagneten wurde durch vier Grove'sche Tröge hervorgerusen und dann der Wismuth-Cylinder so aequilibrirt, dass er von dem Halbanker um 2mm abstand. hiernach der Strom von fünf anderen Grove'schen Trögen in solcher Richtung durch die Spirale geleitet, dass, wenn das Wismuth durch Eisen ersetzt worden wäre, über dem Anker, der ein Nordpol war, ein Südpol sich gebildet hätte, so ging der Wismuth-Cylinder zu 4mm Abstand in in die Höhe, kehrte aber, bei Unterbrechung des Stroms in die frühere Lage wieder zurück. Alle Modificationen des ursprünglichen Versuches gaben auch hier ganz das erwartete Resultat.

Um sicher zu seyn, dass in dem letzten Versuche die beobachtete Wirkung nicht von fremden Ursachen herrühre, überzeugte man sich noch durch directe Versuche, dass, auch bei Anwendung von neun Trögen, einerseits in einem großen parallelepipedischen Anker von weichem Eisen durch den Strom der darauf gestellten Spirale kein merklicher Magnetismus erregt wurde, und das andererseits, wenn das Wismuth in der durchströmten Spirale dicht über diesem Anker, wenn er nicht auf dem Elektromagneten lag, schwebend angebracht wurde, durchaus keine Anziehung oder Abstosung desselben sich zeigte.

13. Die beschriebenen Versuche beweisen unzweifelhaft, dass die Spirale auf den Wismuthstab wirkt, und dass diese Wirkung mit der Umkehrung des Stroms die entgegengesetzte wird, also eine polare ist. Die Wirkung des magnetischen Poles auf das Wismuth stimmt mit der Wirkung der Spirale entweder überein oder ist die ent-

Digitized by Google

gegengesetzte: und Alles erklärt sich vollständig, wenn wir annehmen, dass beide, der Magnetpol sowohl als die Spirale, in dem Wismuth gerade die entgegengesetzte Polarität hervorrusen als im Eisen, so dass also, wenn zum Beispiel in dem ursprünglichen Versuche die Richtung des Stromes durch beide Spiralen dieselbe ist, auch in den beiden einander zugekehrten Enden des Wismuth- und Eisencylinders dieselbe magnetische Polarität hervortritt.

Die Intensität des Magnetismus, welchen ein Eisenstab innerhalb einer Spirale annimmt, ist so groß, dass der Erfolg der eben beschriebenen Versuche, zwar schwach aber nicht zweifelhaft seyn dürfte, wenn die Voraussetzung, die er bestätigen sollte, die richtige ist. Nehmen wir im ursprünglichen Versuche an, dass das zum Magnetpole gewordene Ende des Eisenstabes im benachbarten Ende des Wismuthstabes eine Polarität hervorrufe, die 10000 Mal geringer ist, als sie in einem zweiten gleichen Eisencylinder seyn würde (ich nehme diese Zahl hier zu klein und sehe zugleich davon ab, dass durch die gegenseitige Induction der beiden Eisencylinder auch die Polarität des ersten verstärkt wird), so wird auch die abstossende Wirkung auf das Wismuth 10000 Mal kleiner seyn als die anziehende auf das Eisen, und hier konnen wir, bei Anwendung einer feinen Waage, immer noch die Wirkung beobachten. Diese Abstofsung nimmt aber offenbar in demselben Verhältnisse zu oder ab, als bei unverändert bleibendem Magnetpole, die Polarität des Wismuthstabes wächst oder abnimmt. Nehmen wir also an, dass die magnetische Induction des Wismuthes durch die obere Spirale zu der Induction durch den Eisenstab hinzukomme und sich die Stärke der Induction in beiden Fällen wie u:v verhalte, so wird, wenn die Induction im Wismuthe gleichnamige Pole hervorruft, die Abstossung im Verhältnisse von $\nu: \mu + \nu$ wachsen. Bei entgegengesetzter Induction wird die ursprüngliche Abstossung nur so lange bestehen, als $\mu < \nu$, das heifst, so large als die Induction durch die Spirale kleiner ist als die Induction durch den Magnetpol,

und wenn diess nicht mehr der Fall ist, in Anziehung übergehen. Wenn das Verhältniss $\mu:\nu$ bei der diamagnetischen Induction des Wismuths nicht zu sehr von dem bei der magnetischen Induction des Eisens abweicht und demnach kein zu großes oder zu kleines ist, so ist die Nothwendigkeit, dass die obigen Versuche gelingen mußten, einleuchtend.

Wenn wir in die beiden Spiralen zwei Wismuth-Cylinder bringen, so folgt theoretisch, dass, bei gleicher Stromrichtung, diese beiden Cylinder sich anziehen müssen und zwar in Folge davon, dass die benachbarten Enden entgegengesetzte Polarität erhalten; gerade so, wie es bei zwei eingesteckten Eisenstäben der Fall seyn würde, nur dass Nordpol sich mit Südpol und Südpol sich mit Nordpol vertauscht. Bei entgegengesetzter Stromrichtung in den beiden Spiralen muss Abstossung stattfinden, weil dann die benachbarten Enden der beiden Wismuthstäbe gleichnamige Polarität erhalten. Wir können uns aber im Voraus sagen, dass in diesen beiden Fällen die Anziehung oder Abstossung der beiden Wismuthstäbe so gering seyn muss, dass wir sie durch gewöhnliche Mittel niemals werden nachweisen können. Und ebenso ist augenfällig, dass überhaupt jeder Versuch, wie wir ihn auch anstellen mögen, die gegenseitige Einwirkung diamagnetisch erregter Wismuthstäbe nachzuweisen, vergeblich seyn wird. Theoretische Betrachtungen warnen uns, solche Versuche nicht umsonst zu sehr zu vervielfältigen, und die negativen Resultate derselben nicht falsch zu deuten, indem wir sie als Beweise gegen die Gültigkeit der Theorie betrachten.

Die Anziehung der Wismuth-Cylinder in den beiden Spiralen ist offenbar dem Producte aus der magnetischen Erregung der beiden benachbarten Enden gleich, also wenn wir die angenommenen Zahlen beibehalten $\frac{\nu}{\mu}$. $\frac{\mu+\nu}{\mu}$ 10000 Mal kleiner, als die entsprechende Abstofsung von Eisen und Wismuth. Da diese Abstofsung schon so klein ist, so muß unserer Beobachtung die besprochene Anzie-

hung der beiden inducirten Wismuthstäbe nothwendig entgehen.

Wenn diese letzte Anziehung als eine kleine Größe der zweiten Ordnung bezeichnet werden muß, so ist die Abstoßung, die diamagnetisch erregtes Wismuth auf nicht erregtes Wismuth ausübt, ein Kleines der dritten Ordnung, daß nur eine theoretische aber keine experimentale Bedeutung hat.

15. Durch Betrachtungen, von welchen später die Rede seyn wird, war es mir wahrscheinlich geworden, dass Wismuth nicht nur in der Nähe eines Magnetpols polarisch werde, sondern auch seine Polarität, nachdem die Erregung aufgehört hat, noch eine Zeitlang behalte; mit anderen Worten, dass Wismuth einen Theil seines Magnetismus dauernd festhalte, wie Stahl, im Gegensatze von weichem Eisen, einen Theil des durch Induction erhaltenen Magnetismus bewahrt. Meine Voraussetzung ist durch den Versuch bestätigt worden.

16. Ich hängte einen Wismuthstab, 15mm lang und 5^{mm} dick, zwischen den Polspitzen des großen Elektromagneten, horizontal schwingend, an einem doppelten Coconfaden auf. (Fig. 3 Taf. I.) Die Entfernung der Polspitzen war soviel vermindert, dass derselbe noch eben frei zwischen ihnen sich drehen konnte. Ein senkrechtes Glasstäbchen war, etwas seitwärts von der die Polspitzen verbindenden geraden Linie, in der Nähe einer derselben, so angebracht, dass, vor Erregung des Magnetismus durch den galvanischen Strom, das Wismuthstäbchen in Folge der Torsion des Fadens, von der Seite des Poles her an demselben sich anlehnte und durch ihn festgehalten wurde. Nach Erregung des Stromes durch drei Grove'sche Tröge lehnte sich das Wismuthstäbchen, verhindert die aequatoriale Lage anzunehmen, nur stärker gegen den Glasstab an; bei Unterbrechung des Stromes blieb das Stäbchen angelehnt und machte nur mit seinem freien Ende kleine Schwankungen um die Lage des Gleichgewichtes. Strom wurde von Neuem geschlossen, und dann durch

einen Gyrotrop umgekehrt. In Folge dieser Umkehrung ging das Wismuthstäbchen, von dem Glasstabe sich entfernend, nach der axialen Lage hin, kehrte aber bald wieder zurück, um sich von Neuem an den Glasstab anzulehnen oder wurde, wenn es über die axiale Lage hinausgegangen war, ganz in die aequatoriale Lage herumgeworfen.

Wenn der Strom unterbrochen und dann langsam in entgegengesetzter Richtung wieder geschlossen wurde, so das zwei bis drei Sekunden darüber verloren gingen, so zeigte sich die beobachtete Erscheinung nicht mehr.

17. Der mit einiger Sorgfalt anzustellende Versuch wurde mit demselben Erfolge auch bei Anwendung von 10 Trögen wiederholt. Er beweist, dass Wismuth Zeit gebraucht, um seine Pole umzukehren. Dasjenige Ende des Stäbchens, das, in der Nähe des Nordpols des Elektromagneten, selbst durch Induction zum Nordpol geworden war und also abgestossen wurde, behielt seinen Nordmagnetismus anfänglich auch dann noch, nachdem der Nordpol des Elektromagneten durch Umkehrung des Stromes in einen Südpol umgewandelt worden war: die Folge davon war, die beobachtete Anziehung des Wismuthstabes. Der mächtige Südpol des Elektromagneten verwandelte aber bald, fortwährend inducirend, den Nordmagnetismus des fraglichen Endes des Wismuthstabes in Südmagnetismus um, wovon die Folge wiederum Abstossung war.

18. Wenn wir die in dem Vorstehenden erörterten ältern und neuern Versuche zusammenfassen, müssen wir zu der Ueberzeugung kommen, dass Diamagnetismus identisch dasselbe ist, als der gewöhnliche Magnetismus. Wenn wir Eisen als den Repräsentanten der magnetischen Körper nehmen, müssen wir hierbei natürlich von dem enormen Unterschiede in der Stärke absehen. Wir mögen aber, damit auch dieser Unterschied wegfalle, das genannte Metall durch ein weniger stark magnetisches, etwa durch Platin, ersetzen.

Ein Wismuthstäbchen, zwischen die Pole eines Magneten

gebracht, wird daselbst zum wirklichen Magneten, und unterscheidet sich von einem Platinstäbchen, das seine Stelle einnimmt, bloss dadurch, dass seine Pole die umgekehrten sind. Wir brauchen uns bloss das Wismuthstäbchen seiner Länge nach umgekehrt zu denken, ja wir mögen es wirklich umkehren: nach der Umkehrung erhalten wir dann im ersten Momente (16) zwei, von einander nicht mehr zu unterscheidende, gleiche Magnete. dieselben in demjenigen Zustande, in welchen sie zwischen den Magnetpolen versetzt wurden, auch fern von demselben, dauernd verharrten, so könnten wir, wenn wir der Lage, die sie zwischen den Magnetpolen hatten, uns nicht mehr erinnerten, gar nicht mehr darüber entscheiden, ob Platin und Wismuth magnetische oder diamagnetische Substanzen seven. Das Wort diamagnetisch wäre also überflüssig, wenn wir nur den magnetischen Zustand verschiedener Körper an und für sich betrachteten.

Wismuth und Eisen nehmen auch beide ihren magnetischen Zustand unter denselben Bedingungen an, durch Induction, welche sowohl von einem Magnetpole als auch von einem Leitungsdrahte, einer Spirale ausgehen kann. Diese Induction selbst aber äußert sich, wenn wir die hevortretende magnetische Polarität berücksichtigen. bei Wismuth und Eisen in gerade entgegengesetzter Weise. Wir müssen eine diamagnetische Induction und eine magnetische Induction von einander unterscheiden: je nachdem der inducirte Körper ein diamagnetischer oder ein magnetischer ist, findet die erste oder die zweite statt. Bei der diamagnetischen Induction ruft ein Nordpol einen Nordpol, ein Südpol einen Südpol in dem näher liegenden Theile des inducirten Körpers hervor; während bei der magnetischen Induction, ein Nordpol einen Südpol und ein Südpol einen Nordpol in seiner Nachbarschaft hervorruft.

Aus dieser Auffassungsweise erklärt sich die Abstoßung der Masse des Wismuths durch die Pole eines Magneten gerade so, wie die Anziehung der Masse des Eisens durch dieselben. Während hier der durch Induction hervorgerufene Pol immer der befreundete ist, ist es dort immer der feindliche.

Ebenso erklärt sich die aequatoriale Stellung, die ein Stab von Wismuth, im Gegensatze zur axialen Stellung eines Eisenstabes, zwischen den beiden Magnetpolen einnimmt. Für den einen, wie für den anderen Stab giebt es zwei Lagen des Gleichgewichts: die axiale und die aequatoriale. Während beide Stäbe sich drehen, ändert sich in ihnen fortwährend die magnetische Vertheilung: in der axialen Lage sind beide Stäbe Longitudinal- in der aequatorialen beide Transversalmagnete. In beiden Lagen kehrt der Eisenstab die befreundeten Pole, der Wismuthstab die feindlichen Pole den Polen des Elektromagneten zu. Für den Eisenstab ist die axiale Lage, wo die Pole an den Enden desselben auftreten, die Lage des stabilen, die aequatoriale die Lage des labilen Gleichgewichtes. Für den Wismuthstab ist, umgekehrt, die aequatoriale Lage, wo die Pole nach der Länge des Stabes gewissermaßen in zwei gerade Linien sich ausziehen, die Lage des stabilen und die axiale die Lage des labilen Gleichgewichts.

20. Die in Rede stehende Induction ist diejenige, durch welche nach Ampère um die kleinsten Theilchen der Körper Elementarströme hervorgerufen werden die, so lange die Erregung besteht, unverändert fortbestehen, oder welche, wenn wir die Ströme als schon vorhanden annehmen, denselben eine einzige oder wenigstens vorherrschende Richtung giebt, die sie ursprünglich nicht hatten. In magnetischen Körpern haben die inducirten Molecularströme dieselbe Richtung als die Molecularströme in dem inducirenden Pole oder der Strom in der inducirenden Spirale: in diamagnetischen Körpern ist diese Richtung die umgekehrte.«

(Ich unterdrücke hier die Zusammenstellung und Discussion der mannigfaltigen Beobachtungen, in welchen, bei gemengten Körpern, magnetisches und diamagnetisches

Verhalten in einander übergeht: sie sind meistens in den Annalen mitgetheilt. Aus ihnen habe ich das empirische und als solches unumstösliche Gesetz abgeleitet: » dass mit der Stärke der inducirenden Kraft der Diamagnetismus verhältnismässig stärker zunimmt als der Magnetismus «) 1)

- 26. Ich sehe den Grund dieses empirischen Gesetzes darin, dass der Hervorbringung des diamagnetischen Zustandes sich mehr Widerstand entgegensetzt, als der Hervorrufung des magnetischen. Ich will diese Vorstellungsweise zunächst durch einen analogen Versuch zu veranschaulichen suchen und dann nachweisen, wie einer der von mir oben beschriebenen Versuche unserer Annahme einen neuen Stützpunkt giebt.
- 27. Ein verschiedener Widerstand, wie wir ihn bei magnetischen und diamagnetischen Körpern annehmen, besteht thatsächlich bei der Magnetisirung verschiedener Eisen- und Stahlsorten und da wird er Coërcitivkraft genannt. Es wird diess gewöhnlich nur daraus entnommen, dass eine dieser Sorten den Magnetismus in stärkerem Maasse und länger behält als die andere. Aber wir können diese verschiedene Coërcitivkraft auch in der verschiedenen Stärke des in Folge der Induction auftretenden und bald wieder verschwindenden Magnetismus durch den Versuch nachweisen.

Man verbinde zu diesem Ende zwei gleich lange Stäbe von gehärtetem Stahle und weichem Eisen, von welchem der erste dicker ist als der zweite, in ihrer Mitte so mit einander, dass sie irgend einen bestimmten Winkel, etwa einen Winkel von 45°, mit einander bilden, und hänge sie dann horizontal schwingend auf. (Fig. 4 Taf. I.) Nähert

1) Hr. Müller in Freiburg hat in einem der letzten Bände der Annalen eine Erklärungsweise gegeben, die mit der meinigen im Einklange ist, wenn wir annehmen, dass ein bereits mehr oder weniger mit Magnetismus gesättigtes Eisen nicht mehr in gleichem Maasse neuen Magnetismus ausnimmt, was wir auch so ausdrücken könnten, dass mit der allmäligen Sättigung die Coërcitivkrast zunimmt.

man das System der beiden Stäbe aus größerer Entfernung einem starken Magnetpole, so wird dasselbe anfänglich eine solche Lage annehmen, aus welcher das Uebergewicht der Anziehung des Eisenstabes hervorgeht, bei größerer Nähe aber eine solche Lage, die Folge der größeren Anziehung des Stahlstabes ist. Bei größerer Entfernung nämlich stellt sich der Eisenstab, bei größerer Nähe der Stahlstab axial, das heißt dem Pole zu gerichtet. Statt das System der beiden Stäbe dem Magnetpole zu nähern, können wir auch, indem wir eine schickliche Entfernung bestimmen und festhalten, einen schwächeren Pol mit einem stärkeren vertauschen, und erhalten dann die entsprechende Wirkung.

Der Stahl wird in diesem Versuche, in Gemäßheit seiner größern Coërcitivkraft, schwerer magnetisch als weiches Eisen. Wenn wir voraussetzen, daß die diamagnetische Kohle schwerer Magnetismus annimmt, als die durch ihre Masse hindurch gleichmäßig vertheilten ihr beigemengten Eisentheilchen, so muß, bei gehörigem Mengungsverhältnisse, ein Stäbchen solcher Kohle, je nach der größeren oder kleineren Entfernung von den Polen oder je nach geringerer oder größerer Intensität der magnetischen Kraft sich einmal magnetisch, das andere Mal diamagnetisch verhalten, einmal angezogen, das andere Mal abgestoßen werden. So zeigt es der Versuch. Ob unsere Voraussetzung Ausnahmen erleide, müssen spätere Versuche zeigen.

28. Der vorstehenden Erklärungsweise wäre nichts hinzuzufügen, wenn man nicht, in Folge derselben, die Frage aufwerfen könnte, ob Wismuth, wenn es bei seiner starken Coërcitivkraft durch einen kräftigen Magneten einmal diamagnetisch erregt ist, auch unabhängig und fern von dem Magneten seine Polarität beibehielte. Hierüber lag bisher nichts vor: aber der Versuch der 16. Nummer, der in dieser Absicht angestellt worden war, beweist es.

Ob ein Stück Wismuth oder ein anderer diamagnetischer Körper, mit noch stärkerer Coërcitivkraft, auch

längere Zeit als permanenter Diamagnet sich verhalte, ist der zu geringen Kraft wegen, wahrscheinlich nicht nachweisbar. Denn offenbar behält auch gehärteter Stahl von derjenigen magnetischen Erregung, die in der Nähe eines mächtigen Pols stattfindet, nur einen kleinen Theil. Hier genügt es auf experimentalem Wege nachgewiesen zu haben, dass Wismuth, fern von jeder diamagnetischen Induction, ja sogar gegen dieselbe, seinen Diamagnetismus in deutlich nachweisbarer Art für eine kurze Zeit behält!).

Zweiter Theil.

(Ich unterdrücke hier die Aufzählung der bekannten Thatsachen über das magnetische Verhalten der Krystalle. Im Nachstehenden halte ich mich wörtlich an die mehr mathematische Behandlung.)

3. Diese Thatsachen sind vollkommen bestimmt. Die Wirkung des Magneten auf Krystalle wird durch eine Ursache, welche in der Krystallisation liegt, modificirt, sogar umgekehrt. Aus den beschriebenen Versuchen und vielen ähnlichen ergiebt sich das folgende Gesetz.

Die optische Axe der einaxigen Krystalle wird, je nachdem sie positiver oder negativer Art ist, von den Polen eines Magneten angezogen oder abgestossen.

Hiernach scheint erwiesen, dass dieselbe erste Ursache, welche die Modification des Lichtes in dem Inneren eines Krystalls hervorbringt, ebensalls die Einwirkung des Magneten auf denselben modificirt. Die einzige Richtung, nach welcher keine doppelte Brechung stattfindet, welche je nach der positiven oder negativen Natur des Krystalls, den außerordentlichen Strahl anzieht oder abstößt: dieselbe Richtung wird, unter derselben Voraussetzung, von den Polen des Magneten angezogen oder abgestoßen.

4. Die Anziehung oder Abstossung einer Richtung im Innern eines Körpers, die als unabhängig von der Anziehung oder Abstossung der Masse sich darstellt, ist ein isolirt stehendes Factum, ein paradoxes Factum, welches

1) Die gleiche Nachweisung ist mir beim Phosphor nicht gelungen.

auf den ersten Blick mit den allgemeinen Gesetzen der Mechanik unvereinbar scheint.

Um die Natur und die Bedingungen der beschriebenen Phänomene besser zu würdigen, wollen wir das Turmalin-Prisma näher ins Auge fassen. Dieses Prisma wird anfänglich von den beiden Polen des Magneten angezogen, dann aber, wenn man die beiden Pole von einander entfernt, abgestossen; es verlässt die axiale Lage, um sich senkrecht gegen diese Linie zu stellen, wie es ein Körper thun würde, dessen kleinste Theile die Pole sliehen, Man wird natürlich darauf hingeführt, hier einen Kampf zweier entgegengesetzten Kräfte anzunehmen, von welchen die eine, auf die Masse des Turmalins wie auf irgend eine nicht krystallisirte magnetische Masse wirkend, das Prisma in die axiale Lage zu treiben strebt, während die andere, die von der Krystallisation abhängig ist, dasselbe in die aequatoriale Lage zurückdrängt'). Dann ist man überdiess gezwungen anzunehmen, dass, bei wachsender Entfernung der beiden Pole von einander, die erste der beiden Kräfte schneller abnimmt, als die zweite. Diess war meine Art, die Sache aufzufassen, als ich im Jahre 1847, als Ausdruck für die Erscheinung, das folgende empirische Gesetz gab.

Diejenige Kraft, welche die Abstossung (oder Anziehung) der optischen Axe des Krystalls hervorbringt, nimmt mit der Entfernung langsamer ab als die von denselben Polen ausgehende magnetische Anziehung oder diamagnetische Abstossung der Masse des Krystalls.

5. An ein und demselben Tage beobachtete ich zuerst, sowohl das merkwürdige Verhalten eines Kohlencylinders als auch das Verhalten des Turmalins zwischen
den Polspitzen des großen Elektromagneten. Anfänglich
dachte ich das Verhalten der Kohle sey durch ibre Structur bedingt, und wurde dadurch veranlasst eine Turmalinplatte, deren Structurverschiedenheit von der Krystallisation

Es ist hiemit keineswegs ausgesprochen, dass die beiden Kräste von einander unabhängig seyen.



abhängt, in gleicher Weise zwischen den Polspitzen aufzuhängen. Erst nachdem ich alle Krystalle, die mir zu Gebote standen und die schickliche Form hatten, untersucht hatte, wandte ich mich zur Kohle zurück, fand die Erklärung in der Beimischung magnetischer Substanzen und dem empirischen Gesetz, daß die diamagnetische Erregung mit der Entfernung von dem inducirenden Pole langsamer abnimmt als die magnetische. Die Auffassungsweise der vorigen Nummer erschien eine Zeitlang durch diese neue Analogie einen Stützpunkt zu finden.

- 6. In Folge neuer Versuche ist diese Analogie vollständig verschwunden. Welches auch die Intensität des im Elektromagneten hervorgerufenen Magnetismus seyn mag: die Turmalinsäule wirft sich immer, nahe bei derselben Entfernung der Polspitzen, von der einen Lage in die andere herum. Ganz anders aber verhält es sich bei der Kohle: hier hängt der Moment, wo die Längenänderung eintritt, von der inducirenden Kraft des Magneten ab. Hier ordnet sich also das Gesetz der Entfernungen einem allgemeineren Gesetze unter: als empirisches Gesetz bleibt es wahr, erhält aber eine andere Deutung. Die Entfernung als solche kommt nur in so weit in Betracht, als auch von ihr die Intensität der Inductionswirkung abhängig ist. So wurde ich zur Annahme der Ansicht geführt, dass Magnetismus und Diamagnetismus ganz dieselben Kraftäusserungen seyen, und dass nur der Widerstand, welcher sich ihnen entgegenstellt, für die verschiedenen magnetischen und diamagnetischen Körper ein verschiedener sev.
- 7. Die eigenthümliche Wirkung des Elektromagneten auf Krystalle stand aber hiernach isolirt da. Wäre diese Wirkung, wäre die Abstosung der Turmalinsäule, um an dem einzelnen Beispiele festzuhalten, blos scheinbar? Wirklich wird eine solche Säule, nachdem sie sich aequatorial, das heißst senkrecht auf die Linie der Pole, gestellt hat, nichts desto weniger fortwährend angezogen. Denn wenn man einen der beiden Magnetpole unterdrückt, so nähert sie sich dem anderen Pole, indem sie fortwährend

ihre Richtung beibehält. Es findet also, namentlich bei größerer Näherung an diesem Pol, zugleich Anziehung der Masse und Abstossung einer Richtung statt.

- 8. Die Idee, welche sich zuerst darbietet, ist anzunehmen, dass die magnetische Induction, welche der Turmalin zwischen den beiden Polen erleidet, nach verschiedenen Richtungen verschieden sey. Indem wir sie nach der Richtung der Axe am kleinsten nehmen, können wir leicht die verschiedenen Stellungen, welche eine Turmalinsäule zwischen den Magnetpolen annimmt, im Allgemeinen erklären.
- 9. Aber der Versuch widerspricht dieser Voraussetzung. Es würde nämlich hieraus folgen, dass etwa ein, aus einem solchen Krystalle geschnittener Würsel, nicht gleich stark angezogen würde, wenn man ihn nach einander mit den drei Paaren gegenüberliegender Seitenslächen auf die genäherten Pole des Elektromagneten setzte. Die Wirkung müste, wenn insbesondere die ausstehenden Flächen senkrecht gegen die Axe wären, am geringsten seyn, am größten, wenn sie der Axe parallel wären. Durch genaue Abwägungen habe ich gefunden, dass dies nicht stattsindet, oder vielmehr, dass der Unterschied in der Anziehung so gering ist, dass sie nicht die Ursache der Lagenänderung des Krystalls seyn kann').
- 10. Wenn wir die Turmalinsäule, ihrer Länge nach, in zwei gleiche Theile getheilt denken, so entfernt sich bei gehörigem Abstande der Pole, der Schwerpunkt jeder Hälfte von diesen Polen. Dasselbe findet für den ganzen Turmalin statt, wenn man ihn so aufhängt, dass er in einer Horizontal-Ebene um einen Punkt, der in der Verlängerung seiner Axe liegt, frei schwingen kann.
 - 1) Ich bin nun überzeugt, dass diese Behauptung unrichtig ist. Sie beruhte auf Versuchen, die unter nicht ganz günstigen Verhältnissen angestellt worden sind, und zwar mit einem VVürsel von Eisenvitriol, der unmittelbar auf den genäherten Ankern ausstand. Sie sind beiläusig in den Annalen mitgetheilt. Solche Versuche hat später Hr. Tyndall mit großer Sorgfalt wieder ausgenommen und meine Behauptung berichtigt.

11. Nach diesen, auf mannigfaltigen Versuchen gegründeten, Beobachtungen habe ich die obige Idee (8) verworfen oder wenigstens als eine ganz unbestimmte betrachten müssen, die vor Allem einer näheren Erklärung bedarf, und so bin ich endlich zu der Ueberzeugung gekommen, dass es sich zuletzt nur darum handele, durch die allgemeinen Gesetze der Mechanik zu erklären, wie überhaupt, in einem frei aufgehängten Krystalle, eine Richtung abgestofsen werden kann durch die magnetische Wirkung der Pole des Elektromagneten, und andererseits eine Richtung angezogen durch die diamagnetische Wirkung dieser Pole; dass diess endlich darauf hinaus komme, durch Rechnung zu zeigen und durch den Versuch zu bestätigen, dass, unter gewissen Bedingungen, ein Stück weichen Eisens von den Magnetpolen abgestossen, ein Stück unkrystallisirten Wismuths angezogen werde 1).

Bei

- 1) Das Folgende ist wörtlich aus der ursprünglichen Redaction entlehnt:

 » 42. Um unsere Ansicht, dass ein krystallisirter Körper nach einer Richtung leichter als nach einer anderen magnetische Polarität annehme, zu veranschaulichen, bietet sich der nahe liegende Gedanke dar, uns dünner Eisenstäbchen zu bedienen, die leicht an ihren Enden, schwer an ihren Seiten magnetische Polarität annehmen, und solche Stäbe, der jedesmaligen Ansicht gemäß, in bestimmter VVeise zu verbinden und dann der VVirkung eines Magneten auszusetzen. In dem Nachstehenden führe ich einige derjenigen Versuche an, die, um die Erscheinungen bei Krystallen zu erklären und theilweise nachzuahmen, auf diese VVeise angestellt worden sind.
 - 43. a) Ich verband zwei Stäbe von weichem Eisen mit zwei Stäben von Messing zu einem Rechtecke (Fig. 5 Taf. I). Die Stäbe waren etwa 3mm dick und die Messingstäbe etwas länger als die Eisenstäbe. Das Rechteck wurde so an Seidenfäden zwischen den Polspitzen aufgehängt, dass es horizontal frei schwingen konnte, und die Entfernung der Pole so groß genommen, dass nicht das ganze Rechteck nach einem der Pole hinsprang. Die Eisenstäbe wurden mit großer Kraft von den Polen fortgestofsen und stellten sich möglichst sern von denselben, parallel mit der die Pole verbindenden geraden Linie.

Die Stellung, die das Rechteck annahm, blieb auch dann die frühere, wenn man nur einen Pol wirken ließ oder einen der beiden Eisenstäbe durch einen dritten Messingstab ersetzte.

b) Ich durchbohrte einen runden Messingstab, der etwa 50mm lang

Bei dieser Auffassungsweise bot sich sogleich eine Analogie in einer Magnetnadel dar, welche durch den näher liegenden Magnetpol der Erde gerichtet wird, ohne daß dabei ihr Schwerpunkt eine irgend merkliche Einwirkung erfährt. Wenn eine solche Magnetnadel in ihrer Mitte an einem Hebelarm befestigt wird, welcher so aufgehängt ist, daß das Ganze in einer Horizontal-Ebene frei sich drehen kann, so bewegt sie sich in dem magnetischen Meridian, und muß, um dahin zu gelangen, je nach ihrer ursprünglichen Lage, dem Pole der Erde sich nähern oder von demselben sich entfernen.

12. Wenn wir uns hiernach vorstellen, dass die Tur-

und 5mm bis 6mm dick war, senkrecht gegen seine Längenrichtung so, dass die Durchbohrungen, deren Anzahl 16 betrug, sehr sein waren, gleichen Abstand von einander hatten und alle in einer und derselben durch die Axe gehenden Ebene lagen. In dieselben steckte ich dünne Eisendrähte, deren hervorragende Enden abgeseilt wurden. Zwischen den Polen so ausgehängt, dass die Ebene der Durchbohrungen horizontal schwingen konnte, wurde der Stab mit Entschiedenheit abgestossen und in die aequatoriale Lage getrieben. War die Ebene der Durchbohrungen senkrecht, so wurde er angezogen und ging in die axiale Lage.

c) VVaren die Eisendrahtstücke durch den Messingdraht, alle unter einem gegebenen VVinkel mit der Axe in derselben Horizontal-Ebene eingesteckt, so stellte er sich schief und zwar so, dass die Eisenstäbchen parallel mit der von Pol zu Pol gehenden Linie gerichtet waren. VVar die Ebene der Eisenstäbchen vertical, so stellte sich der Stab axial.

d) Eine Spirale von Eisen- oder Stahldraht, zwischen den beiden Polen aufgehängt, Fig. 6 Taf. I, geht mit großer Kraft in die aequatoriale Lage: ihre beiden Hälften werden von den Polen abgestofsen».

Eben daher entlehne ich, ohne weitere Bemerkungen hinzuzufügen, die Fig. 7 bis 10 Taf. I, welche das Verhalten des Turmalins, des magnetischen Antimons, des Kalkspaths und des VVismuths zwischen den Magnetpolen anschaulich machen sollen. Die Richtung der optischen Axe ist durch einen Pfeil bezeichnet, die Richtungen, nach welcher die Polarität auftritt, durch kleinere Striche. In der Nachahmung der beiden ersten Krystalle stellen diese Striche Eisenstäbchen dar, die in einer indifferenten Masse stecken, bei den beiden letzten Krystallen Stäbchen aus einer stark diamagnetischen Substanz. Die Ansichten sind von oben genommen.

Digitized by Google

malinsäule aus einer unendlichen Anzahl kleiner Magnete bestehe, deren magnetische Axen alle senkrecht stehen auf der Axe des Krystalls, so treibt der Pol des Elektromagneten, der den Pol der Erde im vorigen Versuche vertritt, die Turmalinsäule in die aequatoriale Lage.

- 13. Aber aus der Voraussetzung, die wir eben gemacht haben, würde auch folgen, dass dasselbe Ende der Turmalinsäule sich immer nach derselben Seite der axialen Linie stellen würde. In einzelnen Krystallen beobachtet man wirklich, wenn die Kraft des Magneten nicht zu groß ist, diese Wirkung; für den Turmalin und die meisten der übrigen Krystalle aber findet sie nicht statt. Demnach wollen wir die kleinen permanenten Magnete durch solche uns ersetzt denken, welche beim Durchgange durch die aequatoriale Lage ihre Polarität wechseln, also durch Stäbchen, welche, wie wenn sie von weichem Eisen wären, zwischen den Polen des Magneten durch Induction magnetisch werden, ohne dass der an ihren Enden auftretende Magnetismus durch eine Coërcitivkraft festgehalten würde.
- 14. Wir wollen nun der Rechnung diejenigen Resultate unterwerfen, welche wir eben aus allgemeinen Betrachtungen abgeleitet haben.

Die Ebene der Figur sey die durch die beiden Pole des Elektromagneten, P und Q, gehende Horizontal-Ebene Fig. 11 Taf. I. Es sey AB ein Stäbchen weichen Eisens, das mit seiner Mitte an einem Hebel CC befestigt ist, welcher frei um den Punkt O sich drehen kann. In der Voraussetzung, daß P der Nordpol und Q der Südpol des Magneten sey, erhält das Stäbchen weichen Eisens seinen Südpol in A und seinen Nordpol in B. Wir wollen das Trägheits-Moment des Punktes A, soweit es von der Anziehung des Poles P herrührt, zunächst berechnen.

Es sey r der Radius des Kreises, welchen die Punkte A und B, während der Umdrehung des Hebels, beschreiben, c die Entfernung des Poles P vom Umdrehungs-Mittelpunkte O, φ der Winkel, welchen der Hebel CC

mit derjenigen Linie bildet, die den Pol P mit O verbindet und endlich α der zwischen dem Hebel CC und der Linie OA enthaltene Winkel. Demnach ist:

$$0A = 0B = r$$
, $0P = c$,
 $COP = \varphi$, $COA = COB = \alpha$.

Wir wollen die Punkte A und P durch eine gerade Linie AP verbinden, die Länge dieser Linie sey δ . Wir erhalten alsdann für die Anziehung von P auf A den Ausdruck:

$$\frac{\mu}{\delta^2}$$

wobei μ die Größe dieser Anziehung für die Einheit der Entfernung bedeutet. Wenn wir diese nach AP gerichtete Kraft nach der Linie AT, welche den Kreis im Punkte A berührt, zerlegen und mit dem Radius r multipliciren, so finden wir

$$\frac{r\mu}{\delta^2}\cos TAP$$

für das gesuchte Drehungs-Moment. Dieser Ausdruck verwandelt sich, wenn wir berücksichtigen, dass

$$\delta^2 = r^2 + c^2 - 2rc\cos(\varphi - \alpha),$$
$$\cos TAP = \sin PAO = \frac{c\sin(\varphi - \alpha)}{r},$$

sogleich in dem Folgenden

$$\frac{c\mu r\sin(\varphi-\alpha)}{\left\{r^2+c^2-2r\cos(\varphi-\alpha)\right\}^{\frac{3}{2}}} \qquad (1).$$

Um das in gleichem Sinne genommene Drehungs-Moment, welches durch die Abstossung die, von demselbem Pole P aus, auf das andere Ende des Eisenstäbchens B hervorgebracht wird, zu erhalten, brauchen wir in dem vorstehenden Ausdrucke (1) bloss die Zeichen von μ und α zu ändern. Dieses giebt

$$\frac{-c\mu r\sin(\varphi+\alpha)}{\left\{r^2+c^2-2rc\cos(\varphi+\alpha)\right\}^{\frac{3}{2}}} \qquad (2).$$

Wir erhalten hiernach, indem wir die beiden Ausdrücke (1) und (2) addiren,

und (2) addren,
$$c\mu r \left\{ \frac{\sin(\varphi - \alpha)}{\left\{ r^2 + c^2 - 2rc\cos(\varphi - \alpha) \right\}^{\frac{3}{2}}} - \frac{\sin(\varphi + \alpha)}{\left\{ r^2 + c^2 - 2rc\cos(\varphi + \alpha) \right\}^{\frac{3}{2}}} \right\}$$
(3.)

für das ganze Drehungs-Moment, in so weit es von dem Pole P herrüht. Das Zeichen des Werthes dieses Ausdrucks bestimmt den Sinn der Drehung. Das Eisenstäbehen nähert sich dem Pole P, wenn dieses Zeichen positiv ist; und entfernt sich von demselben, wenn das Zeichen negativ ist.

15. Um das, immer in demselben Sinne genommene, Drehungs-Moment, welches durch die Wirkung des anderen Poles Q auf das Eisenstäbchen hervorgebracht wird, auszudrücken, wollen wir annehmen, dass dieser Pol auf der anderen Seite des Mittelpunktes Q, in einer Entsernung von demselben, welche gleich c' ist, liege und brauchen dann nur, in dem letzten Ausdrucke (3), c' und $(\pi-\varphi)$ an die Stelle von c und φ zu setzen und gleichzeitig das Zeichen von μ zu ändern. Auf diese Weise kommt

$$c'\mu r \left\{ \frac{\sin(\varphi - \alpha)}{\left\{ r^2 + c'^2 + 2rc'\cos(\varphi - \alpha) \right\}^{\frac{3}{2}}} - \frac{\sin(\varphi + \alpha)}{\left\{ r^2 + c'^2 + 2rc'\cos(\varphi + \alpha) \right\}^{\frac{3}{2}}} \right\}$$
(4).

16. In dem Falle eines permanenten Magnetstäbchens, das der Einwirkung der Erde unterworfen ist und seinen Südpol in A hat, müssen wir c und c' in Beziehung auf r unendlich groß annehmen. Demnach gehen die beiden Ausdrücke (3) und (4) in die folgenden über

$$\frac{\mu r}{c^2} \left\{ \sin(\varphi - \alpha) - \sin(\varphi + \alpha) \right\} = -\frac{2\mu r}{c^2} \sin\alpha \cos\varphi,$$

$$\frac{\mu r}{c^2} \left\{ \sin(\varphi - \alpha) - \sin(\varphi + \alpha) \right\} = -\frac{2\mu r}{c^2} \sin\alpha \cos\varphi.$$

Die magnetischen Kräfte, die von den beiden Polen der Erde ausgehen, treiben also übereinstimmend die Nadel in den magnetischen Meridian, mit einer relativen Kraft die sich umgekehrt verhält, wie der Abstand von den Polen. Das Magnetstäbchen flieht also in dem Falle der Figur den, seiner Nähe wegen, mächtigern Pol P. Das ganze

Drchungs-Moment ist, wenn wir überdiess noch die Länge der Nadel $2r \sin \alpha$ durch l bezeichnen

$$-\mu\left(\frac{1}{c^2}+\frac{1}{c'^2}\right)l\cos\varphi.$$

Es nimmt also wie $\cos \varphi$ ab, verschwindet wenn die Nadel in den magnetischen Meridian tritt, und ist überhaupt, für verschiedene Nadeln, den Längen derselben proportional ¹).

- 17. Für den Fall eines weichen Eisenstabes, der unter dem Einflusse der beiden Pole P und Q magnetisch wird, sind unsere Formeln dann nicht mehr anwendbar, wenn eines der beiden Enden desselben, A und B, auf die andere Seite der axialen Linie PQ tritt. Wenn beide Enden auf die andere Seite hinübertreten, erhalten sie ihre Geltung wieder; nur müssen wir dann das Zeichen von μ ändern. In dem Folgenden wird uns derjenige Fall allein beschäftigen, wo die Länge des Stäbchens in Beziehung auf die Länge des Hebelarmes und in Beziehung auf die Entfernung der Pole von einander vernachlässigt werden darf. Hier haben unsere Formeln allgemeine Gültigkeit, vorausgesetzt nur, dass wir das Zeichen von μ ändern, wenn das Eisenstäbchen die axiale Linie PQ überschreitet.
- 18. Weil die Ausdrücke (3) und (4) ihr Zeichen bloß andern, wenn das Zeichen von α geändert wird, müssen aus der Entwicklung derselben die geraden Potenzen von α verschwinden. Indem wir also die ersten Potenzen von α allein beibehalten, vernachlässigen wir bloß die dritten und höheren. Wir erhalten hierbei

$$\sin (\varphi + \alpha) = \sin \varphi + \alpha \cos \varphi,$$

 $\cos (\varphi + \alpha) = \cos \varphi + \alpha \sin \varphi,$

1) Die obigen Formeln dürsen wir auf die Erde nur dann übertragen, wenn wir voraussetzen, dass der Magnetismus in ihr regelmäsig vertheilt sey, und überdiess noch, dass wir uns auf dem Aequator besinden. μ bedeutet alsdann die von jedem Pole ausgehende, auf die Horizontal-Ebene projicirte Kraft. Das aus der letzten Form gezogene Resultat behält aber auch dann, wenn die Nadel unter irgend einem Breitengrade ausgehängt ist, seine Geltung. Nur der Coëfficient von Icos φ ändert sich.

und wenn wir, der Kürze wegen,

$$r^2 + c^2 - 2rc\cos\varphi = \overline{CP}^2 = m^2 \qquad (5)$$

setzen und entwickeln:

$$\left\{ r^{2} + c^{2} - 2rc\cos(\varphi + \alpha) \right\}^{-\frac{3}{2}} = \left(m^{2} + 2\alpha cr\sin\varphi \right)^{-\frac{3}{2}}$$

$$= m^{-3} \pm 3\alpha cr\sin\varphi \cdot m^{-5}.$$

Der Ausdruck (3) geht, wenn wir diese Werthe substituiren, in den folgenden über

$$\frac{2\alpha c\mu r}{m^3} \left\{ \frac{3cr}{m^2} \sin^2 \varphi - \cos \varphi \right\},\,$$

und kann auch unter der nachfolgenden Form geschrieben werden:

$$-\frac{2\alpha\mu c^2r^2}{m^5}\left\{\cos^2\varphi+\left(\frac{r}{c}+\frac{c}{r}\right)\cos\varphi-3\right\} \quad (6).$$

Dieser Ausdruck giebt also das Drehungs-Moment, das die Wirkung des Poles P auf die kleine Nadel von weichem Eisen hervorbringt. Das dem Pole Q entsprechende Drehungs-Moment ist:

$$\frac{2\alpha\mu c^{\prime 2}r^{2}}{m^{\prime 5}}\Big\{\cos^{2}\varphi-\Big(\frac{r}{c^{\prime 2}}+\frac{c^{\prime 2}}{r}\Big)\cos\varphi-3\Big\} \quad (7),$$

wobei wir, der Kürze wegen

$$r^2 + c^2 + 2rc\cos\varphi = m'^2$$

gesetzt haben. Man erhält diesen Ausdruck sogleich aus dem Vorhergehenden, wenn man, wie in der 15. Nummer, c mit c' vertauscht und zugleich das Zeichen von μ und $\cos\varphi$ ändert.

19. Wenn man den Hebel CC' in der Horizontal-Ebene um den Punkt O dreht, so ändern sich, mit dem Winkel φ , die Momente (6) und (7). Diese ändern sich ebenfalls mit r, das heißt dann, wenn das kleine Eisenstäbchen, während es immerwährend auf dem Hebelarme senkrecht bleibt, in verschiedene Entfernungen von dem Umdrehungs-Mittelpunkte O tritt. Wenn wir r und φ als veränderliche Größen betrachten, wodurch sie die Bedeutung von Polar-Coordinaten erhalten, kann man das Drehungs-Moment für alle Punkte einer geraden Linie

berechuen, welche aus lauter unendlich kleinen Magnetnadeln besteht, die alle senkrecht auf ihrer Länge sind
und mit ihr um den festen Punkt O sich drehen. Um diejenigen Punkte der Horizontal-Ebene zu bestimmen, für
welche das Drehungs-Moment, das von jedem einzelnen
der beiden Pole, P und Q, herrührt, verschwindet, erhält
man hiernach auf der Stelle die folgenden beiden Gleichungen in Polar-Coordinaten:

$$\cos^2 \varphi + \left(\frac{r}{c} + \frac{c}{r}\right) \cos \varphi - 3 = 0, \quad (8)$$

$$\cos^2\varphi - \left(\frac{r}{c^2} + \frac{c^2}{r}\right)\cos\varphi - 3 = 0. \tag{9}$$

Die beiden durch diese Gleichungen dargestellten Curven sind ähnliche, erstrecken sich aber, vom Punkte O aus, nach entgegengesetzter Richtung, die erste nach dem Pole P, die zweite nach dem Pole Q. Wenn der Punkt O in der Mitte zwischen P und Q angenommen wird, so sind die beiden Curven einander gleich.

- 20. Da die Gleichungen (8) und (9) von μ unabhängig sind, so bleiben die beiden fraglichen Curven, geometrische Oerter der indifferenten Punkte, unverändert dieselben, wie klein und groß auch die magnetische Intensität der Pole P und Q seyn, und wie sich auch die durch die inducirende Kraft dieser Pole in dem Eisenstäbchen hervorgerufene Polarität, während dasselbe um den Punkt Q herumgeht, der Intensität nach sich ändern mag.
- 21. Statt der Polar-Coordinaten, r und φ , wollen wir rechtwinklige Parallel-Coordinaten, α und y einführen, indem wir O zum Anfangspunkte nehmen und die Axe der x durch die beiden Pole P und Q legen. Alsdann ist

$$\cos \varphi = \frac{x}{r}, r^2 = x^2 + y^2,$$

wonach der erste Theil der Gleichung (8) in den folgenden Ausdruck übergeht:

$$\frac{1}{cr^2} \left\{ (x-3c)y^2 + x(x-c)^2 \right\}$$
 (10).

Die dem Pole P entsprechende Curve der indifferenten Punkte, hat also durch die Gleichung:

$$y^2 = -\frac{x(x-c)^2}{x-3c}$$
 (11).

Man braucht bloss den Werth von c und das Zeichen von x zu ändern, um, aus der vorstehenden Gleichungdie Gleichung der, dem Pole Q entsprechenden, Curve zu erhalten.

Die Gleichung (11) zeigt uns unmittelbar, dass die durch sie dargestellte Curve Fig. 12 Taf. I, welche der geometrische Ort derjenigen indifferenten Punkte ist, die man erhält, wenn man die blosse Wirkung des Poles P betrachtet, sich, vom Mittelpunkte O aus, nur nach der Seite dieses Pols erstreckt; dass sie symmetrisch ist, in Beziehung auf die gerade Linie, welche die beiden Pole P und Q verbindet, dass sie den Pol P zum Doppelpunkte hat, und zur Asymptote eine gerade Linie AA, welche senkrecht auf PQ ist und von dem Mittelpunkte O dreimal so weit absteht, als der Pol P. Die Figur zeigt den Lauf der Curve TPCPU an.

Wenn wir dem kleinen Eisenstäbchen veschiedene Lagen geben, sey es, dass wir den Hebel drehen, oder dass wir denselben als sest betrachten und das Stäbchen auf demselben parallel mit sich selbst verschieben, ändert, so oft dabei die Curve überschritten wird, das Drehungs-Moment sein Zeichen; wenn das Eisenstäbchen vorher angezogen wurde, so wird es nachher abgestossen und umgekehrt. Wir überzeugen uns leicht, das im Innern des Ovales der Curve das Trägheitsmoment negativ ist und demnach der Pol P das Eisenstäbchen daselbst abstößt.

Denken wir uns also einen Hebel KN, Fig. 13 Taf. I, von unbestimmter Länge und aus einer unendlich großen Menge unendlich kleiner Nadeln bestehend, die alle auf seiner Längenrichtung senkrecht stehen, so ist klar, daß alle diejenigen dieser Nadeln, welche zwischen O und L, und diejenigen, welche über M hinaus liegen, durch den Pol P abgestoßen werden, während alle diejenigen, welche

zwischen L und M, und über den Punkt O hinaus nach der entgegengesetzten Seite hin liegen, von demselben Pole angezogen werden. Die Art der Wirkung ist in der Figur durch kleine Pfeile bezeichnet.

Die Art der Wirkung des zweiten Poles auf die verschiedenen kleinen Nadeln, wird, in ganz analoger Weise, durch die zweite Curve bestimmt, welche wir in der Figur, unter der Voraussetzung, dass c'=c, das heisst, dass für den Umdrehungspunkt O die Mitte zwischen P und Q genommen werde, der ersten beigesellt haben.

22. Wir wollen zuvörderst nur die eine Hälfte des Hebels, ON, in irgend einer ihrer Lagen betrachten. Dann giebt es zwei Kräfte, welche vom Pole P ausgehen und auf die Segmente OE und MN wirken, so wie eine dritte Kraft, welche vom Pole Q ausgeht und auf die ganze Länge ON wirkt: alle drei Kräfte treiben den Hebelarm in die aequatoriale Lage. Nur eine Kraft, welche von P ausgeht und auf das Segment LM wirkt, sucht den Hebelarm in die axiale Lage zurückzuziehen.

Wenn wir die andere Hälfte des Hebels betrachten, ergeben sich Kräfte, die ein resultirendes Drehungs-Moment hervorbringen, welches dem Drehungs-Momente des ersten Hebelarms gleich ist und in demselben Sinne wirkt.

Jede der beiden Hälften des Hebels für sich genommen, muß sich also, unter der Einwirkung beider Pole, gerade so bewegen wie der ganze Hebel.

Wenn der Pol P sich vom Mittelpunkte der Aufhängung entfernt, so nehmen die Dimensionen des Ovales OLP zu, Fig. 12 Taf. I. Der innerhalb dieses Ovales liegende Theil des Hebelarms, dessen Punkte abgestoßen werden, wird größer, während der durch diesen Pol angezogene Theil weiter vom Mittelpunkte sich entfernt.

Um einen bestimmten Fall vor Augen zu haben, wollen wir annehmen, dass M das Ende des Hebelarmes sey. Dann sind zwei Kräfte thätig, die sich bekämpfen, indem die eine derselben den Hebelarm in die axiale Lage, die andere in die aequatoriale Lage zu drehen strebt. (Wir schen hierbei von der Wirkung des entferntern Poles Q, welcher den Hebelarm seiner ganzen Länge nach in die aequatoriale Lage zieht, ganz ab). Wenn der Pol P vom Punkte O in dem Verhältnisse von OL zu OM sich entfernt, so geht das ursprüngliche Oval in ein solches, in der Figur punktirte, über, das durch das Ende M des Hebelarms und durch den Punkt P, der die neue Lage des Poles bezeichnet, geht und demnach die ganze Länge des Hebelarms umschließt. Dann giebt es keinen einzigen Punkt des Hebelarms mehr, der nicht in die aequatoriale Lage getrieben wird.

23. Die Wirkung des Poles P auf die verschiedenen Punkte des Hebels nimmt zu, wenn diese Punkte sich von denjenigen entfernen, welche auf der Curve (11) liegen-Für jede Lage des Hebels muß es vier Maxima der Wirkung geben, nämlich ein Maximum der Abstoßung, zwischen O und L, ein anderes über M hinaus, ferner ein Maximum der Anziehung zwischen L und M und ein zweites über den Punkt O hinaus nach K hin. Indem man den Hebel dreht, erhält man als geometrischen Ort für diese Maxima der Anziehung und Abstoßung eine, leicht zu bestimmende, Curve 1). Man braucht zu diesem Ende bloß den Ausdruck

$$-\frac{2\alpha\mu c^2r^2}{m^5}\left\{\cos^2\varphi + \left(\frac{r}{c} + \frac{c}{r}\right)\cos\varphi - 3\right\}$$
 (6)

in Beziehung auf r zu differentiiren und den Differentialcoëfficienten gleich Null zu setzen. Auf diese Weise kommt, wenn wir den Factor $\frac{2\alpha\mu c^2}{m^7}$ fortlassen und c als Einheit der Länge nehmen:

$$-5\{\cos\varphi \cdot r^3 + (\cos^2\varphi - 3)r^2 + \cos\varphi \cdot r\} (r - \cos\varphi) + \{3\cos\varphi \cdot r^2 + 2(\cos^2\varphi - 3)r + \cos\varphi\} (r^2 - 2r\cos\varphi + 1) = 0,$$
oder wenn wir entwickeln:

$$2\cos\varphi \cdot r^4 + (4\cos^2\varphi - 9)r^3 - \cos\varphi(\cos^2\varphi - 4)r^2 - (5\cos^2\varphi - 6)r - \cos\varphi = 0$$
 (12).

^{. 1)} Es versteht sich, dass diese Maxima auf die durch Auziehung und Abstosung hervorgebrachten *Drehungs-Momente* zu beziehen sind.

Es ist dieses die Polargleichung der gesuchten Curve. Um diese Curve in rechtwinklichen Parallel-Coordinaten darzustellen, wollen wir mit r multipliciren, $r\cos\varphi$ durch x, und r^2 durch (x^2+y^2) ersetzen. Wir finden alsdann:

$$(2x-9)(y^2+x^2)^2+(4x^2+4x+6)(y^2+x^2) -x(x^2+5x+1)=0$$
 (13).

Die Figur zeigt den Lauf der Curve, welche in jeder Lage des Hebels diejenigen Punkte, deren Drehungs-Momente ein Maximum sind, bezeichnet. Diese, weniger stark ausgedrückte, Curve ist vom 5. Grade und besteht aus zwei besonderen Theilen. Einer dieser Theile bildet ein Oval, das durch den Punkt P geht und die axiale Linie zum zweiten Male im Punkte S schneidet, welcher, auf entgegengesetzter Seite vom Mittelpunkte O, halb so weit entfernt ist, als der Pol P. Der Punkt dieses Ovals entspricht einer Anziehung. Der andere Theil der Curve hat, wie der geometrische Ort für die indifferenten Punkte, in P einen Doppelpunkt und eine auf der axialen Linie senkrecht stehende Asymptote, die aber um die Hälfte weiter vom Drehungs-Mittelpunkte absteht, und ein Oval, das innerhalb des Ovales des genannten geometrischen Ortes liegt. Den Punkten dieses zweiten Theiles der Curve entspricht eine Abstossung von Seiten des Pols P.

Um die ganze Wirkung der beiden Pole auf einen Hebel von gegebener Größe zu erhalten, der aus unendlich vielen unendlich kleinen Eisenstäbchen besteht, die alle auf seiner Längenrichtung senkrecht sind, muß man die Ausdrücke (6) und (7) mit dr multipliciren und dann integriren. Es sey die Länge des Hebels 2R. Der Kürze wegen sey:

$$-\int_{0}^{R} \frac{\mu dr}{(r^{2}-2r\cos\varphi+1)^{\frac{5}{2}}} \left\{ r^{2} (\cos^{2}\varphi-3)+(r^{3}+r)\cos\varphi \right\} = \Psi,$$

$$\int_{0}^{R} \frac{\mu dr}{(r^{2}+2r\cos\varphi+1)^{\frac{5}{2}}} \left\{ r^{2} (\cos^{2}\varphi-3)-(r^{3}+r)\cos\varphi \right\} = \Psi.$$

Indem wir vorausetzen, dass der Umdrehungspunkt des Hebels in der Mitte zwischen beiden Polen liege, erhält man für das von der Wirkung beider Pole auf die ganze Länge des Hebels herrührende Drehungs-Moment:

$$4\alpha \{ \Phi + \Psi \}.$$

Diesen Ausdruck müssen wir auf die Hälfte reduciren, sowohl wenn wir bloss die eine Hälfte des Hebels nehmen, als auch, wenn wir bloss einen der beiden Pole wirken lassen.

25. Der letzte Ausdruck ist Function von R und φ . Für eine gegebene Lage des Hebels, die durch den Werth von φ bestimmt ist, hängen Werth und Zeichen dieses Ausdruckes von der Länge R des Hebels ab. Wenn das Zeichen ein positives ist, nähert sich der Hebel der axialen Lage, wenn hingegen das Zeichen negativ ist, entfernt er sich von dieser Lage. Wenn wir R und φ als Polar-Coordinaten betrachten und dann den letzten Ausdruck gleich Null setzen, so stellt die resultirende Gleichung:

$$\Phi + \Psi = 0$$
,

eine Curve dar, welche sogleich die Bewegung eines Hebels von gegebener Länge in allen seinen Lagen bestimmt. Die Entwickelung dieser Gleichungen ist leicht, aber etwas lang.

26. Wir haben in der 23. Nummer den Coëfficienten μ als constant betrachtet. Dieses würde wirklich der Fall seyn, wenn die kleinen, auf der Längenrichtung senkrecht stehenden, Nadeln permanente Magnete wären, die durch die Induction der beiden Pole P und Q ihre Intensität nicht änderten. Wenn aber diese Nadeln aus weichem Eisen bestehen, so hängt die Intensität des in ihnen durch Induction der Pole hervorgerufenen Magnetismus, von der Entfernung von diesen Polen ab. Sollte man nicht, nach Analogie der Kräfte, die von einem gegebenen Punkte ausgehen, annehmen, daß für den, vielleicht nicht existirenden, Gränzfall die Intensität des hervorgerufenen Magnetismus im umgekehrten Verbältnisse des Quadrates der Entfernung stehe?

Es sey \varkappa die magnetische Intensität des Poles P, λ diejenige jedes der beiden Enden der Nadel, dann ist in der ersten Voraussetzung

$$\mu = x \lambda$$
.

In der zuletzt gemachten Voraussetzung aber ergiebt sich

$$\mu = \frac{x \lambda}{m^2}$$

wenn wir die, bei der Einheit der Entfernung, die Intensität des in den Enden der Nadel von weichem Eisen durch den Pol P hervorgerufenen Magnetismus durch λ bezeichnen und m in der früheren Bedeutung nehmen. Der Fall der Natur liegt in der Mitte.

Die Curve der indifferenten Punkte wird in keiner Weise davon afficirt, gleichviel ob μ constant oder veränderlich ist: wir können also immer die Resultate der Rechnung mit dem Versuche vergleichen. In der Voraussetzung aber, daß μ veränderlich ist, erleiden die Entwickelungen der 23. Nummer nothwendige Modificationen, und die Werthe der begränzten Integrale Φ und Ψ bleiben nicht mehr dieselben.

Nach dem Vorhergehenden ist das Verhalten einer zwischen den Magnetpolen aufgehängten Turmalinsäule kein mechanisches Paradox mehr. Man braucht nur vorauszusetzen, dass ihre kleinsten Theilchen unter der Einwirkung der Pole magnetisch werden, aber in der Art, dass die gerade Linie, welche die beiden Pole jedes kleinsten Theilchens verbindet, auf der optischen Axe senkrecht stehe. Um den Turmalin nachzuahmen braucht man bloss ein Prisma aus einem dicken Drahte von Messing oder irgend einer anderen nicht stark magnetischen Substanz herzustellen und durch dasselbe, nach allen möglichen Richtungen, senkrecht gegen die Axe dünne Eisendrahtstücke hineinzustecken. Wir könnten auch diese Stäbchen durch runde dünne Eisenplättchen ersetzen, die alle senkrecht gegen die Axe angebracht sind und ihre Mittelpunkte in dieser Axe haben.

- 28. Um die oben beschriebene Erscheinung bei den Krystallen von Zinnoxyd zu erklären, brauchen wir bloß anzunehmen, daß, in diesem Falle, die permanente oder durch Induction hervorgerufene, Polarität immer stattfinde nach der Richtung der optischen Axe. Um diese Erscheinung nachzuahmen, können wir in einer gegebenen Masse auf welcher der Magnetismus nur wenig wirkt, Stäbchen von weichem Eisen anbringen, die alle gleichmäßig gerichtet sind: ihre gemeinschaftliche Richtung stellt dann die optische Axe des Krystalls dar.
- 29. Wenn man endlich, statt derjenigen Krystalle, die wir in den beiden letzten Nummern betrachtet haben, solche nehmen, deren Substanz diamagnetisch ist, so erklärt sich Alles in gleicher Weise, wenn man annimmt, dass die diamagnetische Induction der magnetischen entgegengesetzt wirkt. So machen wir die Voraussetzung, dass im Doppelspath die Richtungen, nach welchen, in Folge der Induction die Polarität hervortritt, alle auf der optischen Axe senkrecht sind, während, für den Fall des Eises, diese Richtungen sämmtlich mit der optischen Axe zusammenfallen.
- 30. Wenn man die Theorie Ampère's annimmt, so kommt die Hypothese, welche wir gemacht haben, (27 bis 29), auf die Annahme hinaus, dass in denjenigen Krystallen, die nicht zum regelmässigen System gehören, die elektrischen Molecularströme nicht ohne Unterschied in allen Ebenen stattfinden.
- 31. Hier ist nicht der Ort, um in das Detail der Versuche einzugehen, welche ich in der Absicht unternommen habe, um die verschiedenen Erscheinungen, die beim magnetischen Verhalten der Krystalle (namentlich auch der zweiaxigen) beobachtet worden sind, nachzuahmen. Eine Schwierigkeit bleibt jedoch noch übrig, diejenige, welche aus der in der 9. Nummer angeführten hervorgeht.
- 32. Hr. Faraday wat es, der entdeckte, dass in gewissen Krystallen eine seste Richtung von den Polen eines Magneten angezogen wird, in analoger Weise wie ich

vorher die Abstossung einer solchen Richtung zuerst beobachtet hatte. Nichts lag näher als die beiden Klassen von Erscheinungen ein und derselben Ursache zuzuschreiben. Von dem wohl constatirten Factum, dass es in den Krystallen, gewisse von ihrer Structur abhängige Richtungen giebt, die von den Magnetpolen entweder angezogen oder abgestossen werden, habe ich eine, wie mir scheint genügende, mechanische Erklärung in dem Vorstehenden gegeben. Es bleibt hiernach noch die große Frage zu entscheiden übrig, welcher Ursache diese Erscheinungen zuzuschreiben seyen, was zuletzt darauf hinauskommt, sich über die Natur des Magnetismus selbst auszusprechen. Ist es die Form und die gegenseitige Lagerung der kleinsten Theilchen des Krystalls, welche an und für sich die Wirkung des Magneten modificirt, oder wird vielmehr der Magnetismus, wie das Licht, durch die Bewegung eines Aethers, dessen Elasticität im Innern der Krystalle Modificationen erhält, hervorgebracht?

Indem wir die Anschauungsweise des großen englischen Experimentators, dass die Richtung, welche angezogen wird, auf der Hauptspaltungsfläche senkrecht steht, adoptiren, und indem wir außerdem annehmen, dass, in anderen Krystallen, dieselbe Richtung abgestofsen werde, so kommt man, - sey es, dass nur eine Spaltungsfläche vorhanden ist, sey es, dass mehrere Spaltungsslächen sich vorfinden und man die resultirende Wirkung betrachten muss, - nothwendig zu der Folgerung, dass es, in den einaxigen Krystallen eine einzige Richtung giebt, die von den Magnetpolen entweder abgestoßen oder angezogen wird, und es ist evident, dass diese einzige Richtung mit der optischen Axe, um welcher herum Alles symmetrisch ist, zusammenfallen muß. In den einaxigen und negativen Krystallen, die ich untersucht habe, wurde die optische Axe abgestossen, in den positiven angezogen. Hiernach habe ich die Klassification der Krystalle in positive und negative, auch auf die undurchsichtigen wie Wismuth, Antimon, Arsenik ausdehnen zu können geglaubt.

selbst dann, wenn wir, in Folge späterer Beobachtungen, gezwungen werden sollten, die Analogie zwischen Magnetismus und Licht aufzugeben, würde, in magnetischer Hinsicht, diese Eintheilung noch fortbestehen. Dann müsste man neben einander die magnetischen Axen und die optischen Axen betrachten; diese wie jene sind entweder negativ oder positiv. Ebenso unterscheidet man ja in vielen zweiaxigen Krystallen für die verschiedenen Farben verschiedene Axen, die entweder in derselben Ebene liegen oder nicht. Die einaxigen Krystalle entscheiden hier nicht, ich habe mich zu den zweiaxigen Krystallen wenden müssen, um auf die allgemeinen Fragen eine Antwort zu suchen. Da diese Untersuchungen noch nicht vollendet sind, so enthalte ich mich für den Augenblick jeder Folgerung, die jetzt noch nothwendig eine übereilte seyn · wiirde.

- Die Experimental-Untersuchungen werden dadurch in hohem Grade complicirt, dass den Krystallen gewöhnlich fremde Substanzen beigemengt sind. So sind zum Beispiel die Arsenikkrystalle des Hrn. Faraday diamagnetisch, die meinigen, offenbar weil sie eisenhaltig sind, magnetisch, und zwar für jede Entfernung von den Polen. Aber die beiderseitigen Krystalle stellen sich zwischen den Magnetpolen so, dass die auf der Spaltungsfläche senkrechte Richtung immer mit derjenigen Richtung, welche die beiden Pole verbindet, zusammenfällt. Wenn das Eisen in die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen, aus welchen der Krystall besteht, als chemischer Bestandtheil einträte, so sollte man erwarten, dass die Axe des Krystalls einmal angezogen und das andere Mal abgestoßen würde. Daraus aber, dass das Gegentheil stattfindet, glaube ich mich zu der Folgerung berechtigt, dass das Eisen in den von mir untersuchten Krystallen keine Beziehung zur Krystallisation des Arseniks hat, sondern daß es sich denselben nur als fremder Körper beigemischt vorfindet.
 - 35. Nach unserer Auffassungsweise sollte man erwarten, daß

das in organischen Substanzen sich Erscheinungen darbieten müsten, welche den bei Krystallen beobachteten analog wären. So würde man erwarten, das ein organisches Gewebe, das mit einer magnetischen Substanz getränkt ist, in magnetischer Hinsicht sich nicht nach allen Richtungen gleich verhielte, sondern das vielmehr nach der Längenrichtung der mit der magnetischen Substanz angefüllten capillaren Kanäle der Magnetismus stärker aufträte als nach anderen Richtungen.

36. In gewissen Krystallen könnte man sogar daran zweiseln, ob die beobachteten Erscheinungen unmittelbar von der krystallinischen Form und ihrer etwaigen Einwirkung auf den Aether herrühren, als nicht vielmehr von einem fremden magnetischen Körper, der zwischen den kleinsten Theilchen des Krystalls regelmäßig und in einer Weise, die von der Krystalls regelmäßig und in einer Weise, die von der Krystalls regelmäßig und in einer Weise, die von der Krystalls regelmäßig und in einer Weise, die von der Krystalls mahängt, vertheilt ist. Hierhin rechne ich namentlich den Fall vieler Krystalle, welche, in ihrer Reinheit, kein Eisen enthalten, während dasselbe ihnen sonst in verschiedener Proportion beigemischt ist. Ich führe hier bloß Zinnstein und Wernerit an, welche, nur wenn ihre Substanz magnetisch sich verhält, die fraglichen Erscheinungen zeigen und zwar in hohem Grade, so daß der erst genannte Krystall sich schon durch den Magnetismus der Erde richtet.

37. Wenn die fremden magnetischen Substanzen unregelmässig vertheilt sind durch die Masse eines krystallisirten Körpers — beispielsweise nenne ich gewisse Turmalinkrystalle, wo die ungleiche Vertheilung durch die
Verschiedenheit der Farbe angezeigt wird, — so wird dadurch die Wirkung des Magneten nothwendig gestört, und
diese kann sogar dem Krystalle eine bestimmte Richtung
geben, der ohne dieses sich nicht richten würde.

Endlich kann eine Spur von ziemlich anhaftendem Eisen, unter Verhältnissen, die erwähnt zu werden verdienen, die Veranlassung zu einem Irrthum werden. Um einen bestimmten Fall vor Augen zu haben, wollen wir eine Bergkrystallplatte oder ein Prisma aus derselben Substanz

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

nehmen, welche beide zwischen den Polen aufgehängt, sich in Folge der gewöhnlichen diamagnetischen Wirkung so stellen, dass die vorherrschende Dimension sich aequatorial richtet. Wenn man, um die diamagnetische Wirkung mehr zurückzudrängen, diese Dimension verkürzt, indem man sich dabei eines eisernen Hammers bedient, so wird gewöhnlich der Fall eintreten, dass ein wenig Eisen an den mit dem Hammer berührten Stellen des Krystalls haften bleibt. Dieses anhaftende Eisen wird keinesweges angezeigt, wenn man den Krystall einem mächtigen Magnetpole nähert; wenn man ihn aber von demselben gehörig entfernt, so überwiegt die magnetische Anziehung des Eisens die diamagnetische Abstolsung der Masse des Krystalls. Es folgt diess aus dem in der 5. Nummer angezogenen Gesetze. Ohne dieses Gesetz zu kennen und zu berücksichtigen, müssen wir aus der Bewegung, welche der, zwischen den beiden Polen aufgehängte, Krystall annimmt, nothwendig schließen, dass in dem Fall des Prismas (einer natürlichen Säule) die optische Axe angezogen werde, während in dem Falle einer (auf der optischen Axe senkrechten) Platte Abstossung dieser Axe stattfinde. Ich bin zu verschiedenen Zeiten in diesen doppelten Irrthum verfallen, das erste Mal, bei der damaligen Kenntniss der Sache, ganz unverschuldet. Die obige Erscheinung tritt nicht mehr ein, wenn man vorher den Krystall in Säure legt, die das Eisen fortnimmt. Jetzt muss ich mich, in Uebereinstimmung mit Hrn. Faraday, dahin aussprechen, dass die Axe des Bergkrystalls von den Polen des Elektromagneten weder merklich angezogen, noch merklich abgestoßen werde.

Bonn, December 1849 (April 1852).

II. Untersuchungen über die optischen doppeltbrechenden Eigenschaften der isomorphen Körper; von Hern. H. de Senarmont.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.)

Die Gesetze der Isomorphie, wie sie Mitscherlich angegeben und zur Zeit dieser großen Entdeckung aufgefaßt, haben einen klaren und scharf bestimmten Sinn.

Die mit gleichen chemischen Verwandtschaften (affections) begabten und in gleichen Verhältnissen vereinten Elemente müssen eben dadurch in ihren Hauptzügen ähnliche und in den Winkeln fast idente geometrische Formen bilden, und sich durch Krystallisation in unbestimmten Verhältnissen verbinden können. Sie werden also eine Art von zugleich chemischem und geometrischem Typus bilden, ein von der Natur seiner Bestandtheile fast unabhängiges Gebäude, worin sie einander ohne Aenderung der wesentlichen Eigenschaften ersetzen, sobald sie geeignet sind, denselben Platz in dem Gefüge einzunehmen.

Ueberdiess scheint die Isomorphie, nach den Ideen von Mitscherlich, an eine gewisse Identität der den Elementen von Natur inwohnenden Molecular - Constitution geknüpft, und muss sie, bis auf die Ausnahmen der Dimorphie, in allen ihren Verbindungen begleiten, so dass man, durch eine fast beständige Wechselseitigkeit, aus der Isomorphie der Elemente auf die der Verbindungen, und aus der Isomorphie der Verbindungen auf die der Elemente schliefsen kann.

Diese Lehre, gestützt auf zahlreiche Beispiele, wo ihre Wahrheit bis zur Evidenz hervorgeht, wo kein Zweifel oder Einwand Platz findet, warf auch ein neues Licht auf das, was man bisher *Mineralspecies* nannte; sie brachte diese Constitution unter das Gesetz der multiplen Proportionen, und es genügte die Gränzen der Gattung und der

Digitized by Google

eigentlichen Species zu verschieben, um zu erklären, wie ein und derselbe geometrische Typus als Hülle für verschiedenartige Verbindungen dienen könne; sie gelangte selbst dahin, auf diese Weise, wenigstens in Gedanken, die relativ einfachen Verbindungen zu reconstituiren, fast alle wahrhaften Species, von denen die Natur uns bloß verwickelte Gemische darbietet.

Allein, wenn auch die schönen Gesetze, welche die Mineralogie Hrn. Mitscherlich verdankt, sich eben durch die Allgemeinheit und Einfachheit ihrer Resultate erweisen, so lange sie beschränkt bleiben auf die unmittelbar beobachtbaren Thatsachen und auf allgemeine Bedingungen, die sich von denen, unter welchen die Isomorphie zuerst auftrat, nicht zu sehr entfernen, so ist es doch sehr schwierig diese Gränzen zu überschreiten; und wenn man versucht, aus den Erscheinungen einen genauen Begriff von dieser Isomorphie, ihren wahrhaften Principien und ihren wesentlichen Bedingungen zu entwickeln, so erkennt man bald, dass man nie auf den Grund der Dinge gelangt ist und höchstens die Obersläche berührt.

Wir begegnen nämlich zunächst Elementen, die für sich und in mehren ihren Verbindungen isomorph sind, aber es fast in allen übrigen aufhören zu seyn. Kali und Natron z. B. erweisen sich im Zustande von Chloriden, Bromiden, Nitraten und Alaunen geometrisch und chemisch als isomorphe Stoffe, die einander in vielen Mineralien in veränderlichen Verhältnissen ersetzen, dagegen in den meisten ihrer übrigen homologen, natürlichen oder künstlichen Verbindungen einen steten Antagonismus der chemischen Eigenschaften und der Formen darbieten. Was ist in diesen Verbindungen aus der chemischen und geometrischen Isomorphie geworden, welche die Bestandtheile derselben begleiten sollte?

Andererseits findet man unter fast gleicher Krystallform chemisch sehr unähnliche Stoffe; kohlensaurer Kalk und salpetersaures Kali z. B. sind nicht allein isomorph, sondern isodimorph; Arragonit und Bournonit, Kalkspath und Rothgülden, und noch viele andere Salze und Mineralien, deren Erwähnung hier überslüssig ist. Diese Aehnlichkeiten der Form vereinbaren sich schwer mit der chemischen Isomorphie, welche von der geometrischen Isomorphie und der merkwürdigen anscheinend wesentlichsten Eigenschaft des Zusammenkrystallisirens Ursache oder Folge seyn soll.

Müsste man sich nicht vielmehr fragen, ob nicht die geometrische und chemische Isomorphie wirklich ohne einander existiren können?

Die physischen Bedingungen der Isomorphie scheinen überdiess nicht weniger dunkel als die chemischen, und wenn wir anfangs zu dem Glauben geführt werden, dass die innere Aehnlichkeit stets eine Folge sey der geometrischen Aehnlichkeit der Hülle und der chemischen Analogien der Zusammensetzung, so zeigen sich uns auch gewisse Eigenschaften, die wir als eng mit der inneren Constitution der Körper verknüpft betrachten müssen, bald als fast constant, bald als wesentlich veränderlich in einer selben Klasse von Verbindungen; und die sonderbaren Versuche des Hrn. Pasteur haben uns Körper kennen gelehrt, die in Elementar-Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften nicht allein analog, sondern identisch sind, auch fast dieselbe Identität in allen Theilen ihrer Form zeigen, und dennoch unfähig sind, sich durch Krystallisation zu vereinigen, vermöge einer molecularen Unähnlichkeit, die nur durch ein optisches Merkmal und durch bisher fast für zufällig gehaltene Eigenthümlichkeiten der Form verrathen wird.

Es ist also einleuchtend, dass die Isomorphie gewisse bedingliche Analogien voraussetzt und zugleich mit gewissen Unähnlichkeiten der inneren Organisation verträglich ist, deren Spur man nur in den von dieser Organisation unmittelbar abhängigen Eigenschaften wiederfindet. Um diese zarten Nüanzen zu erfassen, muß man alle Mittel der Forschung zu Hülfe nehmen, die in irgend einer Weise von der Molecularconstitution der Körper hergenommen sind. Das waren die Beweggründe, welche mich ein vergleichendes Studium der optischen Eigenschaften isomorpher Körper unternehmen liefsen.

Seit Sir Brewster die unterscheidenden Erscheinungen der zweiaxigen Doppelbrechung kennen gelehrt und darnach die Krystalle in zwei große, durch ihre optischen Eigenschaften verschiedene Klassen getheilt hat, sind mehre Physiker mit deren doppeltbrechenden Eigenschaften beschäftigt gewesen; allein sie betrachteten die Doppelbrechung bloss an sich, um deren Gesetze aufzusuchen, oder bemühten sich, allgemeine Beziehungen zwischen der Form und der Lage der optischen Axen zu entdecken. ben sie dargethan, dass in allen krystallisirten Körpern Eine Axe der Symmetrie immer eine gemeinschaftliche Elasticitätsaxe für die verschiedenen Farben ist, und dass jede Axe optischer Elasticität, die nicht mit einer Symmetrie-Axe zusammenfällt, im Allgemeinen eine etwas verschiedene Lage für die verschiedenen Farben besitzt. Dagegen scheint man noch nicht bemüht gewesen zu seyn, die doppeltbrechenden Eigenschaften der Krystalle von ähnlicher Form aber verschiedener Natur in Parallele zu bringen, und das ist's, was ich in dieser Arbeit zu unternehmen versucht habe.

Fresnel hat gezeigt, dass sich die optischen Eigenschaften, aller doppeltbrechenden Mittel erklären lassen durch eine ungleiche Elasticität des Aethers nach drei rechtwinklichen, in der ganzen Ausdehnung des Mittels festen Axen, die er Axen optischer Elasticität nennt. Die Lage dieser drei Axen in der Krystallform, die relativen Werthe der Elasticität nach den drei Richtungen und die den Krystall desinirenden krystallographischen Data, — das sind die Elemente, die man in Beziehung mit einander zu bringen hat; alles ist, obgleich in verschiedener Weise, abhängig von der Molecularconstitution und dem inneren Gestüge des Krystalls, und man müste entdecken, wie diese verschiedenen Wirkungen einer und derselben Ursache_Functionen von einander sind.

Ehe ich weiter gehe, halte ich es für nützlich, kurz an die Definition der optischen Eigenschaften zu erinnern, die hier bestimmt werden soll.

Seyen a², b², c² die drei den optischen Elasticitätsaxen A, B, C entsprechenden Elasticitätscoëfficienten. Die numerischen Constanten a, b, c sind direct den Geschwindigkeiten proportional, folglich umgekehrt proportional den Brechungsindexen eines gegen die betrachtete Elasticitätsaxe zugleich winkelrecht gerichteten und polarisirten Lichtstrahls.

Seyen a > b > c, dann liegen die beiden optischen Axen in der Ebene der Axen A und C, der größten und kleinsten Elasticität, und beide machen mit der Axe A einen Winkel α , bestimmt durch die Formel:

$$\tan \alpha = \pm \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}}.$$

Die Axen A und C, der größten und kleinsten Elasticität, halbiren also den spitzen und den stumpsen Winkel zwischen den beiden optischen Axen. Die Linie, welche den spitzen Winkel halbirt, nennt man im Speciellen die Mittellinie (ligne bissectrice ou moyenne).

Wenn also α kleiner als 45° ist, so ist die Mittellinie die Axe A der größten optischen Elasticität; ist dagegen α größer als 45°, so ist die Axe C der kleinsten Elasticität die Mittellinie.

Wenn eine der beiden Größen a und e gleich b wird, so wird die Richtung der beiden Elasticitätsaxen, die den gleichen Constanten entsprechen, unbestimmt in der Ebene, die auf der dritten winkelrecht ist; das doppeltbrechende Mittel hat dann nur eine einzige optische Axe, die überdieß mit der der kleinsten oder größten Elasticität zusammenfällt, je nachdem die ihr zukommende numerische Constante größer oder kleiner ist als die gleichen Constanten, die den unbestimmten, auf ihr winkelrechten Axen entsprechen.

Ich habe die Richtung der drei Axen A, B, C, die wirklichen oder relativen Werthe der Coëfficienten a, b, c bestimmt durch die gewöhnlichen Methoden, die sich auf den wohlbekannten Gesetzen der Doppelbrechung und der chromatischen Polarisation gründen. Diese Bestimmung ist für die verschiedenen Krystallsysteme mehr oder weniger verwickelt. Ich will den von mir eingeschlagenen Weg kurz angeben.

In den Krystallen, die auf ein gerades quadratisches Prisma, ein Rhomboëder oder sechsseitiges Prisma zurückführbar sind, ist die Richtung der einzigen Axe im Voraus bekannt. Als unbekannt hat man folglich nur die beiden Hauptindices oder wenigstens die Ordnung ihrer Größe.

Allemal, wo die Brechung messbar war, habe ich die Indices direct bestimmt. Ich schnitt zuvörderst Prismen in der gehörigen Richtung, und um die Streifen fortzuschaffen, welche die Politur stets auf einem Salze zurücklässt, klebte ich auf die brechenden Flächen kleine Stücke entweder von dünnem Parallelglase oder von Gypslamel-Mit sehr weichem Kitt erhielt ich immer eine innige Berührung. Ich operirte überdiess stets mit zwei verschiedenen Prismen und betrachtete die Resultate nicht eher für hinreichend genau, als wenn die berechneten Indices bis auf die zweite Decimale übereinstimmten. sung des Ablenkungs-Minimum benutzte ich das zu diesem Gebrauch sehr geeignete Babin et'sche Goniometer; allein da die Prismen sehr klein und das Licht sehr schwach war, so ersetzte ich im Brennpunkt des Collimators den opaken Faden durch eine leuchtende Spalte; auch visirte ich auf den gelben Theil des Spectrums.

War die Messung der Indices unmöglich, so begnügte ich mich, den Charakter der optischen Axe durch eins der bekannten Compensationsverfahren, die man den HH. Biot und Brewster verdankt, zu bestimmen.

An einer auf der Axe winkelrechten Platte beobachtete ich die Ringe in convergentem polarisirtem Licht und untersuchte, welche Abänderungen sie erlitten bei Einschaltung eines Glimmerblatts, dessen kleinste Elasticitätsaxe zuvor bestimmt worden war und dessen gleichför-

mige Dicke einen Gangunterschied von beinahe einer Halbwelle hervorbrachte.

Die große Breite der Ringe machte dieß Verfahren zuweilen unanwendbar; dann stellte ich in ein Bündel parallelen Lichts eine Gypslamelle, welche die sensible Farbe gab, mit ihren Hauptschnitten genau unter 45° gegen die Polarisationsebene. Nichts ändert sich, wenn man winkelrecht gegen die Bahn der zu dieser Lamelle austretenden Strahlen die wiederum gegen ihre Axe winkelrechte Krystallplatte aufstellt; so wie man sie aber neigt, und dabei die Einfallsebene parallel läßt einer der Hauptschnitte der Gypslamelle, so ändert sich die Farbe dieser letzteren in umgekehrter Weise, je nachdem die optische Axe der Platte die der größten oder der kleinsten Elasticität ist.

Um bei einer der Axe parallelen Platte den Charakter der optischen Axe zu bestimmen, legte ich sie auf eine Quarzplatte von gehöriger Dicke, die selbst wieder ihrer Axe parallel war. Dies System, winkelrecht so in ein paralleles Bündel polarisirten Lichts gebracht, das die Axe des Quarzes 45° mit der Polarisationsebene bildet, entwickelt Farben, sobald die Krystallaxen, die eine der größten, die andere der kleinsten Elasticität, parallel sind, oder sobald die beiden Axen der kleinsten Elasticität winkelrecht sind.

Vor langer Zeit hat Dr. Brewster gezeigt, dass in den auf ein gerades rhombisches Prisma zurücksührbaren Krystallen die Richtungen der drei Axen optischer Elasticität parallel sind der Höhe des Prisma und den beiden Diagonalen seiner Basis. Beobachtet man also die isochromatischen Curven in convergentem polarisirtem Licht, so ist die Lage der Ebene der optischen Axe und die der Mittellinie auf den ersten Blick zu erkennen.

Die vollständige Bestimmung der drei Indices erfordert Operationen, welche an den mehr oder weniger unvollkommnen Krystallen, die mir zu Gebote standen, selten mit Genauigkeit auszuführen sind; ich habe mich also meistens begnügt, den Winkel der optischen Axen und

den optischen Charakter der Mittellinie zu bestimmen, und werde weiterhin das angewandte Verfahren im Einzelnen beschreiben.

Bei den auf ein schiefes rhombisches Prisma zurückführbaren Krystallen ist eine der Axen optischer Elasticität stets parallel der horizontalen Diagonale der Basis; man muß also noch die Richtung der beiden anderen Axen bestimmen. Ich wandte hiezu zwei verschiedene Methoden an.

Diejenige, welche ich die erste nennen werde, bestand darin, dass ich zwei Krystalle mit einer der horizontalen Diagonale der rhombischen Basis parallelen Fläche zusammenklebte, und sie dabei in umgekehrte Stellung brachte. Man erreicht eine genaue Ajustirung, wenn man an den Flächen, die ungeachtet dieser Drehung parallel bleiben müssen, Licht reflectiren läst und sich dabei überzeugt, dass die dieser Diagonale parallelen Flächen zu einer und derselben Zone in den beiden Theilen der künstlich hemitropen Gruppe gehören.

Sind die aneinander liegenden Flächen eben und ist der Kitt weich, so hält es nicht schwer eine fast vollkommene Coïncidenz zu erreichen. Ich wandte als Kitt Canadabalsam an, der an der Luft langsam erhärtet, oder auch eine sehr dicke Lösung von arabischem Gummi. Diese letztere klebt gewisse Krystalle sehr stark zusammen, efflorescirende Salze z. B., die der Canadabalsam schlecht vereinigt.

Aus der hemitropen Gruppe schnitt ich eine Platte mit Parallelflächen, winkelrecht auf der gemeinschaftlichen horizontalen Diagonale der rhombischen Basis, und schliff diese Platten mit Wasser, wenn Balsam angewandt ward, mit Alkohol dagegen, wenn Gummi genommen wurde. Die gehälftete (mi-partie) Platte enthält in ihrer Ebene zwei optische Elasticitätsaxen von jedem Krystall, und es ist klar, dass die homologen Axen der beiden Krystalle einen Winkel mit einander bilden, der doppelt so groß ist als ihre Neigung gegen die künstliche Zwillingsebene.

Ich stellte also die gehälftete Platte in einem fast ähnlichen Apparat, wie Hr. Biot sich zum Studium der Farben von Krystallblättchen bediente¹), winkelrecht gegen ein paralleles Bündel polarisirten Lichts, und untersuchte, welchen Winkel dieselbe in ihrer eigenen Ebene beschrieben hatte, wenn die ursprüngliche Polarisation nicht mehr gestört ward, aufangs in der einen Hälfte der Platte, dann in der anderen.

Diess Versahren scheint ziemlich genau zu seyn, sobald man die Beobachtungen an mehren Platten vervielfältigt. Den Schnitt der Krystalle kann man mittelst des Goniometers prüsen; überdiess ist klar, dass es, wenn die aneinander liegenden Flächen genau zusammensallen, eines bedeutenden Fehlers im Schnitt bedürste, um eine merkliche Unrichtigkeit im Resultat hervorzubringen.

Das andere Versahren, welches ich das sweite nennen will, ist nur anwendbar, wenn die Ebene der optischen Axen winkelrecht ist auf der horizontalen Diagonale der Base. Es ist beinahe dasjenige, welches Hr. Miller zu seinen in den Transactions of the Cambrigde Society, T. V und VII stehenden Untersuchungen angewandt hat.

Von den Krystallflächen suchte ich zwei einander parallele und gegen die Ebene der optischen Axen winkelrechte aus, durch welche man in convergentem polarisirtem Licht wenigstens eins der Ringsysteme sehen konnte. Wenn dergleichen Flächen nicht vorhanden waren, schnitt ich sie künstlich, dabei sorgfältig einige natürliche Flächen schonend, um die Lage der ersteren genau mittelst des Goniometers bestimmen zu können. Ich maß hierauf die scheinbare Lage jeder optischen Axe gegen die Normale dieser künstlichen oder natürlichen Flächen auf folgende Weise:

Ich befestigte die Platte durch etwas weiches Wachs auf dem Wollaston'schen Goniometer dergestalt, dass ihre Ebene winkelrecht war auf demjenigen Arm des Trä-

¹⁾ Précis élément. de Physique, Edict. III, T. II, p. 475 et Pl. VIII Fig. 2.

gers, welcher um seine dem Limbus parallele Axe drehbar ist. Die Einstellung ist genau, wenn ein restectirtes Bild während dieser Drehung unbeweglich bleibt. Nun stelle ich die Ebene der optischen Axen parallel der Ebene des Limbus, beobachte die Ringe, dabei das Centrum derselben mit einem sehr fernen direct gesehenen Gegenstand zur Coïncidenz bringend, drehe darauf die Platte in ihrer eigenen Ebene um 180° und lasse das Centrum der Ringe abermals mit demselben Signale zusammensallen. Der Limbus hat sich zwischen diesen beiden Lagen um das Doppelte des Winkels gedreht, welchen die optische Axe mit der Normale macht. Um auf das Centrum der Ringe zu visiren ist es gut die Polarisationsebene ansangs parallel und dann unter 45° gegen die Ebene der optischen Axen zu stellen.

Ist die scheinbare Neigung der optischen Axen gegen die Normale der Austrittsfläche einmal gemessen, so wird es leicht seyn, die wahre innere Neigung derselben zu berechnen, sobald man nur den zugehörigen Brechungsindex, d. h. den Index eines in der Ebene der optischen Axe liegenden und darin polarisirten Strahls, vorher bestimmt hat.

Hat man die wahre Neigung der optischen Axen gegen die Normale einer oder beider Flächen von bekannter Lage einmal bestimmt, so folgt daraus die Richtung ihrer Mittellinie gegen diese Normalen, und die Lage der Axen optischer Elasticität im Innern des Krystalls ist somit vollständig bestimmt.

Diese zweite Methode erfordert also ziemlich viele Messungen; jede bringt einen Fehler mit sich, und daher scheint mir die erstere, überdiess allgemeinere Methode einer grösseren Genauigkeit fähig.

Bei den zweiaxigen Krystallen habe ich zur Bestimmung des optischen Charakters der Mittellinie immer mit künstlichen Platten operirt, die entweder auf dieser Linie sehr nahe winkelrecht, oder ihr parallel und zugleich gegen die Ebene der optischen Axen winkelrecht oder parallel waren.

Im ersten Fall enthält die Platte in ihrer Ebene die mittlere Elasticitätsaxe B und eine der Axen A oder C. Findet man die größte Elasticität im Sinne von B, so kann die Axe der kleinsten Elasticität nur C seyn. Die Mittellinie fällt also mit der Axe A der größten Elasticität zusammen. Findet man dagegen die Axe der kleinsten Elasticität in Richtung von B, so kann die Axe der größten Elasticität nur A seyn, und die Mittellinie fällt mit der Axe C der kleinsten Elasticität zusammen.

Diese Mittellinie ist auch in der Ebene der beiden andern Plattenarten enthalten; man findet also sogleich den Charakter derselben.

Um bei diesen Platten den Charakter der darin enthaltenen Axen optischer Elasticität zu bestimmen, legte ich sie auf Quarzplatten, die ebenfalls ihrer Axe parallel waren, und brachte sie, in angegebener Weise, in ein paralleles Bündel von polarisirtem Licht. Man findet immer die Dicke, die nöthig ist, um Farben durch Compensation zu entwickeln, wenn man, wie Hr. Biot empfohlen, schwach prismatische Platten anwendet; und die zur optischen Axe des Quarzes parallele Axe der Platte wird immer die der größten optischen Elasticität seyn.

Die eben erwähnten experimentellen Methoden habe ich angewandt auf verschiedenen Gruppen isomorpher Substanzen aus verschiedenen Krystallsystemen; ich werde die Resultate dieser Versuche sogleich angeben und daraus später einige Folgerungen ziehen.

Krystalle mit einer optischen Axe.

Gerades prismatisches System mit quadratischer Basis.

Doppelt-phosphorsaures Kali; doppelt-arsensaures Kali
Doppelt-phosphorsaures Ammoniak; doppelt-arsensaures Ammoniak
BO. R₂ O₅ + 2 H₂ O.

Das doppelt-phosphorsaure Kali war krystallisirt in quadratischen Prismen [001], mit dem auf die Kanten der

Basis aufgesetzten Octaëder [011]'); der Winkel zwischen zwei anliegenden Flächen dieses Octaëders beträgt 122°16'. Die drei übrigen Salze stellen ein sehr verlängertes Octaëder [0xy] vor, deren Flächen, wie die der vorigen, auf den Kanten der Basis des quadratischen Prisma ruhen. Die Krümmung der Flächen dieses Octaëders gab dem Ende der Krystalle eine etwas nadelförmige Gestalt; sie endeten im Octaëder [011] von ungefähr 122°10'.

Alle Krystalle, deren Querdurchmesser 2 bis 3 Millimeter betrug, ließen sich zu mehr oder weniger vollkommnen Prismen schneiden.

	Brechende VVinkel.	Minimum- Ablenkung ordentl. außer- ordentl	Indices ordenti. außer- ordenti.
Doppelt-phosphors. Kali	45° 37′	26° 2′ 23° 58′	1,510 1,472
	39 33	21 29 19 44	1,505 1,465
Doppelt-phosphors. Ammoniak	47 55	27 8 25 48	1,512 1,477
	35 51	21 10 19 19	1,519 1,476
Doppelt-arsens. Kali	39 33	25 48 23 10	1,596 1,538
	3 9 11	25 5 22 42	1,587 1,534
Doppelt-arsens. Ammoniak	50 18	34 0 30 32	1,579 1,525
	38 46	24 19 21 58	1,576 1,523

In diesen vier Salzen, deren Isomorphie Hr. Mitscherlich erwiesen hat, ist also die optische Axe die der größten Elasticität. Die Beobachtung der Ringe führt zu demselben Resultat.

> Kupferkaliumchlorid; Kupferammoniakchlorid. B Cl. Cu Cl + 2 H₂ O.

Diese Chloride erscheinen als Quadrat-Octaëder [111], die seitlichen Ecken abgestumpft durch die Flächen des quadratischen Prisma [001]. Das Doppelsalz des Kalis ist nicht scharf krystallisirt, das des Ammoniaks zeigt au-

¹⁾ Ich werde in dieser Abhandlung durchgehends die im Traité de Cristallographie des Hrn. Miller (Bachelier, 1842) entwickelten krystallographischen Bezeichnungen anwenden.

serdem kleine Octaëderslächen [021], aufgesetzt auf die Kanten des Prismas; zwei anliegende Flächen des Octaëders [111] bilden einen Winkel von 118° 18'.

In beiden Salzen ist die optische Axe die der größten Elasticität; die doppeltbrechende Kraft ist fast gleich. Die Indices habe ich nur beim Ammoniaksalz gemessen.

Brechender	Minimum - Ablenkung.		Indices.	
	ordentlich.	ausserordentl.	ordentlich.	ausserordentl.
39°	28° 15′	27° 20′	1,744	1,724

Die kleine Anzahl der isomorphen Substanzen, die ich aus der sehr wenig ausgedehnten Klasse der geraden quadratischen Prismen bisher gemessen habe, besitzen also bei ähnlicher geometrischer Gestalt analoge optische Eigenschaften.

Rhomboëdrisches oder hexagonales System.

Salpetersaures Natron

Kohlensaurer Kalk
Schwefelsaures Kali?

K O. SO₃.

Der Kalkspath krystallisirt in Rhomboëdern von 105°, das salpetersaure Natron in welchen von 106° 30'; beide besitzen bekanntlich die Axe der größten Elasticität zur optischen Axe und ein sehr starkes, wenig verschiedenes Doppelbrechungs-Vermögen. Das schwefelsaure Kali, dessen prismatische Gestalt sich der des Arragonits nähert '), entfernt sich auch vielleicht nicht viel vom Kalkspath unter dessen hexagonaler Gestalt ²). Ich habe seine optischen Constanten gemessen.

1) J. F. L. Hausmann, Poggendorff's Ann. Bd. LXXXIII, S. 572.

2) Die Isomorphie des hexagonalen schweselsauren Kalis und des rhomboëdrischen kohlensauren Kalks ist bei weitem nicht erwiesen. Indess habe ich vom ersteren einige hexaëdrische Prismen erhalten. (Fig. 5 Tas. IV des vorigen Bandes) deren Kanten zugeschärst waren durch eine Reihe von Flächen b, die unter einander um 49°20', also gegen die Base P um 123°25' neigten (die directe, wegen Unregelmäsisigkeit der Flächen M und P weniger genaue Beobachtung gab 122°57' und

VVinkel der	Minimum - Ablenkung.		Indices.	
Prismen.	ordentlich,	außerordentl.	ordentlich.	außerordentl.
32° 13′ 53 5	16° 42′ 30 33	17° 0′ 31 13	1,493 1,4 9 3	1,501 1,502

Die zu diesen Bestimmungen angewandten Prismen waren aus regelmässigen, aber etwas trüben Krystallen geschnitten.

Beim hexagonalen schwefelsauren Kali ist also die optische Axe die der kleinsten Elasticität, was sich überdiess durch die Beobachtung der Ringe bestätigt.

Hyposulfat von Kalk, von Strontian und von Blei.

BO.
$$S_2O_5+4H_2O$$
.

Unterschwefelsauren Kalk erhielt ich in dicken Krystallen von hexagonaler Gestalt, die ringsum eine Zuschärfung von etwa 120° zeigten. Unterschwefelsaurer Strontian bildet gewöhnlich dünnere Lamellen, mit ähnlichen Zuschärfungen von etwa 119° 54'. Diese Messung ist übrigens unsicher, weil die Seitenflächen schwach gestreift sind.

Zwei Krystallisationen von unterschwefelsaurem Bleioxyd wichen in ihren Formen etwas von einander ab.

Die erstere bildete dünne hexagonale Tafeln, mit paarweise ungleichen Flächen, deren Seitenkanten paarweise ersetzt waren durch eine doppelte Reihe von Flächen, die Winkel von 139° 50' und 120° mit der unteren und oberen Basis machten. Die übrigen Krystalle waren sehr dick und alle unteren und oberen Seitenkanten trugen die-

selben

123° 32') und durch eine zweite Reihe b', welche gegen dieselbe Base um etwa 142º 29' néigten; auch waren die Ecken abgestumpst durch Flächen a, welche mit dieser Base den Winkel 127° 18' machten.

Diese Formen lassen sich leicht aus einander ableiten, weil zunächst b, a, b und dann b', a, M zu einer und derselben Zone gehören.

Wenn die Flächen a eine birhomboëdrische Gestalt bilden, so würde deren Axe 4 von der Axe eines Rhomboëders von 105° 10' seyn.

selben Flächen, in Begleitung anderer, die mit denselben Basen Winkel von 130° 15' und 105° 50' bildeten.

Diese verschiedenen Flächensysteme führen also zu Rhomboëdern oder zu birhomboëdrischen Isosceloëdern, deren Hauptaxen sich zu einander wie die Zahlen 2, 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}$ verhalten.

Es ist unmöglich, bei diesen drei Salzen die Brechungsindices direct zu messen, allein die kreisrunden Ringe lassen sich durch ihre natürlichen Grundslächen leicht beobachten. Beim Kalk- und beim Strontiansalz ist die optische Axe die Axe der größten, beim Bleisalz die der kleinsten Elasticität.

Krystalle mit zwei optischen Axen.

Gerades prismatisches System mit rhombischer Basis.

Schwefelsaures Zinkoxyd Schwefelsaures Zinkoxyd Chromsaure Talkerde BO. RO₃+7H₂O.

Alle diese Salze krystallisiren in geraden rhomboïdalen Prismen von etwa 90° 38' mit einer die scharfe Kante abstumpfenden Fläche von 89° 22', parallel einer leichten Spaltbarkeit; am Scheitel tragen sie nur die Flächen eines Rhombenoctaëders von 127° 22' und 126° 48', aufgesetzt auf die horizontalen Kanten des Prismas, selten Abstumpfungsflächen der stumpfen Kanten dieses Octaëders, die sich unter einem Winkel von etwa 120° treffen.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der rhombischen Basis, die Mittellinie parallel der großen Diagonale dieser Basis. Stellte man also die Flächen des Prisma von 120° und 60°, welche die stumpfen Kanten des Octaëders abstumpfen, vertical, wobei die Ebene der leichten Spaltbarkeit parallel wird der neuen Basis, so würde die Ebene der optischen Axen parallel seyn der großen Diagonale dieser neuen rhombischen Basis und der Höhe des Prismas, die Mittellinie parallel dieser Höhe.

Ich mass den scheinbaren Winkel der optischen Axen, gesehen durch Flächen parallel der leichten Spaltung, so Poggendorst's Annal. Bd. LXXXVI.



wie die nöthigen Indices, um hieraus den wahren inneren Winkel abzuleiten.

Messung der Winkel zwischen den Axen.

	VVinkel der	Minimum-	Entsprechende
	Prismen.	Ablenkung.	Indices
Schwefelsaure Talkerde	55° 22'	30° 0'	1,459
	49 4	25 15	1,454
Schweselsaures Zink	51 6	28 27	1,483
	42 30	28 43	1,486

Messung der Indices.

	Scheinbarer VVinkel.	VVahrer innerer VVinkel.
Schwefelsaure Talkerde	56° 56′	38° 14′
Schwefelsaures Zink	64 18	44 2

Die Mittellinie ist in den Sulfaten und in dem Chromate die Axe der größten Elasticität.

Salpetersaures Kali KO. N₂O₅
Arragonit
VVeissbleierz

BO. C O₂.

Das salpetersaure Kali krystallisirt, nach Hrn. Miller, in geraden rhombischen Prismen von 118° 50', mit tangentiellen Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Kanten und am Scheitel mit mehren, der kleinen Diagonale der Base parallelen Flächen, nebst den Flächen eines auf die Kanten dieser Base aufgesetzten Rhombenoctaëders von 91° 46' und 131° 22'.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der großen Diagonale der Base und der Höhe des Prisma, die Mittellinie parallel dieser Höhe.

Hr. Miller hat auch beim salpetersauren Kali die drei optischen Constanten und den von den Axen eingeschlossenen Winkel bestimmt 1). Er hat gefunden, dass die Constanten a, b, c den Zahlen 1,333, 1,5046 und 1,5052 umgekehrt proportional sind, und dass die Mittellinie die 1) Poss. Ann. Bd. L, S. 376.

Axe der größten Elasticität ist. Dieß Resultat wird auch durch die gewöhnlichen Compensationsmittel bestätigt.

Der Arragonit krystallisirt in geraden rhombischen Prismen von 116° 16′, abgestumpft an den scharfen Kanten durch tangentielle Flächen, und am Scheitel versehen mit mehren der kleinen Diagonale der rhombischen Base parallelen Flächen, nebst den Flächen eines auf den Kanten dieser Basis ruhenden Octaëders von 93° 30′ und 129° 37′. Die Ebene der optischen Axe ist der großen Diagonale der Base und der Höhe des Prismas parallel, die Mittellinie parallel dieser Höhe.

Die drei optischen Constanten des Arragonits sind von Rudberg bestimmt ') und scheinen nach den Exemplaren etwas verschieden zu seyn. Die Mittellinie ist die Axe der größten Elasticität.

Vom Strontianit standen mir keine zur Beobachtung geeignete Exemplare zu Gebote. Ebenso habe ich vom Witherit und vom gerade - prismatischen Baryto - Calcit mehr als zwanzig Krystalle von verschiedenen Handstufen, in sehr schönen Pseudo-Isosceloëdern, zerschneiden lassen, ohne einen einzigen zu finden, der nicht wenigstens sechs verschieden orientirte Stellen (plages orientées) gezeigt hätte, deren Trennungslinien mitten auf die Seiten des Sechsecks ausliefen; jede dieser Stellen bestand wiederum aus tausenden von hemitropen Lamellen, welche die Regelmässigkeit der isochromatischen Curven gänzlich zerstörten. Der Bleispath war krystallisirt in Prismen von 117º 13', abgestumpft an den scharfen Ecken durch tangentielle Flächen, versehen am Scheitel mit zwei der kleinen Diagonale der Base parallelen Flächen, nebst den Flächen eines auf den Kanten dieser Basis ruhenden Octaëders von 92° 19' und 130°.

Die Ebene der optischen Axe ist parallel der kleinen Diagole der rhombischen Basis und der Höhe des Prismas; die Mittellinie parallel dieser Höhe.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. T. XLVIII. p.225. (Diese Ann. Bd. XVII, S. 1.)



Der äußere Winkel der optischen Axen beträgt, nach Brewster, 5° 15'. Die Mittellinie ist die Axe der größten Elasticität.

Kalkspath und Bleispath, welche nicht allein isomorph sind, sondern auch, sowohl in prismatischer ') als in rhomboëdrischer Form '), zusammenzukrystallisiren vermögen, haben also, wie man sieht, ihre optischen Axen in rechtwinklichen Ebenen und eine Mittellinie von gleichem optischen Charakter. Das salpetersaure Kali nähert sich dem Arragonit.

Sulfate von Baryt, Strontian und Blei, Anhydrit? BO. SO₂.

Die Sulfate von Baryt, Strontian und Blei sind entschieden isomorph; und wenn man das durch die Spaltungsflächen bestimmte gerade rhombische Prisma zur Grundform annimmt, ist die Ebene der optischen Axen parallel der Höhe des Prismas und der kleinen Diagonale der Basis, und die Mittellinie parallel dieser kleinen Diagonale.

Die Ringe beobachtete ich an Platten von schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Strontian, die tangentiell gegen die stumpfen Kanten der Prismen von 101° 42' und 104° geschnitten waren. Sehr deutlich sah ich sie auch an einem Krystalle von schwefelsaurem Blei durch die Flächen, welche die Base durch eine Zuschärfung von 135° 16' (a⁴ bei Levy und Dufrénoy) ersetzen, deren Kante parallel ist der großen Diagonale der Base.

Diese, bei Leadhills vorkommenden Krystalle sind klein und gestreift; sie zeigen nur die erwähnten Abstumpfungen und die Flächen des Prisma von 103° 40'. Die Streifen hindern an jeglicher Messung.

¹⁾ Die bleihaltigen Arragonite von Tarnowitz enthalten bis zu 0,0386 kohlensaures Bleioxyd (Pogg Ann. Bd. 47, S. 497.)

²⁾ Der krystallisirte Plumbocalcit, sowie der in Rhomboëdern von 104° 53' vorkommende Kalkspath (Brewster), enthält 0,78 kohlensaures Bleioxyd (Edinburgh Journ. of Scienc. T. VI. p. 79).

An einem dieser Krystalle lies ich parallel der rhombischen Base von 103° 40' Flächen schneiden und überzeugte mich dadurch, das sowohl beim schweselsauren Blei als beim schweselsauren Baryt und Strontian, die Mittellinie die Axe der kleinsten Elasticität ist.

Diese drei isomorphen Sulfate haben also gleichen optischen Charakter.

Die Formen des Anhydrits weichen gemeiniglich von denen der genannten Sulfate ab. Kleine Mengen von schwefelsaurem Kalk können indess mit dem schwefelsauren Baryt und schwefelsaurem Strontian zusammenkrystallisiren und Hr. Hausmann hat Anhydritkrystalle untersucht, die sich sehr den Formen des schwefelsauren Strontians nähern!).

Stellt man die als homolog zu betrachtenden Flächen parallel, so reducirt sich der Anhydrit auf ein gerade rhombisches Prisma von 98° 54′, mit drei Spaltbarkeiten, einer sehr leichten parallel der Base, einer ebenfalls sehr leichten parallel der geraden Abstumpfung der stumpfen Verticalkante, und einer dritten, weniger leichten, parallel der geraden Abstumpfung der scharfen Verticalkante. Dieses Prisma zeigt verschiedene Modificationen, unter welchen man diejenigen unterscheidet, welche die Base ersetzen durch eine Zuschärfung von 105° 8′, deren Kante parallel ist der großen Diagonale dieser Base (a² am schwefelsauren Strontian, Levy und Dufrénoy).

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Höhe des Prismas und der großen Diagonale seiner Base, die Mittellinie parallel dieser großen Diagonale.

Die Werthe der drei optischen Constanten a, b, c sind, nach Miller²), umgekehrt proportional den Zahlen 1,614, 1,571 und 1,576. Der innere Winkel der optischen Axen beträgt 40° 37′; die Mittellinie ist also die Axe der größten Elasticität.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 83, S. 572.

²⁾ lb. Bd. 55, S. 525.

Schwefelsaures Kali. Chromsaures Kali. B O. R O_3 .

Diese zwei Substanzen waren beide in longitudinal gestreiften Prismen krystallisirt, an denen sich leicht der Winkel 73° 30' erkennen ließ; die Enden tragen ebene und spiegelnde Flächen eines Octaëders von etwa 92° 30' und 112° 40', mit geraden Abstumpfungen der Octaëderkanten, die sich, nach Mitscherlich, beim schwefelsauren Kali unter 120° 24', und beim chromsauren unter 120° 41' treffen.

Die Ebeue der optischen Axen ist parallel der rhombischen Base, und die Mittellinie parallel der großen Diagonale dieser Base. Wenn man also die Flächen der Prismen von 120° 24′ und 120° 41′, welche die Octaëderkanten abstumpfen, vertical stellte, würde die Ebene der optischen Axe parallel seyn der Höhe des Prismas und der großen Diagonale der neuen Base, und die Mittellinie parallel dieser großen Diagonale.

Durch eine künstliche, die Kante von 73° 30′ gerade abstumpfende Fläche lassen sich die Ringe leicht beobachten, und man findet dadurch den scheinbaren Winkel der optischen Axen beim schwefelsauren Kali = 100° 52′ und beim chromsauren = 92° 20′.

Die Dispersion der den verschiedenen Farben entsprechenden optischen Axen, die beim Sulfat schwach ist, ist beim Chromat ziemlich stark, und die chromatischen Curven sind nach außen orange, nach innen grünlich.

Ich maass die Brechungsindices eines in der Ebene der optischen Axe liegenden und in derselben polarisirten Strahls.

	VVinkel der	Minimum-	Entsprechende
	Prismen.	Ablenkung.	Indices.
Schwefelsaures Kali Chromsaures Kali	57° 4′ 52 16 40 3	34° 3′ 46 20 32 9	1,494 1,722 1,722

Daraus folgt, dass der innere Winkel der optischen Axen beim schwefelsauren Kali 66° 54' und beim chrom-

sauren 49" 32' beträgt. Diess doppelte Resultat bestätigt sich überdiess durch besondere Folgerungen.

Die Ringe beobachtet man beim schwefelsauren Kali leicht durch die Flächen des Prismas von 73°28' und 112°22'. Im ersten Fall machen die Axen einen scheinbaren Winkel von 45°56' und im zweiten einen von 66°52'.

Diese Data reichen hin, den innern Winkel der optischen Axen zu berechnen, ohne dass man den Refractionsindex zu bestimmen braucht '); mit den vorhergehenden Messungen findet man diesen Winkel = 67° 20', fast identisch mit dem ersten.

Ebenso beobachtet man beim chromsauren Kali die Ringe durch die Flächen des Prismas von 73° 28'. Sie haben, wenigstens anscheinend, das Grün nach außen und das Orange nach innen; allein es ist leicht zu erkennen, daß die Axen sich nach dem Austritt gekreuzt haben, und daß der Winkel, den sie sonach einschließen, gleich 4° 7' gefunden ward. Nun geht aus den vorhin aufgestellten Daten hervor, daß die scheinbaren optischen Axen mit der Normale der Austrittsslächen einen Winkel von 55° 13' bilden müssen; allein diese Normalen machen mit der Mit-

 Sey m der halbe VVinkel zwischen den Normalen des ersten Flächenpaars; M derselbe VVinkel für das zweite Paar; φ der halbe innere VVinkel der optischen Axen; r und R ihre innere Incidenz an beiden Arten von Flächen; i und J die entsprechenden Austrittswinkel; θ und Θ die halben scheinbaren VVinkel der optischen Axen nach ihrem Austritt; l der Refractionsindex,

so ist (Fig. 6 Taf. IV. des vorigen Bandes)

$$m=r+\varphi=i+\theta$$
; $M=R+\varphi=J+\Theta$
 $\sin(m-\theta)=l\sin(m-\varphi)$; $\sin(M-\Theta)=l\sin(M-\varphi)$

woraus

$$\tan\left(\frac{M+m}{2}-\varphi\right)=\tan\left(\frac{M-m}{2}\frac{\tan\left[\frac{1}{2}(M+m)-(\vartheta+\Theta)\right]}{\tan\left[\frac{1}{2}(M-m)+(\vartheta-\Theta)\right]}.$$

Im gegenwärtigen Fall ist:

$$m=33^{\circ}$$
 49'; $M=53^{\circ}$ 17; $\varphi=33^{\circ}$ 26'; $\Theta=22^{\circ}$ 53' $\tan(43^{\circ}33'-\varphi)=\tan(9^{\circ}44')\frac{\tan(15^{\circ}5')}{\tan(15^{\circ}5')}$; $\varphi=33^{\circ}40'$.

tellinie nur einen Winkel von 53° 16', folglich kreuzen sich die scheinbaren Axen unter der doppelten Differenz oder 3° 54', einem Winkel, der dem direct beobachteten ziemlich nahe kommt.

Die Mittellinie der optischen Axen ist beim schwefelsauren Kali die Axe der kleinsten Elasticität, und beim chromsauren die der größten, ein Resulat, welches sich an mehren, in verschiedenen Richtungen geschnittene Flächen bestätigte.

Links- und rechtsweinsaures Natron-Kali Links- und rechtsweinsaures Natron-Ammoniak (NaO+RO). C₆H₈O₁₀+8H₂O.

Diese Salze, welche zu untersuchen mir die Gefälligkeit des Hrn. Pasteur erlaubt hat, boten ein besonderes Interesse dar; denn nicht nur, dass eine vollständige Isomorphie in fast allen Theilen ihrer Form das links- und das rechtsweinsaure Natron-Ammoniak nicht verhindert aus gemeinschaftlicher Lösung gesondert herauszukrystallisiren, reicht diese Tendenz sogar hin, die Rechts- und die Links-Säure von einander zu trennen, ungeachtet ihre Verbindung zuvor mit solcher Energie geschah, dass sich eine merkliche Wärme entwickelte.

Diese vier Salze krystallisiren durchaus auf dieselbe Weise in rhomboïdalen Prismen mit vielen Modificatiouen der Seitenkanten. Von diesen unterscheiden sich am deutlichsten und entwickeltsten die eines ersten rhombischen Prismas von etwa 100° 30′, ferner die eines zweiten rhombischen Prismas von etwa 135°, welches die stumpfen Kautan des ersteren abstumpft, und endlich die des rechtwinklichen Prismas, gebildet aus den Abstumpfungen der stumpfen und scharfen Kanten dieser beiden Prismen.

Das linksweinsaure Natron-Kali hat genau dieselben doppeltbrechenden optischen Eigenschaften wie das rechtsweinsaure. Ich habe mich davon auf folgende Weise versichert.

1. Zwei mit derselben Fläche und in paralleler Lage auf eine selbe Glasplatte geklebte Krystalle zeigen, wenn

sic dann nach irgend einer Richtung zu Prismen zerschnitten werden, durchaus einerlei Refraction.

2. Es ist unmöglich an den isochromatischen Curven, welche zwei gleichdicke Platten zeigen, den geringsten Unterschied aufzufinden; an beiden ist alles identisch, Winkel und Dispersion der optischen Axen. Diese absolute Identität läfst sich indefs durch eine noch entscheidendere Probe erweisen.

Bekanntlich ist die Mittellinie lothrecht auf der rhombischen Basis des Prismas von 100° 30′. Zerschneidet man nun zwei Platten, eine links- und eine rechtsweinsaure, unter Schonung dieser Fläche, und legt sie dann mit den natürlichen Basen, mittelst etwas Canadabalsam vereinigt, auf einander, so gelingt es, nach einigem Probiren, die Krystalle in vollkommenen Parallelismus zu bringen, und man sieht dann durch die complexe Platte ein einziges System von isochromatischen Curven, wie durch eine einfache Platte von gleicher Dicke mit der Summe der partiellen Dicken. Nichts ist geändert, weder in der sonderbaren Gestalt der Ringe, noch in der Anordnung der Farben.

Hr. Herschel fand beim rechtsweinsauren Natron-Kali den Winkel der optischen Axen für die rothen Strahlen = 76° und für die violetten = 56°, ferner den Refractionsindex der rothen Strahlen = 1,4929 und den der mittleren grünen = 1,4985, wenn beide in der Ebene der optischen Axen liegen und in derselben polarisirt sind. Dieselben Angaben gelten also für das linksweinsaure Salz. Schneidet man jedoch, nach diesen Grundsätzen, Platten aus dem Seignettesalz winkelrecht gegen die optische Axe der mittleren Strahlen, so ersieht man leicht, dass die Neigung der Axen etwas größer ist als Hr. Herschel angiebt.

Ich beobachtete die isochromatischen Curven durch mehre, aus beiden Salzen parallel der rhombischen Basis geschnittenen Platten, die zwischen die Hypothenusen zweier rechtwinklichen gleichschenklichen Glasprismen gehörig eingeklebt waren. Durch dieses Verfahren werden die Axen, die zu sehr divergiren als dass man sie direct durch eine Platte mit parallelen Flächen sehen könnte, beim Austritt convergenter, und so habe ich mich überzeugt, dass in beiden Salzen die Ebene der optischen Axe parallel ist der kleinen Diagonale der rhombischen Base.

Die Mittellinie ist die Axe der größten Elasticität 1).

Links- und rechts Natron-Ammoniak einerseits, und links- und rechtsweinsaures Natron-Kali andererseits haben also vollkommen idente optische Eigenschaften; davon habe ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt. Dagegen weichen die Ammoniaksalze merklich von den Kalisalzen ab.

Beim links- und rechtsweinsauren Natron-Ammoniak ist die Mittellinie zwar noch parallel der Höhe des rhombischen Prismas von 100° 30′, allein die Ebene der optischen Axen ist parallel der großen Diagonale der rhombischen Basis, folglich lothrecht auf der Diagonal-Ebene, worin die optischen Axen des Kalisalzes liegen würden. Die optischen Axen der verschiedenen Farben zeigen eine wenigstens gleiche Dispersion wie sie Hr. Herschel beob-

 Da diess letztere Resultat der Angabe des Dr. Brewster, die von andern Physikern bestätigt au seyn scheint, widerspricht, so will ich die von mir zur Bestätigung desselben angewandten Mittel auseinandersetzen.

Aus großen, ganz reinen Seignettesalz-Krystallen, deren Form ich zuvor bestimmt hatte, wurden drei große und dicke Platten geschnitten, die eine parallel der rhombischen Basis, die beiden anderen parallel den sehr entwickelten Flächen des rechtwinklichen Prismas; alle diese Platten waren seitlich durch die natürlichen Flächen begränzt, so daß über die zu bestimmenden Richtungen kein Verschen obwalten konnte.

An der ersten bestimmte ich die Lage (trace) der Ebene der optischen Axen, indem ich die Ringe durch rechtwinkliche Glasprismen beobachtete; dann ermittelte ich, dass diese Platte, auf einen parallelen Quarz gelegt, Farben im polarisirten Licht entwickelt, sobald die Ebene der optischen Axen winkelrecht ist auf der Axe des Quarzes. Die beiden anderen, der Mittellinie parallelen Platten entwickeln bei derselben Methode Farben, wenn die Mittellinie parallel ist der Axe der Quarzeplatte.

achtet hat; die Winkeldivergenz ist im Allgemeinen weniger bedeutend wie bei den vorhergehenden Salzen, und die isochromatischen Curven lassen sich durch eine auf der Mittellinie lothrechte Platte leicht beobachten.

Ich bestimmte den mittleren Index eines in der Ebene der optischen Axen liegenden und polarisirten Strahls und den scheinbaren Winkel dieser Axen entsprechend dem ziemlich homogenen Roth, welches ein Glas von dieser Farbe durchläßt, und dem Violett, welches eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kupfer-Ammoniak liefert; diese letzteren Beobachtungen sind übrigens keiner großen Genauigkeit fähig.

Bestimmung des mittleren Brechungsindex.

	VVinkel der Prismen.	Minimum- Ablenkung.	Index.	
Linksweinsaures Salz	48° 14′	27° 22′	1,490	
Rechtsweinsaures Salz	39 5		1,495	

Bestimmung des Winkels def optischen Axen.

•	scheinbar.	wirklich.
Rothe Strahlen	100°	62°
Violette Strahlen	70	46

Die Mittellinie ist die Axe der größten Elasticität.

Schiefes prismatisches System.

Rechtsweinsäure und Linksweinsäure C4 H4 O5. H2 O.

Diese beiden Säuren besitzen die von Hrn. Pasteur beschriebenen Formen 1), deren Flächen ich auch durch die von ihm gebrauchten Buchstaben bezeichnen will.

Die optischen doppeltbrechenden Eigenschaften derselben sind durchaus identisch, denn man kann zwei Spaltungsstächen in paralleler Lage auf eine selbe Glasplatte kleben und die brechenden Winkel in irgend einer Rich-

¹⁾ Ann, de chim. et de phys. Ser. III. T. XXVIII, p. 56.

tung schneiden, so ist doch die Doppelbrechung in beiden Krystallen durchaus dieselbe.

Die horizontale Diagonale der Basis ist parallel der Mittellinie des stumpfen Winkels der optischen Axen, und die Ebene dieser letzten macht einen Winkel von 20°27' mit der Normale der Fläche M; daraus folgt, dass die Ringe schwer durch die natürlichen Flächen zu sehen sind, und dass es vor allem an genauen Mitteln zur Messung der gegenseitigen Neigung der optischen Axen fehlt.

Man kann die Ringe wahrnehmen, wenn man eine Platte, deren parallele Flächen künstlich in winkelrechter Richtung gegen die horizontale Diagonale der rhombischen Base geschnitten sind, zwischen zwei zweckmäsig gerichtete gleichseitige Glasprismen klebt. Dadurch fand ich den stumpsen Winkel der optischen Axen etwa = 120"; allein es ist einleuchtend, dass dies Versahren keine große Genauigkeit zuläst.

Die Richtung der Mittellinie habe ich nach der ersten Methode bestimmt, indem ich künstlich eine gehälftete gegen die Normale der Spaltung hemitrope Platte zusammensetzte, und diess Beobachtungsmittel ist hier um so genauer, als das Brechungsvermögen bedeutender ist. Zehn übereinstimmende Beobachtungen lieferten mir den oben angeführten und in der Fig. 7 Taf. IV angegebenen Winkel. Die Mittellinie ist die Axe der größten Elasticität.

Rechts- und linksweinsaures Ammoniak C₄H₄O₅. N₂H₈O.

Beide Salze zeigen die von Hrn. Pasteur beschriebene Form 1), deren Flächen ich auch durch die von ihm gebrauchten Buchstaben bezeichnen werde.

Die optischen Eigenschaften sind durchaus identisch; davon kann man sich überzeugen, wenn man zwei Krystalle mit ihren Spaltungsflächen oder mit ihren gemeiniglich recht sauberen Flächen M auf eine Glasplatte klebt. Haben die beiden Krystalle eine parallele Lage, so be-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXVIII. p. 56.

sitzen die Prismen, die man irgend wie daraus schneidet, genau dieselbe Refraction. Man kann die Identität noch durch eine empfindlichere Probe erweisen. Eine der optischen Axen ist, wie man weiterhin ersehen wird, fast winkelrecht auf der leichten Spaltbarkeit. Spaltet man also vom rechtsweinsauren und vom linksweinsauren Salz eine Platte ab und klebt sie in paralleler Richtung zusammen, so fallen die Ringe vollständig zusammen und diess System wirkt wie eine einzige Platte von der Dicke der Sunme der partiellen Dicken.

Die Ebene der optischen Axen ist winkelrecht auf der horizontalen Diagonale der rhombischen Basis. Die Richtung der Mittellinie habe ich durch die zweite Methode bestimmt.

Bestimmung der Brechungsindices.

	Brechende VVinkel,	Minimum- Ablenkung.	Indices.	
Rechtsweinsaures Salz	39° 27′.	22° 51	1,534 ¹)	
Linksweinsaures Salz	40 1	23 16	1,533	

Um die Lage der Mittellinie zu bestimmen, schnitt ich eine Platte, deren beide Flächen parallel waren der horizontalen Diagonale der rhombischen Basis und deren Normale einen Winkel von 18° 22' mit der Normale von P und einen Winkel von 79° 40' mit der Normale von M machte, da die letzten einen Winkel von 88° 2' einschliefsen. Durch diese Platte konnte ich die beiden Ringsysteme wahrnehmen, und so fand ich die scheinbaren Winkel, welche die erste und zweite optische Axe mit der Normale bilden, respective gleich 27° 3' und 32° 32', entsprechend

¹⁾ Hr. Miller hat für dasselbe Salz einen andern Index gefunden (Tr. of the Cambrigde Soc. T. V). Er maß die Minimum-Ablenkung durch die Flächen M und b, deren VVinkel er zu 39° 53' angiebt, und fand sie = 25° 17'. Ich operirte mit denselben Flächen schwach polirt, fand deren VVinkel zu 39° 27', die ordentliche Ablenkung = 22° 51' und die außerordentliche = 25° 1'. Hr. Miller scheint also aus Versehen den einen für den andern Strahl genommen zu haben.

den äußeren Winkeln 17° 22' und 20° 40'. Der innere Winkel dieser Axen ist also 38° 2'. Daraus folgt, daß die Mittellinie um 16° 43' gegen die Normale der Fläche P und um 71° 19' gegen die von M neigt (Fig. 8 Taf. IV. des vorigen Bandes).

Diese Figur stellt einen idealen Durchschnitt des Krystalls, parallel der Ebene der optischen Axen dar; sie zeigt die Richtung der Normalen der Flächen, die der optischen Axen und ihrer Mittellinie.

Diess Resultat lässt sich übrigens prüsen, da jede der optischen Axen gegen die Mittellinie um 19° 1' neigt, und die erstere mit der Normale von P einen inneren Winkel von 2° 18' und einen äusseren von 3° 31' bildet.

Klebt man also zwei zu P parallel abgespaltete Lamellen parallel unter sich, aber verkehrt liegend, auf eine Glasplatte, so sieht man die einer jeden zugehörigen Ringe und man findet die entsprechenden optischen Axen in der Luft unter dem Winkel 6° 59' neigend, fast einem doppelt so großen wie vorhin.

Die Mittellinie ist die Axe der kleinsten Elasticität.

Neutrales phosphorsaures und neutrales arsensaures Natron. Na O. J₂ O₅ + 24 H₂ O.

Diese Salze, deren Form von Hrn. Mitscherlich beschrieben ist '), haben ihre optischen Axen in einer auf der horizontalen Diagonale der rhombischen Basis lothrechten Ebene und scheinen in den optischen Eigenschaften vollkommen identisch zu seyn.

Wegen ihrer leichten Efflorescenz hält es schwer, die Richtung der optischen Axen und die Brechungsindices genau zu bestimmen; klebt man aber zwei Krystalle, einen phosphorsauren und einen arsensauren, Basis an Basis, in paralleler Lage zusammen, so kann man erweisen, dass die Brechung und die Richtung der optischen Elasticitätsaxen bei beiden nicht merklich verschieden ist.

Ich klebte auch zwei phosphorsaure und zwei arsen-1) Ann. de chim et de phys. Ser. II. T. XIX. p. 419. saure Krystalle mit ihren Basen in hemitroper Stellung an einander und fand so die Neigung der Mittellinie gegen die Normale dieser Base P zu 64°35' und gegen die Normale von d zu 118°7', indem die Normalen von P und d den Winkel 53°32' mit einander bilden.

Diess Resultat weicht wenig von dem des Hrn. Miller ab; übrigens macht die Schwäche des Brechungsvermögens alle experimentellen Verfahren wenig empfindlich.

Doppelsulfate von Kali oder Ammoniak mit Sulfaten der Magnesiareihe BO. SO₃+MgO. SO₃+6H₂O.

Diese zahlreiche Familie von isomorphen Salzen ist merkwürdig durch die fast vollständige Aehnlichkeit ihrer Krystallformen. Ich nahm als Typus das schwefelsaure Mangan-Kali, das mir die meisten Flächen dargeboten hat.

Die Fig. 9 Taf. IV. stellt vor eine orthogonale Projection der Hälfte der Flächen auf eine auf der horizontalen Diagonale lothrechte Ebene. Die Symbole der Flächen sind respective:

$$P(001)$$
, $H(100)$, $G(010)$, $M(110)$, $g'(120)$, $g(130)$ $O(\overline{101})$, $K(101)$, $T(201)$, $E(011)$, $b(\overline{111})$, $a(111)$ $c(311)$.

Bei allen Salzen dieser Familie ist die Ebene der optischen Axen winkelrecht zur horizontalen Diagonalen der Base, und die Elasticitätsaxen sind beinahe ebenso gerichtet, indem ihre Mittellinie stets innerhalb des stumpfen Winkels der Normalen der Flächen H und P und der ersteren ziemlich nahe liegt. Die Richtung derselben habe ich nach der ersten oder nach der zweiten, zuweilen nach beiden Methoden bestimmt; allein da die öftere Beschreibung der nämlichen Operationen häufige Wiederholungen einschlösse, so will ich ein für alle Mal die Winkel mit Buchstaben bezeichnen und dann für jeden einzelnen Versuch den Zahlenwerth dieser Buchstaben angeben.

Erstes Verfahren. — Die Krystalle immer mit ihrer Base P zusammengeklebt.

 α sey der stumpfe Winkel zwischen den Normalen der Flächen H und P. — ϑ der Winkel der Mittellinie mit der zweiten dieser Normalen. — 2φ die gegenseitige Neigung der zu beiden Krystallen gehörigen Mittellinien.

$$\vartheta = 90^{\circ} + \varphi$$
.

Zweites Verfahren. — Die künstliche, der horizontalen Diagonale der rhombischen Base parallele Platte immer so geschnitten, das ihre, der Mittellinie nahe Normale in den stumpfen Winkel α falle, wenn die Fig. 10 Taf. IV. einen idealen Durchschnitt des Krystalls senkrecht gegen dieselbe Diagonale der Base vorstellt.

 λ sey der Winkel zwischen der Normale der künstlichen Platte und der Normale der Fläche P. — J und i seyen die Winkel zwischen der Normale der Platte und den optischen Axen, die erstere so gerichtet, daß sie sich von der Normalen der Fläche P entfernt, die zweite so, daß sie sich ihr nähert. — R, r die entsprechenden inneren Winkel; — 2ω der innere Winkel der optischen Axen; — β der Winkel ihrer Mittellinie mit der Normale der Platte; — m der Brechungsindex eines in der Ebene der optischen Axen liegenden und polarisirten Strahles

$$\sin R = \frac{1}{m} \sin J, \ \sin r = \frac{1}{m} \sin i, \ \omega = \frac{R+r}{2},$$

$$\beta = \omega - r = \frac{R-r}{2}, \ \vartheta = \lambda - \beta = \lambda - \frac{R-r}{2}.$$

Bestimmung der Indices m.

Schwefelsaures Doppelsalz.	VVinkel der Prismen.	Minimum- Ablenkung.	Index.
von Kali und Mangan	54° 10′	30° 42′	1,487
	50 29	28 11	1,487
von Kali und Nickel	44 45	34 37	1,492
	42 49	23 1	1,489
von Kali und Kobalt	38 32	19 16	1.469
	35 6	17 12	1,462
von Ammoniak und Talkerde	58 56	34 9	1,483
	39 17	20 31	1,476
von Ammoniak und Nickel	50 I	28 31	1,498
	46 9	25 51	1,500
von Ammoniak und Kobalt	54 35	31 37	1,491
	48 55	27 30	1,494
von Ammoniak und Zink	60 19	36 39	1,491
Vou Illinoville God Line	49 47	27 57	1,491

Restimmung	des	Winkels	ø.
------------	-----	---------	----

2φ. 	λ.	J.	i.	R.	r.	2ω.	β.	-06≡	θ=1-
100406					alz von				•
10-42	90°94				salz von			99° 21′ -1	100°25
15° 4′	97° 50′							er. 97° 32′	96°56′
15°12′					salz von 19° 10'			ilt. 97° 36'	96°45′
		Schwefe	elsaures	Doppel	salz von	Kali u	nd Eise	D.	
1		- 1	1	1	i	1 1		980 514	(Miller)

Schwefelsaures Doppelsalz von Ammoniak und Talkerde. 18° 2'|92° 11'| 28° 47'| 51° 49' | 18° 59' | 32° 5' | 51° 4' |-6° 33' | 99° 1' | 98° 41'

Das schweselsaure Kali-Kobaltoxyd zeigt einen merkwürdigen Dichroismus. Eine auf der Mittellinie lothrechte Platte, mit einem Nicol'schen Prisma betrachtet, erscheint in weingelber (couleur de vin paille) oder violettrother Farbe, je nach dem die Polarisationsebene parallel oder winkelrecht zur Ebene der optischen Axen ist. Eine dieser Ebene parallele Platte erscheint gleichfalls violettroth oder rosensarben mit einem Stich ins Orange, je nach dem die Polarisationsebene successive parallel oder winkelrecht zur Mittellinie ist.

Das schwefelsaure Ammoniak-Kobaltoxyd ist sehr schwach dichroitisch, die beiden Nickelsalze sind es noch schwächer.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

In allen diesen Salzen ist die Mittellinie die Axe der kleinsten optischen Elasticität.

Aus obigen Versuchen ergeben sich drei Ordnungen von Thatsachen.

Zuvörderst erblickt man in vielen Gruppen der geometrisch und chemisch isomorphen Substanzen eine Aehnlichkeit in optischen Eigenschaften, die ganz der Aehnlichkeit ihrer Krystallformen vergleichbar ist. Die Isomorphie ihrerseits duldet in den geometrischen Elementen Abweichungen von fast gleicher Ordnung, und die Uebereinstimmung ist so, wie man von einem specifischen Unterschied der Natur mit einer fast vollständigen Identität der. Structur erwarten mußte.

So verhalten sich z. B. die Bicarbonate und Biphosphate von Kali und Ammoniak; die Doppelchloride von Kupfer und Kalium, von Kupfer und Ammonium; die Sulfate von Zink und Talkerde, das Chromat von Talkerde, die Sulfate von Baryt, Strontian und Blei, das neutrale Phosphat und Arseniat von Natron, und die zahlreiche Gruppe der Doppelsalze, gebildet aus der Verbindung der Sulfate von Kali oder Ammoniak mit fast allen Oxyden der Magnesiafamilie.

Die Fast-Einerleiheit der optischen Eigenschaften ist besonders merkwürdig bei diesen letzteren, auf ein symmetrisch schiefes Prisma zurückführbaren Salze. Nicht allein nämlich, dass die Werthe der drei Haupt-Elasticitäten fast dasselbe Verhältnis bewahren, haben auch die homologen Elasticitätsaxen fast dieselbe Richtung in dem Krystalf und dennoch ist diese Richtung hier nicht eine gezwungene Folge der geometrischen Symmetrie.

Die Ausnahmen lassen nicht lange auf sich warten; man findet sie schon bei den links- und rechtsweinsauren Salzen. Diese Salze sind geometrisch unvollkommen isomorph, weil sie eine unüberdeckbare Hemiëdrie zeigen; sie sind es nicht mehr chemisch, weil eine gleiche Elementarzusammensetzung sie nicht hindert, sich unter Wärme-Entbindung, in bestimmter Proportion zu vereinigen, zur

Bildung einer für jedes an specieller Gestalt, an Zusammensetzung und besonderen chemischen Eigenschaften verschiedenen Verbindung; aber dennoch zeigen diese nicht-isomorphen links - und rechtsweinsauren Salze eine vollständige absolute Identität in den doppeltbrechenden Eigenschaften.

Endlich findet man eine dritte Klasse von Verbindungen, die, obwohl durch vollkommene Aehnlichkeit ihrer Gestalten geometrisch isomorph, durch Elementarzusammensetzung, chemische Verwandtschaft und die Fähigkeit des Zusammenkrystallisirens auch chemisch isomorph, dennoch ganz entgegengesetzte optische Eigenschaften besitzen.

So hat man gesehen, dass in den Hyposulfaten von Kalk, Strontian und Blei die einzige Axe doppelter Strahlenbrechung bald die Richtung der größten, bald die der kleinsten optischen Elasticität wird, dass in dem chromsauren und schwefelsauren Kali die mittlere Elasticitätsaxe gleiche Lage hat, die Axe der kleinsten und die der größten Elasticität aber ihre Richtungen gegenseitig vertauschen, endlich dass im Arragonit und Bleispath derselbe Tausch zwischen den Axen der kleinsten und der mittleren Elasticität stattfinde, während die Axe der größten Elasticität ihre Richtung unverändert behält.

Das weinsaure Natron-Kali und das weinsaure Natron-Ammoniak zeigen dieselben Verschiedenheiten noch auffallender durch eine sehr eigenthümliche Dispersion der den verschiedenen Farben zukommenden optischen Axen. Alle merkwürdigen Eigenschaften, die Hr. Herschel für das Kali-Seignettesalz angegeben hat, finden sich bei dem Salze wieder, welches man Ammoniak-Seignettesalz nennen könnte. Fast dieselbe Auseinanderweichung der optischen Axen, eine fast gleiche Dispersion der Axen für verschiedene Farben, dieselbe Entstaltung der isochromatischen Curven; Alles ist bei beiden ähnlich, aber die Axen öffnen sich in zwei diametralen rechtwinklichen Ebenen.

Es ist also wohl erwiesen, dass die Elasticität des ätherischen Mediums sich in gewissen isomorphen Substanzen

Digitized by Google

mit einer vollständigen Umkehrung der relativen Größe in derselben Richtung vorfindet. Da nun diese Elasticität, unter der Herrschaft der von dem molecularen Netze ausfließenden Kräfte, in den Krystallen ungleiche Werthe nach verschiedenen Richtungen annimmt, so müssen die Resultanten, welche sie nach diesen Richtungen ausüben, dieselbe Umkehrung in Größe darbieten, ohne daß übrigens die Gestalt irgend eine wesentliche Aenderung in ihren Winkeln oder in der Anordnung ihrer Flächen erleidet.

Wenn diese Art von Beweglichkeit der optischen Eigenschaften in derselben geometrischen Hülle anderer Beweise bedürfte, so würde man sie ohne Zweisel in den sonderbaren Erscheinungen finden, welche die krystallinischen Verbindungen der mit diesen entgegengesetzten optischen Eigenschaften begabten isomorphen Substanzen darbieten.

Krystalle aus Hyposulfaten von Strontian und Bleioxyd.

Unterschwefelsauren Strontian, dessen optische Axe die der größten Elasticität ist, ließ ich in verschiedenem und stufenweis verstärktem Verhältniß zusammenkrystallisiren mit unterschwefelsaurem Bleioxyd, dessen optische Axe die der kleinsten Elasticität ist, oder vielmehr: ich verband unterschwefelsauren Strontian, in dem der ordentliche Strahl stets mehr gebrochen wird als der außerordentliche, mit unterschwefelsaurem Bleioxyd, worin das Umgekehrte stattfindet.

Die Farbenringe, welche die gemischten Krystalle im convergenten polarisirten Lichte zeigen, vergrößern sich anfangs, weil die doppeltbrechende Kraft durch die Combination entgegengesetzter optischer Eigenschaften geschwächt wird; und darauf ziehen sie sich zusammen, sobald diese Kraft mit entgegengesetztem Zeichen wieder erscheint, so daß es nicht schwer hält, in der Reihe der Salze von beiden Basen Krystalle anzutreffen, deren doppeltbrechende Kraft fast gleichen absoluten Werth besitzt, während ihre

optische Axe bald die der größten, bald die der kleinsten Elasticität ist, oder worin in Folge des der ordentliche und der außerordentliche Strahl ihre Richtung gegenseitig vertauschen.

Weil aber der Uebergang eines optischen Charakters in den entgegengesetzten allmälig und stetig zu geschehen scheint, müßte man Gemenge finden, in denen die Doppelbrechung vernichtet wäre, oder vielmehr, die sich für ein Ende des Spectrums wie unterschwefelsaures Bleioxyd verhielten, indem sie den ordentlichen Strahl weniger brächen als den außerordentlichen, während sie für das andere Ende wie unterschwefelsaurer Strontian wirkten, den ordentlichen Strahl stärker brächen als den außerordentlichen, und endlich für den mittleren Theil des Spectrums keine Doppelbrechung besäßen, also den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl ungetrennt ließen.

Wirklich habe ich nach einigem Probiren Krystalle erhalten, die unter Amici's polarisirendem Mikroskop ein violettes Feld mit einem schwarzen Kreuze zeigen. Die Ringe sind durch fast vollständige Vernichtung der doppeltbrechenden Kraft so ausgebreitet, dass das Mikroskop nur noch den zweiten dunklen Ring umfast. Allein da das Feld des ersten hellen Ringes eine gleichförmig violette Farbe zeigt, statt eines Weises erster Ordnung, selbst wenn man weises Licht gebraucht, so müssen alle Elemente dieses Lichtes, außer dem Violetten, im Zerleger ausgelöscht seyn. Sie haben also ihre ursprüngliche Polarisation behalten, und folglich keine Doppelbrechung erlitten.

Andere Krystalle zeigten, statt der violetten, eine blaue Farbe; als das Verhältnis des Strontiansalzes und Bleisalzes ein anderes war, so entzog sich ein anderer Theil des Sonnenspectrums der Doppelbrechung.

Interessant wäre es zu untersuchen, ob, bei dieser Umwandlung der optischen Eigenschaften, die Dispersion der Farben beim ordentlichen und außerordentlichen Strahl eine Umkehrung in der Richtung oder Größe erlitte; allein da diese Versuche reine und große Krystalle erfordern, so mußte ich sie auf eine andere Zeit verschieben.

Krystalle aus Kali- und Ammoniak-Seignettesalz.

Schwefelsaures und chromsaures Kali verbinden sich auch zu sehr niedlichen Krystallen, die aber zu klein sind, um daran die optischen Eigenschaften leicht studiren zu können. Dagegen ist diess leicht bei Krystallen bestehend aus Ammoniak-Seignettesalz, dessen optische Axen in einer gewissen diametralen Ebene geöffnet und dispergirt sind, und gesteigerten Antheilen von Kali-Seignettesalz¹), dessen optische Axen in einer darauf rechtwinklichen diametralen Ebene geöffnet und zerstreut sind. Die biaxiale Doppelbrechung und die starke Dispersion der optischen Axen für verschiedene Farben geben hier den Phänomenen ganz eigentbümliche Charaktere.

Der Winkel zwischen den optischen Axen, der beim Kalisalz ursprünglich 76° beträgt, vermindert sich gleichzeitig so wie die rothen Axen, die anfangs weiter aus einander standen als die violetten, sich einander nähern, weil sie rascher zusammengehen, so dass sie endlich sich

 Die complexen Krystalle sind im Allgemeinen weniger voluminöse als die einfachen und man muß die Flüssigkeit stark ammoniakalisch halten, um die Fällung von saurem weinsaurem Kali zu verhüten.

Einer der vollständigsten von den gemischten Krystallen, in denen die Bestandtheile nahe in atomistischem Verhältnisse vorhanden seyn mußte, hatte die Form Fig. 11 Taf. IV. und die Normalen der Flächen bildeten folgende VVinkel

```
P: h = P: N = P: M = P: g = \text{etc.} = 90

h: g = 90^{\circ}: g: M = 50^{\circ} 19'; g: N = 67^{\circ} 28'

P: e' = 12^{\circ} 20'; P: e'' = 23^{\circ} 37'; P: e''' = 41^{\circ} 10'

P: m' = 12^{\circ} 44'; P: m'' = 34^{\circ} 10'; P: a = 14^{\circ} 46.
```

Man findet auch zwei andere verticale Prismen, wo die Normalen der Flächen μ und ν gegen die Normale von g respective unter 16°50' und 31°10' neigen; m', n und h liegen in Einer Zone, ebenso m', e'', m'₁.

Die symbolischen Bezeichnungen aller dieser Flächen sind h (100), g (010), P (001), μ (410), r (210), M(110), N(120) e' (102), e'' (101), e''' (201), m' (111), m'' (331), a (012), n (121) A:B:H=1,205:1:0,527.

vereinigen. In diesem Moment verschwindet die Dispersion der optischen Axen für die verschiedenen Farben und mit ihr die sonderbaren Anomalien in Form und Färbung, die Hr. Herschel bei den isochromatischen Curven beschrieben hat.

Darauf trennen sich die violetten und rothen optischen Axen wieder; allein die letzteren, da sie stets schneller gehen als die übrigen, liegen weniger aus einander. Die Dispersion ist die umgekehrte von der ursprünglichen, obwohl noch stark genug, um die Ringe beträchtlich zu entstalten, die dann das Roth inwendig und das Violett auswendig haben. Es tritt ein Moment ein, wo die rothen Axen sich wieder vereinigen. Der Krystall hat dann nur eine einzige Axe für die rothen Strahlen und für die übrigen Farben zwei Axen, die bis zum Violett immer mehr divergiren; die letzteren sind überdiefs um wenigstens 12° in ihrer ursprünglichen Ebene auseinander.

Von diesem Moment an gehen ihrerseits die rothen optischen Axen in einer auf der ersten winkelrechten diagonalen Ebene aus einander, während die violetten fortfahren sich zusammenzuziehen. Der complexe Krystall hält dann Ammoniaksalz durch die Lage der rothen optischen Axen, Kalisalz durch die Lage der violetten optischen Axen und hat für die intermediären Farben nur eine einzige optische Axe. Endlich, indem die optischen Axen bei zunehmendem Einfluss des Ammoniaksalzes stets denselben Gang bewahren, gehen die violetten Axen hinter den rothen in der auf ihrer ursprünglichen rechtwinklich liegenden Ebene und zuletzt machen sie in dieser Ebene einen Winkel von 46 bis 48°, während die rothen einen von etwa 60° Der optische Charakter des Kalisalzes ist nach und nach verschwunden, um dem des Ammoniaksalzes Platz zu machen.

Diese allmälige Umwandlung, welche die Dispersion der optischen Axen für die verschiedenen Farben in den gemischten Salzen erleidet, geschieht nicht ohne sehr wunderliche Farbenvertheilungen in den isochromatischen Curven und unter solchen Entstaltungen derselben, dass es unmöglich ist, ihre gewöhnlichen Umrisse darin zu erkennen; Die scheinbare Confusion erreicht beinahe ihr Maximum wenn die rothen und violetten Axen, jede unter sich, in zwei auf einander rechtwinklichen Ebenen einen Winkel von 6 bis 7° bilden. Indess kommt Alles wieder in Ordnung und die Ringe nehmen ihre gewöhnliche Regelmäfsigkeit wieder an, sobald man homogenes Licht anwendet, dasjenige z. B., welches ein rothes Glas, ein dunkelgrünes Glas oder eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kupfer-Ammoniak liefert.

Die Entstaltung der isochromatischen Curven ist überdiess, beim Drehen des Zerlegers, begleitet von gewissen merkwürdigen Farbenveränderungen in der centralen Gegend der Ringe.

Dreht man den Zerleger z. B. von links nach rechts, so sieht man im Felde desselben successive rothe, gelbe, grüne, blaue und violette Farben auftreten und fast wie die Farben des Spectrums auf einander folgen. Diese Erscheinungen haben viele Aehnlichkeit mit denen der Circularpolarisation; man sieht indefs, dass auch diese Vorgänge, wenigstens zum großen Theil, eine Folge sind der Dispersion der optischen Axen für die verschiedenen Farben in verschiedenen Ebenen.

Betrachtet man nämlich einen Faden weißen Lichts, der den Krystall, sey es als ordentlicher oder als außerordentlicher Strahl, durchdringt unter einer gewissen Neigung, so wird jede der Elementarfarben, aus denen er
besteht, beim Austritt in einer anderen Ebene polarisirt seyn.

Nach der von Hrn. Biot gegebenen und von der Fresnel'schen Theorie bestätigten Regel halbirt diese Polarisationsebene den Winkel zwischen den Ebenen, welche durch denselben Strahl und durch jede der beiden optischen Axen geht. Nun haben die letzteren hier für die verschiedenen Farben verschiedene Richtung; sobald man also den Zerleger dreht, gestattet man verschiedenen Farben von dem in jedem Punkte ausfahrenden Licht den Durchgang oder nicht, je nach der Orientation; und diese Erscheinungen haben nothwendig Aehnlichkeit mit denen beim Quarz, weil die Elementarfarben eines weißen Strahls, die zuvor sämmtlich in einer solchen Ebene polarisirt waren, beim Austritt jede nach einer besonderen Ebene polarisirt sind.

Wenn dessungeachtet die zuletzt erwähnten Farbenerscheinungen bei den weinsauren Salzen alleinig von der Dispersion der optischen Axen herrührten, so müssten sie verschwinden, sobald man die Platte lothrecht durch ein vollkommen paralleles Lichtbündel erleuchtete und dieses polarisirt wäre in irgend einer der rechtwinklichen diametralen Ebenen, in denen die optischen Axen liegen. dann das einfallende Licht, sey es als ordentlicher oder ausserordentlicher Strahl, gänzlich durchgehen, und seinen Weg parallel der gemeinschaftlichen Mittellinie aller dieser Axen fortsetzen müsste, so könnte seine Polarisationsebene nicht modificirt werden durch die Krystallplatte. Allein diess geschieht stets unvollständig. Es fragt sich also, ob nicht die Entwicklung veränderlicher Farben, die beim Drehen des Zerlegers selbst in diesem Falle auftritt, herrühre von Unregelmäßigkeiten der Krystallisation, die durch die ungemeine Schwächung der doppeltbrechenden Kraft in Richtung der Mittellinie merklich geworden sind und Analogie haben mit den bei einaxigen Krystallen, z. B. dem Beryll, längst bekannten Erscheinungen; - oder von dem, auch wegen Schwächung der Doppelbrechung, wieder auftretenden molecularen Drehvermögen, welches diesen weinsauren Salzen eigen ist? das lässt sich nur durch sorgfältige Versuche an voluminösen Krystallen von vollkommener Reinheit beautworten. Ich glaube daher diese Frage gänzlich der Zukunft anheim stellen zu müssen.

Die in dieser Abhandlung aus einander gesetzten Versuche gestatten den Schlus, das die mechanischen Ursachen, welche die geometrische Form bedingen, von anderer Ordnung sind als diejenigen, welche die optischen doppeltbrechenden Eigenschaften bestimmen, weil die Form in

ganzen Gruppen isomorpher Substanzen dieselbe bleibt, während die optischen Eigenschaften in ihren wesentlichen Elementen nicht allein quantitative Abänderungen, sondern eine vollständige Umkehrung ihrer Größe erleiden. Eine und dieselbe Ursache könnte sich nicht zugleich durch ähnliche geometrische Wirkungen und durch entgegengesetzte optische äußern.

Die von Brewster und den ihm folgenden Physikern entdeckten, so merkwürdigen Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften und den geometrischen Typen der Krystalle könnten wirklich ein blosses Resultat der Sym-Zwar haben wir keine sichere Kenntniss von der Wechselbeziehung des Lichtagens und der wägbaren Materie; allein es ist ziemlich einleuchtend, dass, in dem ganzen mit der Bedingung einer regelmässigen Anordung in Bezug auf gewisse Richtungen constituirten Molecularnetz, die allgemeinen Resultanten der partiellen, von jedem Molecul ausgehenden Kräfte, was übrigens auch ihre Natur und ihre erste Ursache seyn möge; nach diesen selben Richtungen wirken, die dadurch die Symmetrie-Axen für alle von diesen Kräften abhängigen physischen Phänomene werden. Ein solcher Charakter der Coordination, ausgeprägt übrigens in sehr verschiedenartigen Eigenschaften, in der geometrischen Form, den optischen, thermischen etc. Charakteren, beweist also keineswegs eine Identität der Kräfte selbst, sondern nur eine Identität der Richtung ihrer Resultanten. Für die Identität der Kräfte bedürfte es etwas mehr: ihre Wirkungen nach diesen gezwungenen Richtungen müßten wenigstens unter einander dieselbe Ordnung relativer Größe bewahren; allein gerade das Gegentheil zeigt sich beim Licht, und Unterschiede gleicher Art findet man bei der Wärme, der Elektricität, dem Magnetismus, mit einem Wort, bei allen physischen Agentien, wenn man die Krystalle hinreichend genauen und hinreichend abgeänderten Versuchen unterwirft.

Die Art, wie sich complexe Medien, gebildet aus dem

Zusammenkrystallisiren zweier isomorpher Substanzen von entgegengesetzten optischen Charakteren, gegen das Licht verhalten, bezeugt eine innere gleichförmige und stete Aggregationsweise, eine eben so vollkommene Homogenität der Structur wie die ihrer elemeataren Bestandtheile. scheint also unendlich wahrscheinlich, dass diese Vereinigung wo jeder der Bestandtheile, durch eine gegenseitige und angemessene Concession, einen Theil seiner individuellen Eigenschaften abtritt, um ein Ganzes zu bilden, das seinerseits nach Art eines einfachen Systems zu wirken vermag, im Schoofse des krystallinischen Moleculs selbst geschieht, zwischen elementaren Theilchen einer weniger groben Ordnung wie die aus welchen der tastbare Krystall gebildet ist. Dieser Inductionsweg, wie mancher anderer, würde uns also dabin führen, die Krystalle anzusehen als complexe Gebäude aus Molecularsystemen von verschiedener Ordnung. Es würde sich darum handeln, zu entdecken, welche verschiedene Glieder dieser aufsteigenden Reihe die bestimmenden Bedingungen der Isomorphie und jeder physikalischen Eigenschaft hervorbrächten; allein bei einem Gegenstand, wo die natürlichste Induction fast immer ein ungetreuer Führer gewesen, ist jede Speculation wenigstens vorzeitig. Ich werde also unmittelbar zu positiveren Folgerungen aus diesen Versuchen gelangen, wenn ich zeige, dass sie den Schlüssel zu gewissen, noch unerklärten optischen Eigenschaften der Mineralien liefern.

Die krystallinischen Vereinigungen mehrer isomorpher Verbindungen von abweichenden oder gar ganz entgegengesetzten optischen Charakteren müssen ihre Repräsentanten in der Mineralogie haben; wirklich haben wenige der zusammengesetzten Minerale in verschiedenen Exemplaren ganz beständige optische Eigenschaften; es giebt sogar welche, die ungeheure Unterschiede darbieten.

Ich spreche hier nicht von den Unregelmäßigkeiten, die offenbar von mangelhafter Homogenität des krystallisirten Mediums herrühren und sich durch theilweise Farbenänderungen, Streisen und innere Reslexionen kundgegeben; ohne selbst diese Zusälle in Rechnung zu ziehen, ist es gewis, dass eine ungemeine Veränderlichkeit der regelmäsigen optischen Charaktere gewissermassen wesentlich zu seyn scheint für mehre Familien von Mineralen, deren sensible Charaktere insgesammt eine homogene Structur bezeugen und bei den viel empfindlicheren Proben des polarisirten Lichts eine stetige Krystallisation zeigen. Dergleichen sind z. B. die Topase, wo der Winkel der optischen Axen von 49° (bei den gelben brasilianischen) bis 65° (bei den blauen von Aberdeen) schwankt, und die Glimmer, wo die Abweichung mit 0 beginnt und bis 45° und darüber geht ¹).

Alle diese Anomalien finden sich nun bei den gemischten weinsauren Salzen wieder, indem der Winkel der optischen Axen 75° erreichen, durch 0° gehen, und sich sogar in einer auf der ersten Ebene winkelrechten bis 60° öffnen kann. Ich habe also künstlich Krystalle dargestellt, die in Allem vergleichbar sind mit den Glimmern, welche sich durch ihre optischen Charaktere und chemischen Eigenschaften als krystallisirte Vereine verschiedener isomorpher Verbindungen ergeben. Diese Versuche sind sogar in Wirklichkeit nur synthetische Demonstrationen der Ursachen, welche optisch und chemisch variable Minerale cr-

1) Die Form des Glimmers ist nie mit Genauigkeit zu bestimmen gewesen, und die chemischen Analysen lassen kaum eine rationelle Auslegung zu. Man kann also die Existenz zweier Species in geraden und schiefen rhombischen Prismen als zweifelhaft betrachten.

Diese Prismen würden beide einen VVinkel von 120° haben, und beide parallel ihrer Basis spaltbar seyn; allein bei der schiefen Gestalt nöthigt keine krystallographische Symmetrie dazu, daß die optischen Axen für die verschiedenen Farben eine einzige Mittellinie haben und diese Mittellinie lothrecht sey auf der Base. Im Gegentheil würde eine so sonderbare Anordnung rein zufällig und selbst ausnahmsweise seyn, während sie bei der geraden Gestalt nothwendig ist. Es scheint nicht, daß man bisher in dieser Beziehung zwischen den verschiedenen Glimmervarietäten eine wesentliche Verschiedenheit außgefunden hätte. Dieser Umstand reicht hin, um die von vielen Mineralogen angenommene Eintheilung zweifelhaft zu machen.

zeugen können, und sie berechtigen uns zu glauben, dass man, bei besserem Studium, in der Familie der Glimmer Varietäten antressen werde, bei welchen die Ebene der • optischen Axen nach zwei diametralen rechtwinklichen Ebenen gerichtet ist ').

Die chemiche Analyse hat für die Topase noch nicht gethan, was sie bereits für die Glimmer angefangen, die physikalischen Versuche sind ihr also zuvorgekommen. Genauere Untersuchungen werden jedoch ohne Zweisel dereinstens Unterschiede in der Zusammensetzung nachweisen, die durch Farbenverschiedenheiten bereits angedeutet werden. Sicher wird es sehr interessant seyn, Forschungsweisen von solcher Verschiedenheit einander bestätigen zu sehen, und es würde unter demselben Gesichtspunkt ein großes Interesse haben, in den bleihaltigen Arragoniten die Convergenz und vielleicht die Dispersion der optischen Axen aufzusuchen, welche äußere synthetische Versuche andeuten und vorauszusehen lehren.

1) Hr. Biot hat in den Glimmern die Ebene der optischen Axen immer parallel der kleinen Diagonale der Grundsläche gesehen (Mém. de l'Institut, 1816 p. 275); zur Zeit, da ich diese Abhandlung schrieb, kannte ich keine andern aussührlichen optischen Untersuchungen über diese Mineralspecies. Seitdem habe ich eine sehr ausgedehnte optische Untersuchung von Hrn. Silliman jun. gesehen, worin er in einigen Varietäten, die Hr. Dana mit dem Namen Muscovit belegt, die Ebene der optischen Axen als parallel der großen Diagonale angiebt, die Muscovite zeigen im Allgemeinen einen großen Winkel der optischen Axen (American Journ. of Sciences, Sér. II. T. X.

III. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten; von Beer in Bonn.

Oftmals schon ist die Absorption des Lichtes beim Durchstrahlen gefärbter Substanzen zum Gegenstande des Versuchs gemacht worden; man richtete hiebei jedoch immer nur das Augenmerk auf die relative Schwächung der verschiedenen Farben oder, bei krystallisirten Körpern, auf die Beziehung zwischen der Absorption und der Polarisations-Richtung. Ueber die absolute Größe der Absorption, welche irgend ein bestimmter Lichtstrahl bei der Fortpflanzung in einem adiaphanen Mittel erleidet, liegt meines Wissens Nichts vor. Nur mit Rücksicht hierauf theile ich in diesem Aufsatze eine Reihe von Maafsbestimmungen der absorbirenden Kraft mit. Andererseits nämlich entgeht mir die Unvollständigkeit meiner Bestimmungen keineswegs. Sie beziehen sich nur auf rothes Licht, wie es von einem dunkelrothen Glase geliefert wird. Wünschenswerth aber wäre es, jedesmal die Absorption von wenigstens allen Hauptsarben des Spectrums zu erhalten. Diess kann jedoch nur mit viel complicirteren Einrichtungen ereicht werden, als mir zu Gebote stehen. Ein Gleiches ist zu bemerken in Betreff des Umstandes, dass ich nicht mit Sonnenlichte, sondern mit Lampenlichte operirte. Ich sah mich deshalb genöthigt, meist nur geringe Dicken oder verdünnte Lösungen der färbenden Salze (denn auf solche habe ich mich beschränkt) dem Versuche zu unterwerfen: hierdurch wird aber der Werth der numerischen Ergebnisse in sofern vermindert, als aus ihnen nicht mit Sicherheit aufwärts auf die Absorption in concentrirteren Lösungen oder bei größeren Dicken, sondern nur abwärts gefolgert werden darf.

Die mitzutheilenden Messungen wurden mit Hülfe eines Photometers angestellt, in welchem gewissermaßen das Princip des Ritchie'schen Photometers mit der Arago'schen Messungs-Methode verbunden war. Die Fig. 14 Taf. I. giebt eine Ansicht desselben, welche nebst den folgenden Bemerkungen das Verständniss seiner Einrichtung hinreichend vermitteln wird.

Die beiden Bündel paralleler Strahlen, welche man ihrer Intensität nach vergleichen will, werden von Rechts und Links her in derselben horizontalen Richtung zunächst auf zwei horizontale Nicol'sche Prismen gelenkt. Diese stecken in den mit verticalen getheilten Kreisen t, t versehenen Hülsen h, h die sich um die Axe der horizontalen Röhren r und r drehen lassen. Die Röhren r und r sitzen an einem dickeren verticalen Rohre RR an, welches unten einen kleinen Doppel-Spiegel aus Stahl, oben die Ocular-Vorrichtung einschliefst. Die Kante des Doppel-Spiegels, dessen politte Flanken unter 45° gegen die Axen der Röhren r und R geneigt sind, geht durch den Durchschnitts-Punkt eben dieser Axen. Der Spiegel kann um die Axe des Hauptrohrs R gedreht, und die Drehung mittelst des getheilten Kreises 7 beurtheilt werden. Hart auf der Kante des Spiegels liegt ein horizontales Diaphragma mit centraler kreisförmiger Oeffnung von etwa 5mm Durchmes-Auf die Diaphragma-Oessnung, durch die man die eine und andere Flanke des Spiegels sehen kann, ist eine Lupe gerichtet, welche sich nebst einem vorgesetzten Nicol'schen Prisma und einem dahinter gelegenen roth färbendem Glase in der senkrechten Hülse H befindet, die mit den eingeschlossenen drei Stücken um die Axe des Hauptrohrs R vermittelst des Index-Armes i gedreht werden kann. Die Größe der Drehung wird an dem Kreise TT abgelesen.

Was nun den Gebrauch des Instrumentes betrifft, so wird zuvörderst die Kante des Doppel-Spiegels senkrecht auf die Axe der Neben-Röhren r eingestellt. Der Spiegel reflectirt alsdann die nach eben dieser Axe auffallenden Strahlen der beiden zu vergleichenden Bündel vertical nach oben, und durch die Ocular-Lupe erblickt man die Diaphragma-Oeffnung erleuchtet und zwar im Allgemeinen in

ihren Hälften, wie sie der einen und anderen Seite des Spiegels entsprechen, ungleich erleuchtet. Von den horizontalen Nicol'schen Prismen wird hierauf das eine mit seiner Oscillations-Ebene in die Reflexions-Ebene des Spiegels (welche durch die Axen der Röhren R und r bestimmt wird), das andere aber senkrecht auf diese Ebene eingestellt. Ob diese Stellung getroffen sey, erkennt man daran, dass das vom Spiegel reflectirte Licht genau geradlinig polarisirt ist, dass also bei einer gewissen Stellung des verticalen Prismas die eine Hälfte der Diaphragma-Oeffnung, und bei einer um 90° davon verschiedenen Stellung, die zweite Hälfte absolut dunkel erscheint. Wir wollen annehmen, die linke Hälfte erscheine am dunkelsten, wenn der Index i in dem Azimute \varphi liegt, letztere von der Richtung der Spiegelkante an gerechnet. Wenn die zu vergleichenden Lichtbündel gleich hell wären und auch durch die Nicol'schen Prismen und die Spiegel-Flanken gleich große Schwächung erlitten, so würden alsdann die beiden Hälften der Oeffnung genau gleich hell erscheinen, wenn der Index in das Azimut φ±45° gebracht würde. Wäre aber das rechte Bündel z. B. dunkler, hätte es die kleinere Amplitude a, das linke die größere A, so erschiene in jener Lage des Index die rechte Hälfte der Oeffnung dunkler, und um beiden Hälften gleiche Helligkeit zu verleihen, müsste der Index in eins der Azimute $\alpha \pm \alpha$ gebracht werden, wo α einen Winkel bedeutet, der kleiner als 45° ist, und für welchen man, dem Cosinus-Gesetze zufolge, hat:

tang
$$\alpha = \frac{a}{A}$$
.

Um also bei den gemachten Unterstellungen das Verhältniss der Amplituden zu finden, ist es nur nöthig die beiden Azimute des Index aufzusuchen, bei welchen die Diaphragma Oeffnung allenthalben gleich hell erscheint. Die Hälfte ihrer Differenz giebt den Winkel α , aus dem mittelst der obigen Gleichung auf das fragliche Verhältnis

geschlossen werden darf. Und die Hälfte der Summe beider Azimute liefert auch noch den Winkel φ , dessen Werth dadurch controlirt wird, dass man die Stellungen des Index aufsucht, bei welchen eine Hälfte der Oeffnung am Dunkelsten erscheint.

Es darf nun aber nicht unterstellt werden, dass die Schwächung der Lichtbündel, deren Intensitäten verglichen werden sollen, in dem Photometer selbst gleich sey. Diesen Umstand habe ich bei meinen Versuchen durch das folgende Verfahren eliminirt. Als Lichtquellen bediente ich mich zweier Oellampen L, L mit doppeltem Lustzuge, deren Docht 15mm im Durchmesser hatte. Ihr Licht wurde durch einen Hohlspiegel reverberirt und durch Linsen in Parallelismus gebracht. Nachdem nun der Index in ein Azimut $\varphi - \psi$ gestellt worden, – unter ψ einen Winkel verstanstanden, der um Weniges, etwa um 1°, kleiner als 45° ist, - wurde durch Regulirung der Lampen gleiche Helligkeit in den beiden Hälften der Oeffnung hergestellt. Nach jedem Versuche wurde nachgesehen, ob sich dieser Zustand erhalten habe; meistens wurde keine merkliche Aenderung wahrgenommen. Es sey die Amplitude des Lichtes, welches durch die rechte Hälfte der Oeffnung dringt, a, die des Lichtes, welches die linke Hälfte erleuchtet, A, so ist ersichtlich:

1)
$$\frac{a}{A} = \tan \psi$$
.

Hierauf wurde auf den Weg des rechten Bündels die absorbirende Substanz gebracht. An die Stelle von a tritt alsdann $\nu.a$, wenn ν den Schwächungs-Coëfficienten für die Substanz bedeutet. Daher erscheint jetzt die rechte Hälfte dunkler. Um beiden Hälften gleiche Helligkeit zu geben, drehe man den Index in das Azimut $\varphi+\alpha$ oder $\varphi-\alpha$. Wir haben dann:

$$\frac{v \cdot a}{A} = \tan \alpha.$$

Außerdem bestimmt sich φ und somit auch, da $\varphi - \psi$ Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI. bekannt ist, der Winkel ψ . Die Gleichungen 1) und 2) liefern dann endlich:

$$\nu = \frac{\tan \alpha}{\tan \alpha}$$
.

Um aus v den Absorptions-Coëfficienten der Substanz zu erhalten, sind aber noch einige Correctionen vorzunehmen. Erstlich nämlich rührt die Schwächung des Lichtbündels nicht bloss von der Absorption der zwischengebrachten Substanz her. Die Größe v ist vielmehr das Product aus dem Coëfficienten der von der Absorption herrührenden Schwächung und dem der Schwächung, welche das Licht beim Uebergange aus Luft in die Substanz und aus dieser in Luft erleidet. Meine Versuche wurden, wie bereits erwähnt, mit Salz-Lösungen angestellt, und diese befanden sich in Röhren, die beiderseits mit planplanen Glasplatten verschlossen waren. Es fand hier also ein Uebergang aus Luft in Glas, aus Glas in Flüssigkeit und aus dieser wiederum durch Glas in Luft statt. Für den Coëfficienten der Schwächung beim Uebergange aus Luft in Glas liefert aber die Theorie $\frac{2}{1+g}$, wenn g der Brechungsquotient des Glases ist, für welchen ich, da wir es mit rothem Lichte zu thun haben, den Werth 1.52 nehme. Nehmen wir ferner für den Brechungsquotieuten der Flüssigkeit, der allermeist wohl nur wenig von dem des Wassers verschieden war, w=1,33, so ergiebt sich für die Schwächung beim Uebergange aus Glas in Flüssigkeit der Coëfficient $\frac{2}{1+\frac{w}{c}}$. Endlich ist der Werth dieses

Coëfficienten für den Uebergang aus Flüssigkeit in Glas und aus diesem in Luft $\frac{2}{1+\frac{g}{w}}$ und $\frac{2}{1+\frac{1}{g}}$. Hiernach ist,

wenn wir von dem reflectirten Lichte absehen, der Coëfficient der Schwächung an den Trennungsflächen der Mittel:

$$r=2^4.g^2.w.\frac{1}{(1+g)^2}.\frac{1}{(g+w)^2}$$

woraus sich ergiebt:

$$\log r = 9.9791679$$
 und $r = 0.953...$

Bezeichnen wir den Coëfficienten der Absorptions-Schwächung für die eingeschaltete Substanz mit λ , so ist dem Obigen zufolge:

$$\lambda = \frac{\nu}{r} = \frac{\tan \alpha}{0.95 \cdot \tan \alpha}.$$

Unter dem Absorptions-Coëfficienten zat' èğoznv wollen wir den Coëfficienten der Schwächung verstehen, welche die Amplitude eines Lichtstrahls erleidet, wenn dieser durch die Längen-Einheit eines absorbirenden Stoffes sich fortpflanzt. Und für die Längen-Einheit soll Ein Decimeter genommen werden. Wir haben alsdann, der Theorie zufolge und wie ich es auch durch den Versuch bestätigt gefunden habe:

$$\lambda = \mu^{D}$$

wenn μ den Absorptions-Coëfficienten und D die im Versuche durchstrahlte Dicke bedeutet. Es drückt sich also endlich der Absorptions-Coëfficient wie folgt in den beobachteten Größen aus:

$$\mu = \left\{ \frac{\tan \alpha}{0.95 \cdot \tan \alpha \psi} \right\}^{\frac{1}{D}}.$$

Meistens wurden bei meinen Versuchen Auflösungen von verschiedenem Grade der Verdünnung angewandt und aus den Werthen von λ , wie sie sich für diese ergaben, der Absorptions-Coëfficient für 1 Decimeter der concentrirtesten Lösung in der Unterstellung berechnet, dass das beim Diluiren zugesetzte Wasser, da es keine chemische Wirkung ausübt und seine eigene Absorption vernachlässigt werden konnte, das specifische Absorptions-Vermögen nicht änderte. Dass aber wirklich die Schwächung des Lichts bloss von der Dicke der durchstrahlten concentrirten Lösung abhänge, lehrt die Beobachtung. So wurde z. B. erstlich eine Röhre von 1 Decimeter Länge mit einer Lösung von Kupfervitriol gefüllt, welche auf 1 Volumen der bei 13°,5 concentrirten Lösung 9 Volumen Wasser enthielt, also eine Verdünnung von $\frac{1}{2}$ hatte. Ferner wurde

eine Röhre von 2 Decimeter Länge mit einer Lösung von 19 Verdünnung gefüllt. Die letzte Röhre enthält ebenso viel concentrirte Lösung wie die erste; sie zeigt auch in weißsem Lichte dieselbe Nüance und lieferte in rothem Lichte für den Winkel α merklich denselben Werth wie jene. Der Werth jenes Winkels war nämlich für die kurze Röhre 3° 28′ 10″, für die längere 3° 23′ 0″, woraus sich für den Absorptions-Coëfficienten der concentrirten Lösung die nahezu gleichen Werthe 0,065 und 0,063 ergeben.

An dem Beispiele des Kupfervitrioles mag noch gezeigt werden, wie sich der Absorptions-Coëfficient einer concentrirteren Lösung aus der Beobachtung einer verdünnten ableitet. Für eine Dicke von 1 Decimeter und für die Verdünnung 1 ergab sich bei diesem Salze $\alpha = 13^{\circ}$ 48'10". Ist der hieraus sich ergebende Schwächungs-Coëfficient λ , so hat er für eine doppelte Dicke den Werth λ^2 . Bei der doppelten Dicke wird aber ebenso viel concentrirte Lösung durchstrahlt, als bei der Dicke eines Decimeters und der Verdünnung $\frac{1}{3}$. Hiernach ist λ^2 der Absorptions-Coëfficient für die Verdünnung $\frac{1}{3}$. Man findet für denselben den Werth 0,069, welcher mit den bereits erwähnten Werthen befriedigend übereinstimmt.

Um sich ein Urtheil über die Präcision der einzelnen Messungen bilden zu können, theile ich eine der ersten und eine der letzten Beobachtungs-Reihen vollständig mit. Bei einer Temperatur von 10° wurde eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd hergestellt, hierauf 1 Volumen derselben mit 9 Volumen Wasser versetzt und die verdünnte Lösung in eine Röhre von 1 Decimeter eingefüllt. Nachdem die Lampen des Photometers so regulirt worden waren, dass die Diaphragma-Oeffnung gleichmäsig erleuchtet schien, wenn der Index das Azimut $-16^\circ = \varphi - \psi$ einnahm, wurde die Röhre vor die rechte Objectiv-Oeffnung gebracht. Die beiden Hälften der Diaphragma-Oeffnung wurden nun wieder gleich hell, als der Index auf der einen Seite des Azimutes φ in die

Azimute 26° 50'; 26° 55'; 27° 0'; 27° 0', und auf der anderen Seite in die Azimute 29° 50'; 30° 30'; 29° 30'; 30° 0' gestellt wurde. Im Mittel ist also:

$$\varphi + \alpha = 29^{\circ} 57',5$$
 $\varphi - \alpha = 26^{\circ} 56',25,$

woraus sich ergiebt:

$$\alpha = 1^{\circ} 30' 40'' \text{ und } \varphi = 28^{\circ} 26' 50''.$$

Und es wäre somit für essigsaures Kupferoxyd bei der Verdünnung 1 und für 1 Decimeter Dicke

$$\mu = \frac{\tan 1^{\circ} 30' \, 40''}{0.95 \cdot \tan \left(28^{\circ} \, 26' \, 50'' + 16^{\circ} \right)}.$$

Als zweites Beispiel führe ich eine Lösung von Kalium-Eisen-Cyanür an. Sie war bei $13^{\circ},33$ concentrirt, und lieferte in eine Röhre von 2 Decimeter eingefüllt, für $\varphi + \alpha$ die Werthe 69° 15'; 69° 25'; 69° 20'; 69° 20'; 69° 20'; 69° 15'; 69° 10' und für $\varphi - \alpha$ die Werthe: -13° 10'; -13° 15'; -13° 15'; -13° 25'. Im Mittel ist also:

$$\varphi + \alpha = 69^{\circ} 17',5$$
, $\varphi - \alpha = -13^{\circ} 15'$, woraus: $\alpha = 41^{\circ} 16' 20''$ und $\varphi = 28^{\circ} 1',25$.

Für die concentrirte Lösung von Kalium-Eisen-Cyanür ist also bei einer Dicke von 1 Decimeter der Absorptions-Coëfficient:

$$\mu = \left\{ \frac{\tan 41^{\circ} \ 16' \ 20''}{0.95 \ . \ \tan (\ 28^{\circ} \ 1'.25 + 16^{\circ})} \right\}^{\frac{1}{4}}.$$

Der tabellarischen Zusammenstellung aller Beobachtungen schicke ich noch die folgenden Bemerkungen voraus.

In der zweiten Columne findet man die Temperatur angegeben, bei welcher die Lösung der verschiedenen Salze concentrirt wurde. Von ihr wich immer nur unerheblich die Temperatur ab, bei welcher die specifischen Gewichte, die die dritte Columne ausfüllen, bestimmt wurden. Nur bei dem essigsauren Eisenowyd, dem Eisenchlorid und dem salpetersauren Nickelowyd bezieht sich die angegebene Temperatur lediglich auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Bei dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak endlich ist die Temperatur angegeben,

bei welcher die concentrirte Lösung von Kupfervitriol hergestellt wurde, aus der ich durch hinreichenden Zusatz von Ammoniak und Wasser die untersuchte Lösung jenes Doppelsalzes erhielt. Bei der ersten Verdünnung $(\pi_{5,7})$ wurden zu einem Volumen der concentrirten Lösung von Kupfervitriol 359 Volume Ammoniak und Wasser zugesetzt. Durch Zusatz von weiteren 360 Volumen Wasser wurde die zweite Verdünnung $(\pi_{1,7})$ erhalten.

Der Grad der Verdünnung, welcher sich in der vierten Columne findet, ist durch einen Bruch ausgedrückt, dessen Zähler das Volumen der concentrirten Lösung und dessen Nenner das Volumen des zugesetzten Wassers angiebt.

Die fünfte Columne enthält die Angabe der bei dem einzelnen Versuche durchstrahlten Dicke in Decimetern ausgedrückt.

In der sechsten Columne findet man den Werth des im Obigen mit α bezeichneten Winkels; er wurde jedesmal aus 6 bis 20, in den verschiedenen oder in zwei gegenüber liegenden Quadranten des Limbus abgelesenen Werthen der Azimute $\varphi \pm \alpha$ abgeleitet; die hier angegebenen einzelnen Minuten und Theile der Minute sind durch Mittel-Nehmen erhalten worden. Der Limbus gestattet nur das Ablesen von 5 Minuten.

Die siebente und letzte Columne endlich giebt die den einzelnen Bestimmungen entsprechenden Werthe der Absorptions-Coëfficienten für die am wenigsten verdünnte Lösung, welche dem Versuche unterworfen wurde, sowie auch die Mittel aus jenen einzelnen Werthen. Bei der Berechnung der letzteren wurde für φ der Werth 28° 25' unterlegt, wie dieser sich aus sämmtlichen Beobachtungen, etwa 500 an der Zahl, ergiebt. Bei allen Versuchen wurden jedesmal zu Anfang die Lampen so regulirt, dass die beiden Hälften der Diaphragma-Oeffnung gleich hell erschienen, wenn der Index im Azimute — 16° lag.

Тетр.	Spec. Ge- wicht.	Verdün- nung.	Durchstrahlt. Dicke.	Azimut α.	Absorptions - Coëf- ficient.						
Essigsaures Kupferoxyd.											
10° C. id. id. id. id.	1,037 id. id. id. id.	id. 19 id. 19	1dm 1 2 1 1	1° 30′ 40″ 1 32 30 1 47 30 8 33 20 21 37 0	0,0282 0,0288 0,0335 0,0259 0,0344 0,0298						
Schwefelsaures Kupferoxyd.											
13°,5 id. id.	1,192 id. id.	15 id.	1 2 1	3 28 10 3 23 0 13 48 10	0,0649 0,0633 0,0692 } 0,0658						
			Kupfer - Chl	orid.							
11° id. id.	1,531 id. id.	47 93 id.	1 · 2 1	4 51 20 4 55 40 15 23 20	0,0909 0,0923 0,0868 } 0,0900						
		Schwefelsa	ures Kupfero	xyd- Ammoniak	•						
13° id. id.	• • •	3 5 5 7 1 9 id.	1 2 1	5 8 0 4 57 50 16 26 50	0,0962 0,0930 0,0999 } 0,0964						
		Schwei	elsaures Nick	eloxyd-Kali.							
13°,5 id. id.		id.	1 1 2	1 26 0 21 38 50 9 1 0	0,0268 0,0326 0,0289 } 0,0294						
		Salı	etersaures N	ickeloxyd.							
12°,5 id.	1,518 id.	1 1 id.	1 2	9 49 20 1 45 0	0,1853 0,1809 } 0,1831						
			Chromalau	ın.	•						
13°,5 id. id. id. id. id.	1,112 id. id. id. id. id.	id. 17 id. id. id.	1 1 2 2 1 1	8 46 30 8 51 40 8 30 40 8 49 30 21 5 10 21 59 0	0,1653 0,1669 0,1602 0,1662 0,1704 0,1868						
			sigsaures Eis	enoxyd.							
10°,5 id. id. id. id. id.	1,137 id. id. id. id. id.	7] 10. 11. 10. 13. 13. 13.	1 1 2 2 1	11 32 10 10 21 30 10 46 50 11 43 10 11 32 40 23 1 40	0,2185 0,1957 0,2039 0,2221 0,2187 0,2071						

Тетр.	Spec. Ge- wicht.	Verdün- nung.	Durchstrahlt. Dicke.	Azimut a.	Absorptions - Coëf- ficient.		
			Eisenchlo	rid.			
9°,3 C	1,524	1	1dm	14° 24′ 10″	0,2749 0,2749		
			Uranchio				
13°,5 id.	1,9+x id.	1 id.	1 1	39 1 0 39 5 40	0,8676		
			Kaliumeisen				
12°,3 id.	1,172 id.	14.	1 2	16 2 50 5 40 0	0,3079		
			Kaliumeisen	ıcyanür.			
. 13º, 3	1,124	1 16	2	41 16 20	0,9694 0,9694		
		E	Linfach - chroms	saures Kali.			
. 110	1,366	1 1	2	35 51 40	0,8797 0,8797		
		z	weifach - chron	osaures Kali.			
14°,5	1,052	1 0	2	39 10 50	0,9312 0,9342		

IV. Nachtrag zur Untersuchung über die zehnjährige Periode, welche sich in der Größe der täglichen Bewegung der Magnetnadel darstellt; con Dr. Lamont.

In einem früheren Heste dieser Annalen ') findet sich ein Aussatz von mir, worin ich nachzuweisen gesucht habe, das in der Größe der täglichen Declinationsbewegung eine zehnjährige Periode sich zeigt; am Schlusse des Aussatzes wird angedeutet, das auch bei der Horizontal-Intensität ein ähnliches Gesetz zu vermuthen sey. Damals waren die Intensitäts-Beobachtungen des hiesigen magnetischen Observatoriums nicht so vollständig berechnet, dass 1) Bd. 84, S. 572.

eine nähere Erörterung hätte vorgenommen werden können; jetzt sind die Berechnungen, wenigstens so weit es für eine vorläufige Untersuchung nöthig schien, durchgeführt, und ich säume nicht, die Resultate mitzutheilen.

Als Größe der täglichen Bewegung der Horizontal-Intensität nehme ich — näherungsweise — den Unterschied zwischen dem Stande um 11 Uhr Morgens und 6 Uhr Abends an, und erhalte hiernach folgende Jahresmittel (in Zehntausendstel der Horizontal-Intensität ausgedrückt).

1843				7,8
1844				6,9
1845				6,6
1846				11,4
1847				12,1
1848		•		14,3
1849	•			12,0
1850				10,7
1851				9,1.

Obwohl kein so ganz regelmässiger Uebergang, wie bei der Declination, hier wahrzunehmen ist, so tritt doch deutlich genug das Vorhandenseyn einer Periode hervor. Da die Reihe zu wenig Jahre umfast, um die Dauer der Periode und die Wendepunkte mit Sicherheit zu constatiren, so nehme ich diese so an, wie sie für die Declination gefunden wurden; alsdann ergiebt sich für die Größe der Intensitäts-Bewegung folgende Formel

 $9.82 + 3.06 \sin (72^{\circ}.58 + 34^{\circ}.84 n)$

wo n die Zahl der Jahre, von 1848 an gerechnet, bedeutet.

Aus der Vergleichung der Formel mit den obigen Beobachtungs-Resultaten gehen folgende Differenzen hervor

										Differenz.
Jahr.	-					R	C C	hn	up	ng — Beobachtung.
1843										— 1,0
1844				•						0,1
1845			,							+ 1,6
										— 1,4
										— 0,4
										— 1,6
1849										+ 0,7
										+ 0,9
										+ 0.8.

Wenn hier die Differenzen verhältnismässig größer sind als bei der Declination, so mus ich bemerken, dass ich die Störungstage nicht ausgechlossen habe. Die Störungstage haben aber einen wesentlichen Einflus, weil die störenden Ursachen immer in gleichem Sinne wirken, also die Wirkung in den Mittelwerthen sich nicht aushebt.

Zu weiterer Begründung der Intensitäts-Periode würden wir aus früherer Zeit Anhaltspunkte, — wie wir einige bei der Declination gefunden haben, — vergebens suchen, und es bleibt nichts übrig, als den Erfolg künftiger Beobachtungen abzuwarten.

Vorläufig scheint mir übrigens schon die einfache Thatsache, dass die Größe der magnetischen Bewegungen einem reinen regelmäßigen und sehr beträchtlichen periodischen Zu- und Abnehmen unterliegt, eine beachtenswerthe Folgerung zu enthalten; denn wenn in der Wirkung eine Periode sich offenbart, so muß in der wirkenden Ursache dieselbe Periode stattsinden. Nun ist es aber ganz entschieden, das in der Temperatur der Atmosphäre, — der man gegenwärtig allgemein die magnetischen Variationen zuzuschreiben geneigt ist, — eine Periode wie die obige nicht vorkommt, und somit halte ich es für unbedingt uothwendig, den angenommenen Einfluß der atmosphärischen Temperatur entweder gänzlich aufzugeben, oder durch Einführung einer zweiten coordinirten Ursache wesentlich zu modisiciren 1).

1) Ich benutze diese Gelegenheit um ein Versehen zu verbessern, welches in einem früheren Aufsatze von mir (über die Ursache der täglichen Variationen der Magnetnadel Ann. Bd. 76, S. 67) vorkommt. Ich habe daselbst bewiesen, dass einer magnetischen VVelle, die in 24 Stunden um die Erde und an der Erdobersläche herumgeht, die beobachteten Variationen nicht zugeschrieben werden können; am Schlusse wird dieser Satz auch auf galvanische Ströme ausgedehnt und gesagt, dass die Annahme galvanischer Ströme, die an der Erdobersläche sich fortpslanzen, aus denselben Gründen unzulässig sey. Der vorausgehende Beweis bezieht sich aber blos auf magnetische Elemente die nach allen Richtungen gleiche VVirkung haben, und findet auf galvanische Ströme keine Anwendung, wie Hr. Edlund (Berättelse om Framstegen i Fysik, 1849) richtig bemerkt hat.

V. Eine Methode zur quantitativen Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul; von Th. Scheerer.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisenoxyds und Eisenoxyduls in Verbindungen, welche diese beiden Oxydationsstusen des Eisens zugleich enthalten, giebt es mehrere Methoden, die alle darin übereinstimmen, dass sie mehr oder weniger ungenau sind. Die solgende Methode, welche ich bereits in meinen Beiträgen zur näheren Kenntniss des polymeren Isomorphismus vorläusig beschrieben habe 1), dürste, wie ich zeigen werde, diesen Fehler nicht, oder wenigstens nur in sehr geringem Grade besitzen.

Das angewendete Verfahren beruht auf der Thatsache, dass aus einer schweselsauren Lösung von Eisenoxyd und Eisenoxydul durch wasserfreie neutrale kohlensaure Talkerde in der Siedhitze alles Eisenoxyd gefällt wird, während das Eisenoxydul vollständig gelöst bleibt. Es kommt hierbei bloss darauf an, 1) dass man sich eine kohlensaure Talkerde der gedachten Art verschaffe, und 2) dass die ganze Operation der Scheidung unter vollkommenem Luftabschlus ausgeführt werde. In Betreff des ersten Punktes habe ich schon früher erwähnt, dass der Magnesit von Frankenstein in Schlesien eine solche kohlensaure Talkerde ist, und dass weder kohlensaure Kalkerde, noch kaustische Magnesia, Magnesia alba oder irgend ein wasserhaltiges Magnesia-Carbonat den Magnesit in dieser Beziehung ersetzen kann. Es ist noch hinzuzufügen, dass man in der Auswahl des Magnesit mit einiger Sorgfalt zu Werke gehen muss. Nur die rein weissen, vollkommen homogen erscheinenden Stücke von großmuschligem Bruch und einem bedeutenden Härte - und Festigkeitsgrade sind hierzu anwendbar. Die weicheren Stücke, welche sich leicht schaben und zerbrechen lassen, so wie die, welche eine 1) Diese Ann. Bd. 84, S. 337.

eigenthümlich unebene (zuweilen stänglige oder traubige) Structur auf größeren Bruchslächen zeigen, sind gewöhnlich veränderter (wasserhaltig gewordener oder verunreinigter) Magnesit. Beim Zerschlagen und Pulvern der Magsitstücke hat man außerdem die Vorsicht zu beobachten, daß dasselbe möglichst ohne Anwendung stählerner oder eiserner Werkzeuge, oder doch jedenfalls so geschieht, daß an den überaus zähfesten Stücken kein metallisches Eisen hängen bleibe.

Der zur Scheidung dienende Apparat erfordert, wenn der höchstmögliche Grad der Genauigkeit erreicht werden soll, eine Einrichtung, wie Fig. 15 Taf. I., angiebt.

A ein weithalsiger Kolben '), in welchem sich die abgewogene gepulverte Substanz, deren Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul man bestimmen will, befindet. B ein mit Salzsäure und Marmorstücken gefüllter Kipp'scher Apparat?), zur Entwicklung eines Stromes von Kohlensäure, dessen Geschwindigkeit durch den Hahn h regulirt werden kann. Der Kohlensäurestrom gelangt zuerst in die mit Zinuchlorür-Solution gefüllte Flasche C, und geht darauf durch die Flaschen D, E und F, welche respective mit Solutionen von essigsaurem Silberoxyd, doppelt kohlensaurem Natron und mit Schwefelsäure gefüllt sind. Durch diese Behandlung der Kohlensäure mit den verschiedenen Flüssigkeiten wird bewirkt, dass die Kohlensäure frei von allen beigemengten Stoffen, welche einen nachtheiligen Einfluss auf die Scheidung ausüben könnten, im Kolben A anlangt. Diese Vorsicht ist durchaus nicht überflüssig, wenn man erwägt, dass durch die Einwirkung von ge-

Die von mir angewendeten Kolben sind 9½ Zoll hoch, 5½ Zoll im Bauche und 1½ Zoll im Halse weit, und aus demselben durch Säuren schwer angreisbaren Glase versertigt wie die Bechergläser (diese Ann. Bd. 84, S..339). Hr. Apotheker VViedemann in Freiberg hält beide vorräthig. Auch kann der Frankensteiner Magnesit durch ihn bezogen werden.

²⁾ Diese Apparate, eigentlich zur Entwicklung von Schweselwasserstoff bestimmt und hierzu vortrefflich geeignet, sind bei Hrn. Apotheker Kipp in Delst zu haben. Ich bediente mich zu den obigen Versuchen eines solchen Apparates von 14 Zoll Höhe.

wöhnlicher Salzsäure auf Marmor (der oftmals auch nicht ganz rein ist) leicht Gasarten entwickelt werden könnten, welche auf eine Eisenoxyd-oxydul-Lösung theils oxydirend, theils reducirend wirken.

Ist der ganze Apparat längere Zeit von Kohlensäure durchströmt worden, welche aus den drei Röhren a, b und c entwichen ist, so giesst man eine Portion ausgekochter concentrirter Schwefelsäure durch das Rohr b in den Kolben, verkorkt das obere Ende dieses Rohrs und ebenso das untere Ende c' der Heberröhre c. Die Kohlensäure kann jetzt also nur noch durch die Röhre a entweichen. Man entzündet die unter dem Kolben A befindliche Spirituslampe und steigert die Erhitzung bis zum Kochen der Schwefelsäure. Ist die Lösung oder Aufschliefsung - jedenfalls die Lösung des Eisenoxyd-oxydul-Gehaltes - der Substanz beendet, so lässt man die saure Flüssigkeit unter fortdauerndem Kohlensäurestrome abkühlen. Um sie aus ihrem concentrirten Zustande bis zu dem erforderlichen Grade der Verdünnung zu bringen, darf man, wie bereits früher erwähnt, nicht unmittelbar Wasser hineingießen, weil sonst ein Umherschleudern dersclben an die Wände und den Kork des Kolbens unvermeidlich wäre. Sehr ruhig geht dagegen die Verdünnung durch Eisstücke von statten, welche man durch die Röhre b in den Kolben wirst. Sind dieselben geschmolzen, so setzt man das noch mangelnde (vorbereitete) Wasser in slüssiger Gestalt hinzu. Da man inzwischen nicht zu jeder Zeit Eis zu seiner Disposition hat, und es auch Mühe macht, ganz luftfreie Stücke auszusuchen, so kann man sich zu gleichem Zwecke bequemer einer concentrirten Solution von kohlensaurem Ammoniak bedienen, welche natürlich zwar ein Aufbrausen, aber durchaus kein hestiges Umherschleudern der Flüssigkeit verursacht. Mit dem Zusatze der kohlensauren Ammoniak-Lösung fährt man so lange fort, bis kein bedeutender Schweselsäure-Ueberschuss mehr vorhanden ist, was sich durch die röthliche oder röthlich gelbe Farbe der Solution, sowie dadurch zu erkennen giebt, dass der entstandene rothbraune Niederschlag sich erst nach einigem Schütteln der Flüssigkeit wieder auflöst. Ein größerer Säureüberschus ist zwar dem Gelingen der Operation keineswegs hinderlich, verzögert aber die Beendigung derselben. Man spült darauf die an der inneren Wandsläche der Röhre b hängen gebliebene kleine Menge der kohlensauren Ammoniak-Lösung mittelst eines, mit etwas neutralem schwefelsaurem Ammoniak versetzten und darauf ausgekochten Wassers herunter. Der Stand der gesammten Flüssigkeit im Kolben A hat nach Beendigung aller dieser Operationen höchstens etwa die in der Figur angedeutete Höhe o erreicht. Jetzt wirft man ein Paar Löffelchen sehr fein geriebenen Magnesit durch die Röhre b in den Kolben, zündet die - bei dem vorhergehenden Abkühlen ausgelöschte .- Spirituslampe wieder an, und erhitzt bis zum Kochen. War die Flüssigkeit nach dem Hinzufügen des kohlensauren Ammoniaks nicht noch sehr sauer, so ist nach 10 bis 15 Minuten Kochen sämmtliches Eisenoxyd gefällt.

Noch sind in Bezug auf die beschriebenen Operationen zwei kleine Vorsichtsmaassregeln zu berücksichtigen. Um beim Hineinschütten des Magnesitpulvers keine atmosphärische Lust in den Kolben zu bringen, ist es rathsam dieses Pulver in einem Fläschchen einige Zeit zuvor einem Kohlensäurestrome auszusetzen, damit die zwischen den Partikeln des Pulvers eingeschlossene Lust ausgetrieben werde. Zugleich ist es zweckmäsig, während jedes Hineinschüttens oder Hineingiessens durch das Rohr b, die Röhre a einstweilen unten verschließen, damit während dieser Zeit die Kohlensäure nur aus dem Rohre b entströme.

Es wäre nicht gerade schwierig, eine Construction des Apparates zu ersinnen, bei welcher sowohl die kohlensaure Ammoniak-Lösung, als auch der gepulverte Magnesit unter noch vollkommnerem Luftabschluß in den Kolben A gebracht werden könnten. Der Apparat würde dadurch aber sehr complicirt werden.

Nach beendiger Fällung des Eisenoxyds löscht man die Spirituslampe aus, und giesst durch b so viel Wasser (worunter hier stets ein vollkommen luftfreies, nämlich mit etwas neutralem schwefelsaurem Ammoniak versetztes und darauf ausgekochtes Wasser verstanden wird) in den Kolben, dass die verdünnte Flüssigkeit das Niveau nn erreicht, also bis dicht unter die unteren Mündungen der Röhren d und b geht. Der Kohlensäurestrom bleibt hierbei unausgesetzt im Gange. Hat sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt, so stellt man unter das Ende c' der Heberröhre c ein geräumiges Becherglas, zieht den bei c' befindlichen Kork heraus und verschliefst die Röhre a bei a lustdicht. Da auch das Rohr b fest verkorkt ist, so drückt die Kohlensäure, welche nun keinen anderen Ausweg findet, die geklärte Solution in den Heber c empor, und bewirkt dadurch das Uebersließen derselben in das bei c' untergesetzte Becherglas. Um den nöthigen Druck zu diesem Ueberheben hervorzubringen, muss man eine mit einem Kork versehene Röhre oder einen Trichter in Bereitschaft halten, durch deren Anbringen, in der Oeffnung e des Kipp'schen Apparats B, man die Druckhöhe hinreichend vermehren kann.

Nach dem Abheben der klaren Flüssigkeit wird der Kolben von Neuem bis nn mit luftfreiem Wasser gefüllt, die Klärung abgewartet und dann zu einem abermaligen Abheben geschritten. Eine 4 bis 5 malige Wiederholung dieser Operation ist gewöhnlich mehr als hinreichend, um den Eisenoxydniederschlag in vollkommen ausgewaschenem Zustande im Kolben zurückzulassen.

Der ganze Process der Scheidung nimmt etwa 8 Stunden Zeit in Anspruch. Nicht selten ist er in kürzerer, mitunter aber auch erst in längerer Zeit beendet, was vorzüglich von der zur Klärung erforderlichen Zeit abhängt.

Es ist denkbar, dass man — bei einer möglichst genauen Sättigung der sauren Eisenoxyd-oxydul-Solution mit kohlensaurem Ammoniak — vielleicht durch blosses Verdünnen und Kochen der Flüssigkeit das Eisenoxyd (in Folge einer bekannten Eigenschaft desselben) vom Eisenoxydul trennen könne; allein das genaue Erreichen dieser Sättigung ist jedenfalls sehr schwierig. Die Anwendung eines gewöhnlichen Hülfsmittels hierbei (Hinzufügung von etwas essigsaurem Ammoniak) ist aber im vorliegenden Falle nicht zulässig, da unter solchen Umständen, wie ich mich überzeugt habe, auch Eisenoxydul gefällt wird.

Kaum nöthig ist es zu bemerken, dass man nach vollbrachter Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul noch eine sorgfältige Trennung der durch den Magnesit in die betreffenden Solutionen hineingekommenen Talkerde vorzunehmen hat. Zwar gehört dies nicht zu dem hier zu beschreibenden Processe, der seine Endschaft erreicht hat, so wie sich Eisenoxyd und Eisenoxydul in getrennten Gefäsen befinden; doch will ich noch Folgendes hierüber ansühren.

Im Kolben A befindet sich das Eisenoxyd nebst dem im Ueberschusse binzugesetzten Magnesitpulver, während die abgehobene Flüssigkeit das Eisenoxydul nebst aufgelöster Talkerde enthält. Jener Rückstand im Kolben wird mit Salzsäure versetzt und bis zur Lösung des Eisenoxyds erwärmt, das Ungelöste abfiltrirt, das Filtrat mit Salmiak versetzt und durch Ammoniak gefällt. Der enstandene Niederschlag von Eisenoxyd, welcher noch eine beträchtliche Menge von Talkerde enthält - und überdiess, je nach der Zusammensetzung der betreffenden Substanz, auch noch Thonerde, etwas Kalkerde u. s. w. enthalten kann, - wird wieder in Salzsäure gelöst, annähernd mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, essigsaures Ammoniak hinzugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und ge-Das hierdurch gefällte Eisenoxyd wird, - wenn dasselbe nicht noch von Thonerde zu befreien ist, - ausgewaschen, und zwar zuerst mit Wasser, und darauf mit Ammoniak (um eine kleine Menge Schweselsäure daraus zu entfernen). - Die abgehobene Flüssigkeit, in welcher sich Eisenoxydul und Talkerde aufgelöst befinden, versetzt man mit etwas Salpetersäure, dampft sie zu einem kleinern VoVolum ein, und behandelt sie dann ganz so, wie eben angeführt. -

Bei der Analyse einer Substanz, welche außer Eisenoxyd und Eisenoxydul noch andere Bestandtheile enthält,
läßt sich die Bestimmung der ersteren beiden nicht gut
mit der der letzteren verbinden, und zwar besonders wegen der, durch das Hinzufügen von Magnesit, hineingebrachten Talkerde. Bei talkerdehaltigen Substanzen wird
dieß ganz unmöglich, und bei alkalihaltigen entsteht eine
erhebliche Schwierigkeit. Die Bestimmung des Eisenoxyds
und Eisenoxyduls muß daher in diesen Fällen eine für
sich bestehende Untersuchung ausmachen, deren Resultat
dadurch controlirt wird, daß man bei der gewöhnlichen
Analyse sämmtliches Eisen als Oxyd bestimmt. Es bleibt
nun noch übrig, thatsächlich nachzuweisen, welchen Grad
der Genauigkeit die hier beschriebene Methode besitzt.
Dieselbe wurde folgenden Prüfungen unterworfen.

I. Es wurde neutrales schwefelsaures Eisenoxyd nach bekannter Weise bereitet. Da es schwer ist, dieses Salz vollkommen wasserfrei darzustellen, so wurde von dem fein geriebenen und nicht getrockneten Salze 3,311 Grm. abgewogen, und diese Quantität in zwei Portionen — 2,571 Grm. und 0,740 Grm. — getheilt. Die erste Portion, auf ihren Gehalt an Eisenoxyd analysirt, ergab denselben = 0,995 Grm.

Darauf wurden jene 0,740 Grm. schweselsaures Eisenoxyd mit ungefähr 3,0 Grm. Eisenvitriol, in Wasser gelöst, versetzt. Die Lösung dieses Eisenvitriols war zuvor längere Zeit mit metallischem Eisen behandelt und dadurch von jeder Spur eines Eisenoxyd-Gehaltes besreit worden. Die Mischung des Eisenoxydsalzes mit der Eisenvitriol-Solution geschah in dem mit Kohlensäure gefüllten Kolben A des beschriebenen Apparats. Durch die Scheidung wurden 0,288 Grm. Eisenoxyd erhalten. Nach der Rechnung hätten es 0,286 Grm. seyn sollen. Die ganze Disserenz beträgt also 0,002 Grm.

•

II. Um ein Beispiel an einer Mineral-Analyse zu liefern, und um sowohl die ausgebrachte Menge des Eisenoxyds als die des Eisenoxyduls zu controliren, erschien es zweckmäßig einen Magneteisenstein nach der gedachten Methode zu zerlegen. Es wurde hierzu der Magneteisenstein von Berggiesshübel gewählt, welcher frei von Titan und Chrom ist. Doch war diese Wahl nicht glücklich, da die von diesem Mineral zur Disposition stehenden Stücke, wie sich später zeigte, durch sehr fein eingesprengten Pistacit verunreinigt waren. In 0,550 Grm. desselben wurden gefunden 0,054 Grm. Kieselerde und theilweise zersetzter (seines Eisengehaltes beraubter) Pistacit, 0,004 Grm. Thonerde, eine Spur Kalkerde, 0,344 Grm. Eisenoxyd und 0,145 Grm. Eisenoxydul (0,003 Grm. Verlust). Die Berechnung ergiebt etwa 0,337 Grm. Eisenoxyd und 0,152 Grm. Eisenoxydul. Eine genaue Controle ist hier, wegen des vom Pistacit herrührenden Eisengehaltes, nicht möglich.

III. Um den durch die vorhergehende Untersuchung nur unvollkommen erreichten Zweck näher zu erreichen, opferte ich einen Theil einer schönen Magneteisenstein-Stufe von Arendal, welche einige größere, lebhaft metallisch glänzende Krystalle dieses Minerals enthielt. Auch in diesem Magneteisenstein findet sich keine erkennbare Menge weder von Chrom, noch von Titan. 0,484 Grm. desselben, der Scheidung unterworfen, lieferten 0,335 Grm. Eisenoxyd und 0,147 Grm. Eisenoxydul (Verlust =0,002 Grm.). Nach der Formel Fe. Fe berechnet, ergeben sich 0,334 Grm. Eisenoxyd und 0,150 Grm. Eisenoxydul.

Die Analysen I und III wurden von meinem Assistenten, Hrn. R. Richter, und die Analyse II von Hrn. Dr. Walmstedt, Privatdocent der Chemie zu Upsala, im Laboratorium der Freiberger Bergacademie ausgeführt.

Dass die hier beschriebene Methode der Eisenoxydund Eisenoxydul-Bestimmung auch bei Mineralien anwendbar ist, welche nur unvollkommen durch concentrirte Schwefelsäure aufgeschlossen werden, habe ich bereits früher (in meinen Beiträgen zur näheren Kenntnis des polymeren Isomorphismus) dargethan. Aus diesen Mineralien wird, so weit meine Versuche hierüber reichen, der ganze Eisengehalt durch kochend heiße, concentrirte Schwefelsäure aufgenommen. Der oben angegebene Apparat ist zugleich einer allgemeineren Anwendung fähig. Zweckmäßig verändert, kann er in allen den Fällen angewendet werden, wo es sich darum handelt, eine Flüssigkeit nur einer gewissen Gasart auszusetzen und einen darin enthaltenen Niederschlag ohne Einwirkung der atmosphärischen Luft davon zu trennen.

VI. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung)

Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlensauren Salzen.

Aus den Untersuchungen, die im Vorhergehenden mitgetheilt worden sind, ergiebt sich, dass das Wasser aus den kohlensauren Salzen der meisten Metalloxyde eine gewisse Menge von Kohlensäure ausstreiben kann, welche dann durch Wasser ersetzt wird. Die Quantität der ausgetriebenen Kohlensäure ist bei den verschiedenen kohlensauren Salzen verschieden, und richtet sich nach der Verwandtschaft des unzersetzten kohlensauren Salzes zu dem entstandenen Hydrat. Beide vereinigen sich, wie es scheint, vorzugsweise in den meisten Fällen in einem bestimmten einfachen Verhältnis, das aber bei den verschiedenen Metalloxyden verschieden ist.

Bei der *Magnesia* bildet sich vorzugsweise die Verbindung von vier Atomen neutraler kohlensaurer Magnesia mit einem Atom Magnesiahydrat 4 Mg C+ Mg H. Diese

Digitized by Google

Verbindung enthält indessen außerdem noch mehr Wasser und zwar als Krystallwasser. Wird sie bei 100° C. getrocknet, so ist sie 4 Mg C+ Mg H+4H. Aber diese 4 Atome Wasser gehören der neutralen kohlensauren Magnesia als Krystallwasser an. Denn dieses Salz enthält bei der gewöhnlichen Temperatur 3 Atome, bei 100° C. aber nur 1 Atom Wasser¹). Die eigentliche Formel für die Zusammensetzung bei 100° C. ist daher 4 (Mg C+H)+Mg H. Im lufttrocknen Zustande sollte die Verbindung 13 Atome Wasser oder 12 Atome Krystallwasser enthalten; sie ist aber bei den verschiedenen Untersuchungen nie von diesem Wassergehalte gefunden worden. Der höchste Wassergehalt einer kalt gefällten Verbindung bestand nur in 12 Atomen.

Die Verwandtschaft der kohlensauren Magnesia zum Magnesiahydrat gerade in dem angegebenen Verhältnis ist keine geringe; denn wenn auch bisweilen bei der gewöhnlichen Temperatur die Verbindung 3 Mg C + Mg H sich erzeugt, so verwandelt sich dieselbe bei 100° C. durch Anziehung von Kohlensäure aus der Lust in 4 Mg C + Mg II. Sonderbarer Weise hat die so entstandene Verbindung etwas Wasser, 1 Atom mehr, denn sie ist nach allen Untersuchungen dann 4 Mg C + Mg H + 5 H.

Aber durch ein langes Einwirken einer bedeutenden Menge von Wasser bei erhöhter Temperatur kann noch mehr Kohlensäure durch das Wasser ausgetrieben werden. Fritzsche ist es gelungen eine Verbindung darzustellen die gegen 3 Atome Magnesia nur 2 Atome Kohlensäure enthält, und eine käufliche kohlensaure Magnesia zeigte die Zusammensetzung 5 Mg C + 2 Mg H + 9 H, die durch Erhitzen selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäure nur in die Verbindung 3 Mg C + Mg H + 3 H verwandelt werden konnte.

Das Manganoxydul hat eine größere Verwandtschaft zur Kohlensäure als die Magnesia und eine geringere Ver-1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 443. wandtschaft zum Wasser. Die Verbindung, welche aus den Salzen dieses Oxyds durch kohlensaures Alkali gefällt wird, enthält weniger Hydrat als bei den analogen Verbindungen der Magnesia. Es ist schwer zu entscheiden, welches Verhältnis zwischen dem neutralen kohlensauren Salze und dem Hydrate sich vorzugsweise bildet, vielleicht 5MnC+MnH+H.

Bei dem Bleioxyd bildet sich vorzugsweise die Verbindung 6PbC+PbH. Sie fällt aus kalten und heißen concentrirten und auch aus kalten verdünnten Auflösungen. Nur in heißen verdünnten Auflösungen bildet sich 3PbC+PbH. Man findet es häufig, dass dieselbe Verbindung zwischen einem Carbonate und einem Hydrate sich bildet, wenn concentrirte kalte oder heiße Auflösungen des Metalloxydsalzes mit dem kohlensauren Alkali vermischt werden, und selbst auch wenn verdünnte Auflösungen kalt in Berührung kommen; aber dass mehr Kohlensäure sich ausscheidet. wenn verdünnte Auflösungen bei erhöhter Temperatur auf einander wirken. Die chemische Masse des Wassers muß also erst durch eine erhöhte Temperatur unterstützt werden, wenn sie wirksamer seyn soll. Uebrigens bildet sich noch leicht unter anderen Umständen, namentlich bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, die Verbindung 2PbC+PbH, die auch in dem gewöhnlichen Bleiweiss enthalten ist.

Das Kupferoxyd bildet vorzugsweise die Verbindung CuC+CuH, die auch als Malachit in der Natur vorkommt. Sie erzeugt sich in concentrirten und verdünnten kalten Auflösungen durch kohlensaures Natron und durch kohlensaures Kali, doch enthält der Niederschlag dann oft eine geringe Menge von Kupferoxydhydrat mehr. Auch in der Wärme bildet sich in concentrirten Auflösungen durch kohlensaures Kali noch dieselbe Verbindung, aber bei Anwendung von kohlensaurem Natron wird, wenn eine schwefelsaure Kupferoxydauflösung angewandt wurde, schon in concentrirten heißen Auflösungen, noch mehr in

verdünnten heißen Auflösungen durch kohlensaures Kali und durch kohlensaures Natron das kohlensaure Kupferoxyd durch das entstandene schwefelsaure Alkali zersetzt und es entsteht ein unlösliches basisch-schwefelsaures Kupferoxyd, während Kohlensäure theils entweicht, theils mit dem Alkali sich verbindet ').

Das kohlensaure Kobaltoxyd verbindet sich mit dem Hydrate vorzugsweise in dem Verhältnifs 2 Co C + 3 Co H + H, und diese Verbindung wird durch kohlensaures Natron in kalten und kochenden concentrirten und selbst auch in kalten verdünnten schwefelsauren Kobaltoxydauflösungen erzeugt, während in kochenden verdünnten Auflösungen mehr Kohlensäure ausgetrieben wird, und wie bei den Kupferoxydauflösungen ein unlösliches basisches schwefelsaures Oxyd sich bildet.

Eine ähnliche Verbindung wie das Kobaltoxyd bildet auch vorzugsweise das Nickeloxyd mit Kohlensäure und mit Wasser. Es erzeugt sich nämlich 2 Ni C+3 Ni H+H durch kohlensaures Alkali in kalten und kochenden concentrirten, und selbst noch in kalten verdünnten schwefelsauren Nickeloxydauflösungen; in kochenden verdünnten Auflösungen bildet sich aber auch unter Abscheidung von Kohlensäure ein unlösliches basisches schwefelsaures Nickeloxyd.

Das kohlensaure Zinkoxyd verbindet sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit dem Zinkoxydhydrat. Bei der Fällung der Auflösungen eines Zinkoxydsalzes durch kohlensaures Alkali kann man daher besser den Einfluß des Wassers erkennen, als bei den Salzen anderer Metalloxyde, deren Carbonate und Hydrate Verbindungen bilden, welche mit einer gewissen Hartnäckigkeit dem Einfluß des Wassers widerstehen. Es bilden sich zwar bei der Fällung der Zinkoxydsalze Verbindungen nach einfa-

¹⁾ In neuerer Zeit ist es Struve gelungen die Verbindung 2CuC+3CuH+3H darzustellen. (Verhandlungen der mineralog. Gesellschaft in Petersburg Jahrg. 1850 bis 51.)

chen Verhältnissen zwischen dem Carbonat und Hydrat, oft aber werden diese, besonders bei Versuchen mit kleinen Quantitäten, durch den ferneren Einfluss des Wassers beim Trocknen und bei einer Temperatur von 100° leichter zersetzt als die Verbindungen von anderen Metalloxyden.

Das Cadmiumoxyd weicht, da seine Verwandtschaft zur Kohlensäure weit bedeutender ist, als die zum Wasser, von dem Verhalten der anderen Metalloxyde bedeutend ab, indem aus concentrirten und verdünnten kalten Auflösungen durch kohlensaures Alkali fast eine neutrale kohlensaure Verbindung oder vielmehr 10 CdC+CdH+2H gefällt wird; der aus verdünnten kalten Auflösungen, besonders aber der aus verdünnten heißen Auflösungen gefällte Niederschlag enthält etwas Cadmiumoxydhydrat mehr.

Aus der Verbindung des Silberoxyds mit der Kohlensäure kann, da dieses Oxyd zur Kohlensäure eine weit größere Verwandtschaft als zum Wasser zeigt, letzteres keine Kohlensäure vertreiben.

Auch aus den kohlensauren Salzen anderer sehr starker Basen wird Kohlensäure durch Wasser nicht ausgeschieden. Namentlich werden durch kohlensaure Alkalien in den Auflösungen der Salze der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde Fällungen von neutralen kohlensauren Verbindungen hervorgebracht.

Die Verwandtschaft, welche das Wasser, wenn es als Säure auftritt, gegen Basen äußert, scheint in manchen Fällen fast eben so groß zu seyn, wie die, welche die Kohlensäure zu denselben Basen besitzt. Denn gerade dieselben Basen, welche mit der größten Hartnäckigkeit Wasser bei den höchsten Temperaturen zurück behalten, binden auch die Kohlensäure mit solcher Verwandtschaft, daß sie bei denselben hohen Temperaturen nicht von ihnen entweichen kann. Diese Basen sind Kali, Natron, Lithion (?) Baryterde, Strontianerde und Kalkerde. Die letztere verliert bekanntlich schon bei Rothgluth sowohl die Kohlensäure als auch das Wasser.

Wenn aber auch von diesen starken Basen die Kohlensäure und das Wasser mit fast gleicher Verwandtschaft gebunden werden, so ist doch nicht zu läugnen, dass die Kohlensäure die stark basischen Eigenschaften der Alkalien und der alkalischen Erden weit mehr abzustumpfen vermag, als diess das Wasser zu thun im Stande ist. Diess ist so bekannt, dass man die kohlensauren Verbindungen jener Basen allgemein schon vor sehr langer Zeit den Namen der milden gegeben hat, im Gegensatz zu den ätzenden Verbindungen, wie die Hydrate derselben genannt werden. Sehr schwache Säuren, welche die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien nicht auszutreiben vermögen, und sich daher nicht mit diesen Basen verbinden können, wenn sie im kohlensauren Zustand mit ihnen in Berührung kommen, verbinden sich sogleich mit den Hydraten derselben. Die wässerige Auflösung von Cyanwasserstoffsäure verliert ihren charakteristischen Geruch. wenn sie zu einer Auflösung von Alkalihydrat gegossen wird, da sich sogleich ein alkalisches Cyanmetall bildet, und wendet man eine alkoholische Auflösung der Cyanwasserstoffsäure an, so tritt, nach der Uebersättigung mit Alkalihydrat, der Geruch des Alkohols hervor, der vorher durch den der Cyanwasserstoffsäure ganz verdeckt wurde. Bei Anwendung von kohlensauren Alkalien verschwindet aber der Geruch der Cyanwasserstoffsäure nicht: es bildet sich kein alkalisches Cyanmetall, oder nur Spuren davon, wenn die Cyanwasserstoffsäure mit der Auflösung des kohlensauren Alkalis bis zur Trockniss abgedampft wird. Aehnlich der Cvanwasserstoffsäure verhält sich in dieser Hinsicht die Osmiumsäure. Wenn osmiumsaures Kali in Wasser aufgelöst wird, so wird durch den Einflus des Wassers schon etwas Osminmsäure frei. Uebersättigt man daher die Auflösung der Osmiumsäure in Wasser durch Kalihydrat so verschwindet der widerliche Geruch derselben nicht vollkommen, doch bei weitem mehr, als wenn statt des Hydrats kohlensaures Kali hinzugefügt worden ist.

Bei den verschiedenen Temperaturen ist aber bei den Basen die Verwandtschaft zum Wasser bald größer, bald geringer, als die der Kohlensäure. Es ist möglich, dieß durch Versuche näher zu ermitteln.

Dass bei der gewöhnlichen Temperatur, und auch bei der Kochhitze des Wassers die Verwandtschaft der alkalischen Erden zur Kohlensäure größer seyn muß als zum Wasser, ergiebt sich daraus, das aus den kalten und heißen Auslösungen der neutralen Salze dieser Basen durch kohlensaure Alkalien neutrale kohlensaure Verbindungen gefällt werden.

Was aber das Verhalten dieser Basen zur Kohlensäure und zum Wasser bei höheren Temperaturen betrifft, so verdanken wir Gay-Lussac und Thenard eine Reihe von interessanten Untersuchungen in dieser Hinsicht, welche schon vor langer Zeit angestellt sind '). Sie erhitzten kohlensaure Barvterde, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron bis zur Rothgluth, ohne aus ihnen Kohlensäure entwickeln zu können; so wie aber Wasserdampf über die rothglühenden kohlensauren Salze geleitet wurde, entband sich sogleich Kohlensäuregas. Auch kohlensaure Kalkerde wurde demselben Versuche unterworfen, und man überzeugte sich, dass dieselbe Temperatur, bei welcher noch keine Zersetzung des Salzes stattfand, eine reichliche Entwicklung von Kohlensäuregas veranlasste, so wie Wasserdampf darüber geleitet wurde.

Diese Versuche sind in neuester Zeit von Jacquelin wiederholt worden 2). Er hat ganz dieselben Resultate erhalten, wie schon vor 40 Jahren seine berühmten Landsleute, deren Arbeiten er aber nicht erwähnt.

Was die kohlensaure Baryterde betrifft, so hat schon Priestley im Jahre 1788 gezeigt, dass dieselbe beim Glühen Kohlensäure verliert, wenn man dabei Wasserdämpse über sie leitet ³).

- 1) Recherches physico-chemiques Bd. 2, S. 182.
- 2) Annales de Chimie et de Physiques 3. Reihe Bd. 32, S. 421.
- 3) Kopp's Geschichte der Chemie Bd. 4, S. 44.

Dumas, welcher den Einfluss des Wassers bei der Causticirung des kohlensauren Kalkes beim Brennen des Kalksteins in Kalköfen als gewiss annimmt, stellt dafür zwei Erklärungen auf 1). Man kann, sagt er, entweder annehmen, dass das Wasser auf die kohlensaure Kalkerde wirkt, indem es vorübergehend ein Kalkerdehydrat bilde und auf eine kurze Zeit die Stelle der Kohlensäure einnehme, worauf das Kalkerdehydrat selbst durch die Rothgluth zersetzt wird, oder das Wasser wird durch die Kohle, durch welche der kohlensaure Kalk erhitzt wird, zersetzt, und verwandelt sich in verschiedene Gasarten, von welchen ein Theil aus Kohlenwasserstoffgas besteht. Wenn diess auf die Kohlensäure des Kalks wirkt, so bildet sich Kohlenoxyd, wodurch die Ausscheidung der Kohlensäure von der Kalkerde begünstigt wird. Es ist, meint Dumas, eine alte Erfahrung, dass die feuchten Kalksteine, schueller und leichter causticirt werden als die trocknen, und man pflegt daher letztere mit Wasser zu besprengen, wenn man sie in den Kalkofen bringt.

Gay-Lussac meint ²), dass die erste dieser beiden Erklärungen nicht angenommen werden kann, da das Kalkerdehydrat sich durch die Hitze bei einer weit niedrigeren Temperatur zersetzt, als bei welcher der Kalk durch den Einflus des Wassers die Kohlensäure verliert. Was aber die zweite Erklärung betrifft, bei welcher nur die Erscheinungen in Betracht gezogen worden sind, welche in den Kalkösen stattfinden, so könne sie nicht auf die Versuche angewandt werden, welche er selbst in dieser Hinsicht angestellt habe.

Gay-Lussac brachte zu dem Ende Stücke von Marmor in eine Porcellanröhre, und erhitzte diese in einem Ofen so stark, dass der Marmor ansing sich zu zersetzen. Er minderte darauf die Hitze bis zur dunklen Rothgluth, wodurch die Kohlensäure-Entwicklung aufhörte, die aber sogleich wieder ansing, als Wasserdampf durch die Röhre

¹⁾ Traité de Chimie appliquée aux arts Bd. 2, S. 482.

²⁾ Ann. de Chim. et de Physique Bd. 63, S. 220.

geleitet wurde. Unterbrach man das Zuleiten des Dampfs, so hörte auch sogleich die Kohlensäure-Entwicklung auf, die aber wieder anfing, wenn von Neuem Wasserdampf zugeleitet wurde. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass der Wasserdampf in der That die Zersetzung der kohlensauren Kalkerde durch die Hitze begünstigt, und dass durch seine Mitwirkung diese Zersetzung bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen könne, als bei welcher sie sonst stattfindet.

Gay-Lussac ist der Meinung, dass der Wasserdampf hierbei nur mechanisch wirke. Wenn die kohlensaure Kalkerde, sagt er, durch die Hitze bis zu dem Punkte gebracht worden ist, wo sie sich zu zersetzen ansängt, so bildet sich um sie eine Atmosphäre von Kohlensäure, welche die fernere Entwicklung verhindert. Wenn sich also Kohlensäure noch ferner entwickeln soll, so muß diese den Druck jener Atmosphäre überwinden. Man muß dann also entweder eine noch höhere Temperatur anwenden, oder die Atmosphäre von Kohlensäure entsernen, entweder durch den lustleeren Raum, oder durch Wasserdamps, oder durch eine andere Gasart, wie z. B. durch atmosphärische Lust.

In der That suchte Gay-Lussac diese Ansicht dadurch zu beweisen, dass er atmosphärische Lust auf ähnliche Weise, wie früher Wasserdamps, über kohlensaure Kalkerde bei einer Temperatur leitete, die etwas niedriger als die war, durch welche jene sich zu zersetzen anfangen musste. Es fand dadurch eine Kohlensäure-Entwicklung statt, die aber sogleich aushörte, als man mit dem Zuleiten der Lust nachliess.

Die Ansicht von Gay-Lussac, dass der Wasserdampf die Entwicklung von Kohlensäure aus der kohlensauren Kalkerde nicht aus dem Grunde begünstigen kann, dass sich vorübergehend ein Kalkerdehydrat bilde, weil dieses sich durch die Hitze bei einer weit niedrigeren Temparatur zersetze, als bei welcher die Kalkerde durch den Einfluss des Wasserdamps die Kohlensäure verliert, ist von ihm durch keine Versuche bewiesen worden. Da man die

Temperaturen, bei welchen das Kalkerdehydrat das Wasser und die kohlensaure Kalkerde die Kohlensaure verliert, noch nicht genau kennt, so wurden in dieser Hinsicht einige Versuche angestellt.

Reines Kalkerdehydrat verliert bei 100° C. nichts von seinem Gewicht. Bis zu 200° C. im gut bedeckten Platintiegel erhitzt nahmen 2,007 Grm. sogar um 0,003 Grm. an Gewicht zu, was nur von absorbirter Kohlensäure herrühren konnte. Das Gewicht vermehrte sich noch um 0,014 Grm. als die Hitze bis zu 300° C. gesteigert wurde, und die Gewichtszunahme betrug noch ferner 0,020 Grm. als eine Temperatur angewandt wurde, die nicht mehr durch das Quecksilberthermometer bestimmt werden konnte, die aber wohl 400° C. betragen mochte. Dass diese Zunahme in Kohlensäure bestand, obgleich der Tiegel sorgfältig bedeckt erhalten wurde, ergab die Untersuchung, nach welcher das bis zu dieser Temperatur erhitzte Hydrat im Hundert bestand aus:

		Sauerstoff.
Kalkerde	77,10	21,92
Wasser	14,94	13,28
Kohlensäure	7,96	5,79
	100,00.	·

Das Kalkerdehydrat hatte also bei ungefähr 400° C. nur einen Theil, und zwar noch nicht die Hälfte des Wassers verloren.

Kohlensaure Kalkerde, durch Fällung von Lösungen von Chlorcalcium und von kohlensaurem Ammoniak erhalten, nahm von 100° bis zu 160° C. erhitzt nicht an Gewicht ab. Bei 200° C. erlitten 2,185 Grm. einen Gewichtsverlust von 0,001 Grm., der sich aber nicht vermehrte als die Temperatur bis zu 300° C. gesteigert wurde. Der Platintiegel mit der kohlensauren Kalkerde wurde darauf in einen größeren Platintiegel gebracht, der als Luftbad diente. Als dieses zur deutlich sichtlichen Rothgluth gebracht wurde, so erlitt das Salz noch keine Gewichtsverminderung, und erst als der äußere Tiegel zur starken

Rothgluth gebracht, und die Temperatur im innern Tiegel wohl 400° C. überstieg, wurde ein geringer Gewichtsverlust von 4 bis 5 Milligrammen bemerkt.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die Kohlensäure aus der kohlensauren Kalkerde zwar bei einer höheren Temperatur ausgetrieben wird, als das Wasser aus dem Kalkhydrat; dass aber letzteres sich erst bei einer Temperatur verslüchtigt, die der Rothgluth nahe kommt, so dass der Unterschied zwischen beiden Wärmegraden nicht so bedeutend ist, wie man es aus Gay-Lussac's Aeusserungen vermuthen sollte.

Dass die Erklärung, welche Gay-Lussac von der Austreibung der Kohlensäure durch Wasserdampf giebt, und welche in alle Lehrbücher der Chemie, auch in das von Berzelius übergegangen ist, nicht die richtige seyn kann, läst sich schwerer gerade bei der kohlensauren Kalkerde beweisen, als bei anderen kohlensauren Basen, welche in der Rothgluth noch nicht zersetzt werden, und keine Kohlensäure entwickeln. Bei diesen aber ist es leicht zu zeigen, dass wenn durch Wasserdampf Kohlensäure aus ihnen ausgetrieben wird, dies durch die chemische Masse des Wassers geschieht, welches als Säure die Stelle der Kohlensäure zu ersetzen strebt.

Besonders genügend läßt sich dieß bei der kohlensauren Baryterde beweisen.

Sowohl künstlich bereitete kohlensaure Baryterde als auch Witherit in ganzen Stücken in einem Ofen in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase bis zur starken Rothgluth gebracht, zersetzten sich nicht, und es entband sich aus ihnen keine Kohlensäure, sowohl wenn sie für sich erhitzt wurden, als auch wenn ganz trockne atmosphärische Luft oder trocknes Wasserstoffgas darüber geleitet wurden. Die Gase waren vorher sorgfältig durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet worden. Wurde aber über das rothglühende kohlensaure Salz feuchte atmosphärische Luft geleitet, welche über eine Oberfläche von Wasser gestanden hatte, so entband sich

sogleich Kohlensäuregas. Eben so wie diese, aber nicht gerade bedeutender, wirkte Wasserdampf. Wurde nach letzteren Versuchen die geglühte kohlensaure Baryterde mit Wasser übergossen, und dasselbe abfiltrirt, so brachte Schwefelsäure in der filtrirten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag hervor.

Aehnlich wie kohlensaure Baryterde verhielt sich kohlensaures Kali. Es wurde in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, einer Rothglühhitze ausgesetzt, bei welcher es nicht schmelzen, und nicht einmal mit der Glasröhre zusammensintern konnte, obgleich diese durch die Hitze sich krümmte. Es wurde aus ihm durch ganz trockne Gase keine Kohlensäure ausgetrieben, wohl aber durch feuchte atmosphärische Luft und Wassergas.

Das angewandte kohlensaure Kali war vor längerer Zeit durch Abdampfen einer Lösung in einem Silberkessel erhalten worden. Wie es zum Versuche angewandt wurde war es frei von Kalihydrat. Das empfindlichste Reagens um die kleinste Menge desselben in einer großen Menge von kohlensaurem Alkali zu entdecken ist eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Man löst das kohlensaure Alkali in kaltem Wasser auf, und bringt einen oder einige Tropfen der Silberoxydlösung hinzu. entsteht dadurch ein rein weißer Niederschlag nur bei gänzlicher Abwesenheit von Kalihydrat, welches sich aber auch in der kleinsten Menge verräth, wenn der Niederschlag eine bräunliche Färbung hat. Wendet man aber mehr als einen oder einige Tropfen der Silberoxydlösung an, so ist der Niederschlag immer weiss, wenn nicht die Menge des Kalihydrats bedeutender ist. Es ist nothwendig, dass bei diesen Versuchen das kohlensaure Alkali nur in kaltem Wasser aufgelöst wird, denn ist die Auflösung heifs, so erzeugt sich in derselben durch die ersten Tropfen der Silberoxydlösung immer, auch bei gänzlicher Abwesenheit von Alkalihydrat ein brauner Niederschlag von basisch kohlensaurem Silberoxyd 1).

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 85, S. 315.

Wurde dasselbe kohlensaure Kali im Platintiegel beim Zutritt der Luft geglüht, ohne geschmolzen zu werden, so wurde in der Auflösung desselben in kaltem Wasser durch den ersten Tropfen der Silberoxydlösung ein bräunlicher Niederchlag erzeugt. Wie dieses geglühte kohlensaure Kali verhielt sich auch das in der Glasröhre erhitzte, über welches feuchte Luft und Wassergas geleitet worden war.

Durch diese Versuche wird es klar, dass der Wasserdampf bei der Entwicklung von Koblensäure aus starken Basen nicht mechanisch wirke, sondern dass das Wasser die Kohlensäure aus den Verbindungen austreibt, um sich mit den Basen derselben zu verbinden. Ich will zwar zugeben, dass die mechanische Wirkung des Wasserdampss unter gewissen Umständen die Zersetzung etwas befördern und die Austreibung ein wenig begünstigen könne, aber es geht aus den beschriebenen Versuchen hervor, dass diese mechanische Wirkung des Wasserdamps nur eine sehr untergeordnete seyn kann.

Das kohlensaure Natron verhält sich bei erhöhter Temperatur etwas anders als das kohlensaure Kali. Wird es auf dieselbe Weise in Glasröhren bei einer Temperatur behandelt, bei welcher es noch nicht schmilzt, sondern nur stark zusammensintert, so verliert es Kohlensäure, sowohl wenn ganz trockne Gase, als auch wenn feuchte atmosphärische Luft und Wasserdampf darüber geleitet werden.

Ich überzeugte mich bei diesen Versuchen nicht nur, dass Kohlensäure entwickelt wurde, die einen Niederschlag in Kalkwasser hervorbrachte, sondern prüste auch das angewandte kohlensaure Natron. Nach den Versuchen wurde in der Auslösung desselben in kaltem Wasser durch den ersten Tropsen der salpetersauren Silberoxydauslösung eine bräunliche Fällung erzeugt, worauf durch eine größere Menge von letzterer Lösung ein weißer Niederschlag sich bildete.

Es entweicht schon Kohlensäure, wenn eine Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht wird, die, wenn die fortgehenden Dämpfe durch Kalkwasser geleitet werden, dasselbe trüben. Es entsteht dabei Natronhydrat, dessen Gegenwart durch Silberoxydlösung erkannt werden kann. Aber es entbindet sich hier bei weitem weniger Kohlensäure, als wenn über das Salz bei einer höheren Temperatur feuchte Luft oder Wasserdampf geleitet wird.

Jacquelin hat ebenfalls die Bemerkung gemacht, dass eine Auflösung von kohlensaurem Natron durchs Kochen Kohlensaure verliert.

Wird eine Auflösung von kohlensaurem Kali gekocht, so entwickelt sich ebenfalls Kohlensäure, doch noch weit weniger als unter gleichen Umständen aus dem kohlensauren Natron ausgetrieben wird.

Es wurden diese Versuche in gläsernen Kolben angestellt. Man könnte einwenden, dass die Entwicklung der Kohlensäure zum Theil wenigstens dadurch bedingt worden wäre, dass das kohlensaure Alkali das Glas angreife, und das Alkali sich mit der Kieselsäure verbunden hätte. Diess war aber nicht der Fall. Und wenn auch das Glas des angewandten Kolbens stark angegriffen worden wäre, so würde diess bei etwas verdünnten Auflösungen von keinem Einfluss gewesen seyn. Denn Kieselsäure und selbst Borsäure sind so schwache Säuren, dass sie in verdünnten Auflösungen der kohlensauren Alkalien die Kohlensäure gar nicht, oder nur in einem sehr schwachen Maasse auszutreiben vermögen, so dass bei Anwesenheit einer sehr großen Menge von Wasser dieses kräftiger wirken kann als jene Säuren, deren Wirkung auf kohlensaure Alkalien erst dann anfängt, wenn die größte Menge des Wassers vertrieben, und dadurch die chemische Masse desselben gegen die des Wassers bedeutender geworden ist. Wird daher fein zertheilte Kieselsäure zu einer verdünnten Auflösung der kohlensauren Alkalien hinzugefügt, und das Ganze gekocht, so ist die Entwicklung der Kohlensäure nicht bedeutender, als wenn sie nicht hinzugefügt worden wäre. Ich werde diesen Gegenstand im weitern Verlaufe dieser Arbeit noch ausführlicher erörtern, wenn ich zu dem VerVerhalten des Wassers gegen Borsäure und gegen Kieselsaure in borsauren und kieselsauren Salzen gekommen seyn werde.

Ich muss bei diesen Versuchen noch auf einen Umstand ausmerksam machen, der bisweilen zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Wenn man geringe Mengen von Kohlensäure erkennen will, welche sich gemeinschaftlich mit Wasserdämpsen entwickeln, so muss man, wenn dieselben in Kalkwasser beim Ausschluss der Luft geleitet werden, dasselbe nicht zu concentrirt, sondern verdünnt anwenden. Die Temperatur des Kalkwassers- wird durch die Condensation der Wasserdämpse stark erhöht, so das, obgleich die Menge des Wassers dadurch vermehrt wird, auch bei Abwesenheit von Kohlensäure bisweilen eine Trübung entstehen kann, da die Kalkerde in heißem Wasser schwerlöslicher als in kaltem ist.

Kohlensaure Kalkerde (künstlich bereitete) mit Wasser gekocht, verliert keine Kohlensäure, oder wenigstens nur höchst zweideutige Spuren davon. Die Unlöslichkeit derselben in Wasser ist Ursache, dass dasselbe bei erhöhter Temperatur nicht so auf dieselbe einwirken kann, wie auf kohlensaures Natron.

Kohlensaures Lithion mit Wasser gekocht entwickelt Kohlensaure, doch weit weniger, als kohlensaures Natron. Die Ursache davon ist indessen auch wohl die große Schwerlöslichkeit. Denn wird kohlensaures Lithion in einer Glasröhre geglüht, und sowohl feuchte als auch trockne Gase darüber geleitet, so erhält man sehr viel Kohlensäure, so daß oft der Niederschlag in geringen Mengen von Kalkwasser dadurch wieder aufgelöst wird. In der Auflösung des geglühten Salzes in Wasser bringt auch die Silberoxydauflösung einen weit stärker braunen Niederschlag hervor, als in der von den andern auf gleiche Weise behandelten kohlensauren Alkalien.

Da aber das kohlensaure Lithion so leicht schmelzbar ist, so war durch das Schmelzen desselben das Glas stark angegriffen worden. Der Versuch wurde deshalb mit koh-

Digitized by Google

lensaurem Lithion wiederholt, das in einem Platinschiffchen in einer Glasröhre zur Rothgluht erhitzt wurde, während feuchte oder trockne Gase darüber geleitet wurden. Die Entwicklung der Kohlensäure war eben so stark wie zuvor; das Platin wurde durch das ätzende Lithionhydrat sehr stark oxydirt.

Kohlensaure Strontianerde (Strontianit aus Schottland) in einer Glasröhre geglüht verliert viel Kohlensaure, nicht bloß wenn feuchte atmosphärische Luft oder Wasserdampf, als auch selbst wenn trockne Luft oder trocknes Wasserstoffgas darüber geleitet werden. Wird der geglühte Strontianit mit Wasser übergossen, dieses darauf filtrirt, so überzieht sich die Oberfläche der filtrirten Flüssigkeit, durch den Zutritt der Luft, mit einer Haut von kohlensaurer Strontianerde.

Jacquelain 1) hat gezeigt, dass das kohlensaure Natron durch blosses Schmelzen Kohlensäure verliert, und zwar 1,07 und 2,13 Proc. und selbst auch dann, wenn das Schmelzen und das nachherige Erkalten in einem Strome von Kohlensäuregas stattfindet.

Diese Thatsache ist richtig, doch ein so bedeutender Verlust an Kohlensäure, wie ihn Jacquelain angiebt, konnte bei Wiederholung seiner Versuche nicht erhalten werden.

Das angewandte kohlensaure Natron war durch sehr gelindes Glühen des zweifach-kohlensauren Salzes erhalten worden. 1,403 Grm. desselben im Platintiegel schwach geglüht erlitten keinen Gewichtsverlust. Im bedeckten Tiegel geschmolzen, und 5 Minuten hindurch im Fluss erhalten, betrug der Gewichtsverlust 0,007 Grm. oder 0,5 Proc. Wurde der Tiegel der stärksten Hitze ausgesetzt, welche ihm vermittelst einer guten Spirituslampe gegeben werden konnte und das Salz im bedeckten Tiegel eine Viertelstunde bei derselben hindurch geschmolzen, so konnte dadurch kein fernerer Gewichtsverlust erhalten werden. Es wurde auch kein Verlust bemerkt, als das Schmelzen bei

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique 3. Reihe Bd. 32, S. 205.

derselben Hitze eine Viertelstunde wiederholt wurde. Beim Oeffnen des Tiegels wurde das fließende Salz fest, und konnte bei offenem Tiegel nicht im geschmolzenen Zustand erhalten werden; nach dem Bedecken des Tiegels wurde es indessen leicht wieder flüssig, aber es hatte auch dadurch keinen Gewichtsverlust erlitten. Es wurde darauf stark mit Wasser beseuchtet getrocknet und 3 Stunden hindurch bei der stärksten Hitze geschmolzen, ohne dass es sich am Gewichte veränderte.

Der Versuch wurde mit 1,886 Grm. wiederholt. Das kohlensaure Natron war schwach geglüht aber nicht geschmolzen worden. Durch wiederholtes schwaches Glühen, wodurch das Salz nicht zum Schmelzen kam, veränderte es sein Gewicht nicht. Durchs Schmelzen beim bedeckten Tiegel verlor es 0,006 Grm. oder 0,32 Proc. Als aber das Glühen und Schmelzen bei der stärksten Hitze 3 mal wiederholt wurde, und jedesmal eine halbe Stunde hindurch währte, konnte kein Gewichtsverlust dadurch hervorgebracht werden.

Bei einem dritten Versuche verloren 0,845 Grm. des kohlensauren Natrons durchs Schmelzen während einer halben Stunde bei der stärksten Hitze 0,003 Grm. oder 0,32 Proc. Das Glühen und Schmelzen wurde zweimal wiederholt, und dauerte jedesmal eine halbe Stunde hindurch; aber der Gewichtsverlust konnte dadurch nicht vermehrt werden.

Als die geschmolzenen Salze von den drei Versuchen, in kaltem Wasser gelöst, durch Silberoxydlösung geprüft wurden, zeigten sie alle einen kleinen Gehalt von Natronhydrat.

Im geschmolzenen Salze ist das kohlensaure Natron mit etwas Natronhydrat verbunden anzunehmen; das Natronhydrat aber konnte nur durch den Wassergehalt der Luft erzeugt worden seyn. Der Verlust des kohlensauren Natrons an Kohlensäure war daher bedeutender, als es sich aus dem Gewichtsverlust ergiebt, und zwar um etwas mehr als die Hälfte desselben, indem Kohlensäure durch Wasser ersetzt

Digitized by Google

worden ist. In jedem Falle aber ist der Verlust an Kohlensäure weit geringer als der, der bei den Versuchen von Jacquelain stattgefunden hat.

Auffallend aber ist der Umstand, das das Salz nach dem ersten Schmelzen durch ferneres Glühen, auch wenn es vor demselben mit Wasser beseuchtet worden ist, keinen Gewichtsverlust erleidet. Man könnte daher wohl auf die Ansicht kommen, das die Entwicklung der kleinen Menge von Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali vielleicht durch eine geringe Oxydation des Platins bedingt würde, wodurch sich wie beim Schmelzen von Alkalihydrat im Platintiegel eine Verbindung von Platinoxyd und Alkali erzeugt. Es war indessen die innere Oberstäche des Tiegels nach den Versuchen vollkommen blank und metallisch.

Das kohlensaure Kali verhält sich beim Schmelzen im Platintiegel dem kohlensauren Natron ähnlich.

1,337 Grm. des kohlensauren Kalis, durch schwaches Glühen aus krystallisirtem zweifach-kohlensaurem Kali erhalten, erlitten keine Gewichtsveränderung, als sie lange Zeit hindurch im Platintiegel einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wurden, bei welcher das Salz noch nicht zum Schmelzen kam. Aber nach dem heftigsten Glühen über der Spirituslampe, welches eine halbe Stunde hindurch fortgesetzt wurde, und durch welche das Salz zum Schmelzen gebracht worden war, war der Gewichtsverlust 0,004 Grm. Noch einmal derselben Hitze während einer halben Stunde ausgesetzt, fand ein neuer Gewichtsverlust von 0,001 Grm. statt, der also im Ganzen 0,36 Proc. betrug. Durch ferneres starkes Glühen aber, auch wenn es lange fortgesetzt und das Salz vorher mit Wasser befeuchtet wurde, konnte kein neuer Gewichtsverlust hervorgebracht werden.

Ich habe schon früher bei einer anderen Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, das das kohlensaure Lithion beim Schmelzen im Platintiegel Kohlensäure verliert, und zwar weit bedeutendere Mengen als die andern kohlensauren Alkalien. Nach jedesmaligem Schmelzen verliert es einige Milligramme an Gewicht, und nach 6 Schmelzungen betrug der Gewichtsverlust 3,8 Proc. 1). Im offnen Tiegel beim Zutritt der Luft geschmolzen, nimmt das Salz wieder Kohlensäure auf.

(Fortsetzung folgt.)

VII. Ueber Albumin und Casein; von N. Lieberkühn.

(Vorgelesen i. d. physikalischen Gesellschaft zu Berlin d. 21. Nov. 1851.)

Nach Lehmann's Untersuchungen (Lehrbuch der physiologischen Chemie Bd. I. S. 341) entsteht ein in Wasser fast unlösliches, auf 100 Theile salzfreien Albumin's, 4,69 Theile Kali enthaltendes Kalialbuminat, wenn man zu einer concentrirten Lösung von dem normalen in thierischen Flüssigkeiten enthaltenen Eiweise Kalilauge setzt und erhitzt.

Erhitzt man die Flüssigkeit nicht, sondern lässt man sie kurze Zeit stehen, so bildet sich eine dem vorigen ähnliche durchscheinende Gallerte, welche jedoch sowohl in kochendem Wasser als auch in kochendem Weingeist leicht löslich ist und sich in ihren wäsrigen Lösungen gerade so verhält, wie das von Scherer (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XL. S. 21 ff.) beschriebene Alkalialbuminat, welches er gewann, wenn er reines mit Wasser verdünntes Blutserum mit flüssigem Aetzkali versetzte.

Diese von mir bereits vorläufig in Müller's Archiv Jahrgang 1848 S. 26 beschriebene gallertige Substanz ist ein Kalialbuminat, welches leicht zu entfernendes überschüssiges Kali enthält und in seinen neutralen wäßrigen und weingeistigen Lösungen dazu benutzt werden kann, die meisten Verbindungen des Eiweißes im reinen für eine Atomgewichtsbestimmung brauchbaren Zustand zu gewinnen. Die nachfolgenden quantitativen und Elementar-Analysen

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 77, S. 298.

sind in dem Laboratorium des Hrn. Professor Heintz ausgeführt worden, dem ich für seine mir so vielsach gewährte Unterstützung hierdurch meinen innigsten Dank öffentlich abstatte.

Die Darstellung der Substanz geschah in der Weise, dass mit etwa gleichen Theilen Wasser verdünntes siltrirtes und wieder bis ungefähr zur ursprünglichen Consistenz bei 40°C. eingedampstes Eierweiss mit concentrirter Kalilauge versetzt wurde; es erstarrt dadurch die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden, gelblichen, sehr elastischen Masse, die um so sester wird, je concentrirter man die Eiweislösung anwendet.

Diese Masse wurde in etwa bohnengroße Stücke zerschnitten und dieselben in einem mit destillirten Wasser versehenen Becherglase aufgefangen, um das überschüssige Kali auszuziehen. Das Wasser wird hierauf nach kurzem Umrühren wieder abgegossen, indem man die etwas aufgequollenen Stücke der Substanz durch sehr poröses Leinewandgewebe zurückhält, und wird durch neues ersetzt.

Diese Operation wiederholt man so oft (etwa zehn Mal) als Lackmuspapier noch eine alkalische Reaction des aufgegossenen Wassers anzeigt, welches jedesmal eine geringe Menge der Substanz in Lösung enthält. Die farblosen Stücke werden nun sogleich mit Wasser oder Alkohol versetzt und gekocht. Dabei lösen sie sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die vollkommen neutral reagirt, wenn man sorgfältig ausgewaschen hat. Der Zutritt der atmosphärischen Luft muß so viel wie möglich beim Auswaschen der Substanz vermieden werden, weil sie nach längerer Einwirkung derselben sich nicht mehr in den genannten Flüssigkeiten auflöst.

Mit dem überschüssigen Kali wird auch zugleich das im Eiweis vorhandene Chlornatrium entfernt; der in der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd entstehende Niederschlag ist nämlich in Salpetersäure vollständig löslich.

Um größere Mengen filtrirtes und zur Untersuchung brauchbares Eiweiß zu gewinnen, wandte ich immer zugleich viele Filtra an und erneuerte dieselben mehrstündlich, sobald die Flüssigkeit nicht mehr gehörig ablief. Substanzverlust ist dabei freilich nicht zu vermeiden.

Zunächst wurden nun die durch Essigsäure und Phosphorsäure in der weingeistigen Lösung entstehenden, im Ueberschuss der Säure löslichen, gut ausgewaschenen Niederschläge der Untersuchung unterworfen. Dieselben unterscheiden sich im Ansehn weder getrocknet noch feucht merklich von coagulirtem Eiweis und liefern auch wie dieses ein sast weises Pulver beim Zerreiben.

Von der durch Essigsäure gefällten, fein zerriebenen, bei 130° C. im Luftbade getrockneten Substanz gaben mit einer Mischung von zwei Theilen Kupferoxyd und einem Theile Bleioxyd verbrannt 0,307 Grm. 0,6025 Grm. Kohlensäure und 0,194 Grm. Wasser;

0,187 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,204 Platin;

1,176 Grm. mit Kupferoxyd, nach der von Heintz angegebenen Methode verbrannt, 0,157 schwefelsauren Baryt.

Die Substanz hinterläßt bei der Verbrennung keinen wahrnehmbaren Rückstand.

Mulder nimmt auch noch den Phosphor als wesentlichen Bestandtheil des Eiweißes an. Ich vermochte denselben nicht nachzuweisen, wenn folgende Methode angewandt wurde, bei der der gesammte phosphorsaure Kalk entfernt wird. Filtrirte und fast bis zur Syrupsconsistenz bei 50° C. eingedampfte Eierweisslösung wurde mit concentrirter Essigsäure in großer Menge versetzt; zuerst fiel ein flockiger Niederschlag heraus, bald aber erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer consistenten Gallerte; diese wurde auf ein Filtrum gebracht und anfangs mit Essigsäure und nachher mit Wasser ausgewaschen; ein geringer Theil der Substanz geht dabei in Lösung über. Von der bei 130° C. im Luftbad getrockneten Substanz wurden 1,292 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron eingeäschert. Die bis zum Verschwinden der Kohle geglühte Masse löste sich beim Erwärmen in Wasser auf. Die Kohlensäure wurde durch Salpetersäure ausgetrieben. Auf Zusatz von Ammoniak und oxalsaurem Kali entstand auch nach längerer Zeit keine Trübung; auf Zusatz von schwefelsaurer Talkerde zeigten sich jedoch nach 48 Stunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit Spuren von Krystallen von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, bei der Wägung wurden erhalten 0,0005 Grm., was nur dem nicht vollständig gelungenen Auswaschen zuzuschreiben ist. Phosphor kann hiernach im Eiweiß nicht angenommen werden. Die Schwefelbestimmung wurde vergleichsweise auch nach der früher gebräuchlichen Methode vorgenommen; es gaben von derselben Substanz, welche, wie oben angeführt ist, in 100 Theilen 1,83 Schwefel lieferte, hier 1,037 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, 0,117 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,55 Proc. Schwefel.

Bei einem zweiten Versuch, nach der Methode von Heintz, gaben 1,121 Grm. Substanz 0,14 schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,71 Proc. Schwefel, und bei einem dritten gaben 0,957 Grm. Substanz 0,124 schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,79 Proc. Schwefel.

Zu diesen Versuchen, wie auch zu jeder der nachfolgenden Basenbestimmungen, ist immer eine besondere neutrale Lösung des Kalialbuminats dargestellt worden.

Von dem durch Phosphorsäure entstehenden Niederschlage lieferten, bei 130° C. getrocknet und mit dem oben angegebenen Gemenge von Kupferoxyd und Bleioxyd verbrannt, 0,365 Grm. 0,711 Kohlensäure und 0,234 Grm. Wasser und

0,157 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,175 Platin. Für 100 Theile ergiebt sich nach den angeführten Analysen:

				Berechnet.	Gefu	oden.
72	Aeq.	Kohlenstoff	5400	53,59	53,51	53,15
56	n _	Wasserstoff	70 0	6,95	7,03	7,13
9	"	Stickstoff	1577,25	15,65	15,61	15,88
22	n	Sauerstoff	2200	21,83	22,02	١ ′
1	»	Schwefel	200	1,98	1,83	23,84
		, -	10077,25.	100,00.	100,00.	100,00.

Diese Resultate stimmen im Kohlenstoff-, Wasserstoffund Stickstoff- mit den von Mulder, Scherer, Rüling gewonnenen im Allgemeinen überein, ergeben aber den Schwefelgehalt etwas höher und negiren den Phosphorgehalt gänzlich. Die gefundenen Mengen Schwefel gestatten, als constanten Gehalt, 2 Proc. anzunehmen, und wird dadurch Mulder's hypothetisches Sulfamid zur Aufstellung der Formel entbehrlich.

Der Niederschlag, welchen schweselsaures Kupseroxyd erzeugt, ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Rein ausgewaschen und getrocknet erscheint er als eine grüne, spröde Masse, die sich schwer pulvern läst; durch Erwärmen mit Säuren wird die Substanz entsärbt, aber nicht ausgelöst. Das Kupsersalz ist eine Verbindung nicht von schweselsaurem, sondern von reinem Kupseroxyd mit Eiweiss. Es wurde nämlich eine Probe desselben in Ammoniak aufgelöst. Die blaue Lösung gab mit Chlorwasserstoffsäure eine starke weise Fällung; in der davon absiltrirten Flüssigkeit machte Chlorbaryum nicht die geringste Trübung. Die Verbindung zeigte in den angewandten Quantitäten keine wägbaren Mengen von Kalk.

0,269 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,501 Kohlensäure und 0,1655 Grm. Wasser.

0,304 gaben 0,014 Kupferoxyd. Die durch Oxydation des Schwefels vom Eiweis gebildete Menge Schwefelsäure war nur äuserst gering; durch Auflösen des Rückstandes in verdünnter Chlorwasserstofsäure und Fällen mit Chlorbaryum wurden nur 0,0005 schwefelsaurer Baryt erhalten. Diess ergiebt für 100 Theile:

72	Aeq.	Kohlenstoff	5400	Berechnet. 51,07		Gefunden. 50,860
56	»	Wasserstoff	700	6,62		6,830
9	n	Stickstoff	1577,25	14,92		
22	**	Sauerstoff	2200	20,81	37,62	37,705
1	»	Schwefel	200	1,89 \		
1	n	Kupferoxyd	496	4,69		4,605
			10573,25	. 100,00.		100,000.

Die mittelst schwefelsauren Zinkoxyds aus der wäßerigen Lösung gefällte Substanz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, getrocknet von gelblicher Farbe und ziemlich leicht zerreiblich. Die Schwefelsäure geht nicht mit in die Verbindung ein. Denn der Rückstand der eingeäscherten Substanz giebt in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst mit Chlorbaryum nur Spuren von schwefelsaurem Baryt, die vom Schwefel des Eiweißes selbst herrühren. 0,450 Grm. lieferten 0,021 Zinkoxyd, und 0,405 Grm. gaben 0,748 Grm. Kohlensäure und 0,241 Wasser. Dieß beträgt für 100 Theile:

72	Aeq.	Kohlenstoff	5400	51,02		50,37
56	ມ	Wasserstoff	700	6,61		6,62
9	"	Stickstoff	1577,25	14,90)	
22	»	Sauerstoff	2200	20,79	37,58	38,35
1	"	Schwefel	200	1,89)	
1	»	Zinkoxyd	506,59	4,79		4,66
			10583,84.	100,00		100,00.

Zur Bestimmung der Substanz, wie sie in den neutralen Lösungen enthalten ist, die zur Fällung mit den angeführten Metallsalzen angewandt wurden, wurde eine mit vielem kochenden Alkohol gewonnene Lösung durch Aether gefällt. Der dadurch entstehende Niederschlag wurde mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen; er löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, bevor er läugere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen ist; lässt man denselben aber an der Luft trocknen, so wird er für beide Menstrua unlöslich. Auf dem Wasserbade kann er hei der Temperatur des kochenden Wassers nicht behandelt werden, ohne sich zu zersetzen. Er bildet getrocknet eine bernsteingelbe, schwer zerreibliche Masse, die in Wasser stark aufquillt und alsdann durchscheinend wird. Will man nur diese unlösliche Modification darstellen, so geschieht diess am leichtesten so, dass man die durch Kali erstarrte Eiweisslösung nur wenige Male mit Wasser auszieht und dann gleich in Alkohol kocht, filtrirt und mit Aether fällt. Der noch überschtissiges Kali enthaltende Niederschlag wird an der Luft getrocknet, fein pulverisirt und nun auf dem Filtrum so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagirt. Dieses Pulver kann in Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Von der besprochenen Substanz lieferten bei 130° getrocknet 0,588 Grm. 0,063 schwefelsaures Kali und schwefelsauren Kalk, wovon auf jenes 0,059 Grm. und auf letzteren 0,004 Grm. kommen.

0,368 Grm. gaben, bei derselben Temperatur getrocknet und mit Kupfer- und Bleioxyd verbrannt, 0,677 Kohlensäure und 0,221 Wasser. Diess beträgt für 100 Theile:

72	Aeq.	Kohlenstoff	5400	50,63		50,21
56	.n	Wasserstoff	700	6,56		6,65
9	»	Stickstoff	1577,25	14,79		
22	»	Sauerstoff	2200	20,63	37,29	37,70
1	w	Schwefel	200	1,87	\	
1	w	Kali	588,94	5,52	•	5,44
			10666,19.	100,00.		100,00.

Das Silbersalz wurde durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd gewonnen. Der flockige weiße Niederschlag schwärzt sich allmälig, wenn er der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. 0,670 Grm. hinterließen bei 130° getrocknet 0,042 Silber beim Einäschern.

0,342 Grm. gaben, bei derselben Temperatur getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, 0,342 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser. Diess beträgt für 100 Theile:

				Berechnet.		Gefunden.
144	Aeq.	Kohlenstoff	10800	49,73	-	49,41
113	»	Wasserstoff	1412,5	6,51	-	6,66
18	»	Stickstoff	3154,5	14,53		
45	»	Sauerstoff	4500	20,72	37,09	37,38
2	»	Schwefel	400	1,84		
1	»	Silberoxyd	1449,01	6,67 [′]		6,55
			21716,01.	100,00.		100,00.

Die Formel dieses Salzes ist also:

C72H56N9O23SAg+C72H56N9O22SH.

Der Niederschlag, welchen Chlorbaryum in der spiri-

tuösen Lösung bewirkt (in der wässrigen entsteht dadurch keine Fällung), ähnelt in der äusseren Form dem coagulirten Eiweis.

Von dem bei 130° C. im Luftbade getrockneten weißen Pulver gaben 0,697 Grm. 0,048 Grm. schweselsauren Baryt. Da möglicher Weise Chlor in der Verbindung enthalten seyn konnte, so wurde zu der etwaigen Bestimmung desselben eine nicht zu geringe Menge des Barytsalzes mit kohlensaurem Natron verkohlt und die Kohle mit Wasser extrahirt: in der mit Schweselsäure angesäuerten Flüssigkeit erzeugte jedoch salpetersaures Silberoxyd keine Fällung. Auch enthält diese Verbindung keine Beimengung von Kalk; der Rückstand der zur Bestimmung des Baryts eingeäscherten Substanz wurde mit kochendem Wasser behandelt, die absiltrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit oxalsaurem Kali versetzt, es entstand nur eine unbedeutende Trübung.

0,336 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,623 Kohlensäure und 0,206 Wasser. Diess beträgt für 100 Theile

144	Aeq.	Kohlenstoff	10800	50,89		50,59
113	»	Wasserstoff	1412,5	6,66		6,83
18	» ·	Stickstoff	3154,5	14,86)	
45	»	Sauerstoff	4500	21,24	37,95	38,14
2	»	Schwefel	400	1,88	}	
	»	Baryt	954,85	4,50	•	4,44
		•	21221,85.			

Die Formel dieses Salzes ist mithin:

Die Bleisalze konnten nicht rein dargestellt werden. Sowohl der durch basisch essigsaures als auch der durch salpetersaures Bleioxyd entstehende weiße, in Wasser unlösliche Niederschlag müssen als Gemenge betrachtet werden. Vom ersteren gaben 0,535 Grm. 0,130 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, und 0,526 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,823 Grm. Kohlensäure und 0,270 Grm. Wasser, oder in 100 Theilen

17,86 Bleioxyd 42,68 Kohlenstoff 5,70 Wasserstoff.

Diefs würde geben 43 Atome Kohlenstoff und 71 Atome Wasserstoff. Von dem durch salpetersaures Bleioxyd entstandenen Niederschlag lieferten 0,735 Grm. 0,128 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,489 Grm. gaben 0,834 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser, oder in 100 Theilen

12,78 Bleioxyd 46,50 Kohlenstoff 6,23 Wasserstoff.

Demnach würde diese Substanz 68 Atome Kohlenstoff und 110 Atome Wasserstoff enthalten, also als nahezu rein anzusehen seyn.

Die große Aehnlichkeit, welche sich in den Eigenschaften der Verbindungen des Eiweißes mit Alkalien und den in der Milch aufgelösten Substanzen zeigt, führte zu der Annahme, dass das lösliche Casein ein Alkalialbuminat sev. Scherer versetzte verdünntes Blutserum mit Aetzkali, wobei die alkalische Reaction des Aetzkali beinahe ganz verschwand, und fand, dass die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr gerann, und auf ihrer Obersläche eine Haut absetzte, die sich bei fortgesetztem Erwärmen wieder erneuerte, so oft sie abgenommen wurde. Eine weitere Uebereinstimmung wies er ferner so nach, dass er fein pulverisirtes Blutserum mit Weingeist kochte, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt waren. Der Weingeist ließ nach dem Erwärmen reichliche Flocken fallen, welche sich beim Kochen wieder auflösten. Eine weingeistige Caseinlösung verhält sich ebenso und hinterlässt nach Scherer's Beobachtung eine stark alkalisch reagirende Die Eigenschaft, welche das Kalialbuminat zeigt, wenn es aus der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt ist, oder auch wenn es unmittelbar durch Zusatz von Kalilauge zu einer Eiweisslösung sich bildet, diejenige Eigenschaft, dass es nach Einwirkung der atmosphärischen

Luft seine Löslichkeit ändert, bietet einen neuen Vergleichungspunkt zwischen demselben und dem Casein der Milch, dem Globulin der Krystalllinse, dem Alkalialbuminate des Blutes. Wenn man frische Milch der Kühe mit etwa gleichen Theilen Aether und so viel Alkohol versetzt, dass sie coagulirt, das Coagulum von der Flüssigkeit und dem sich oberhalb derselben absetzenden Fett trennt, mit einer gleichen Mischung zu wiederholten Malen auszieht, dann mit Weingeist kocht und die so erhaltene Lösung mit Aether fällt, so bekommt man einen fein flockigen Niederschlag, welcher beim Trocknen an der Luft beinahe unlöslich wird und zur Entfernung etwa noch vorhandenen Milchzuckers mit kochendem Wasser behandelt werden kann, ohne dass der Aschenrückstand die alkalische Reaction einbüst. Das Trocknen geschah in einer Porzellanschale bei einer Temperatur von 20° R. Es lieferten davon 0,623 Grm. bei 130° getrocknet 0,101 Grm. oder 16,2 Proc. stark alkalische reagirende Asche. Ich muß noch bemerken, dass dieser durch Aether entstehende Niederschlag sich schwer durch Filtration von der Flüssigkeit trennen lässt, indem sich leicht die Poren des Filtrums verstopfen; ich brachte alsdann die noch feuchte Masse auf ein neues Filtrum und so gelang es auch, sie mit ätherhaltigem Alkohol auszuwaschen. Ehe diese Verbindung mit der atmosphärischen Luft längere Zeit in Berührung gewesen ist, zeigt sie dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen, wie das in den Lehrbüchern beschriebene lösliche Casein und wie das aus der weingeistigen Lösung durch Aether gefällte Kalialbuminat, mit dem sie in jeder Hinsicht übereinstimmt, abgesehen vielleicht von dem noch näher zu untersuchenden Schwefelgehalt.

Es wird von mehreren Autoren angegeben, das sie oft beim Eindampfen der Milch eine in Wasser und Weingeist fast ganz unlösliche hornartige Masse als Rückstand gewonnen hätten. Dampft man eine Lösung vom Kalialbuminat ein, so erhält man stets dasselbe Resultat: es

wird nur ein sehr geringer Theil des Rückstandes von kochendem Wasser aufgenommen. Eben von der Kuh entnommene noch warme Milch verhielt sich bei den von mir angestellten Versuchen immer in dieser Weise; auf dem Wasserbade eingedampft, hinterließ sie einen sast unlöslichen Rückstand; wurde derselbe mit wenig Wasser gekocht, und die Flüssigkeit davon absiltrirt, so reagirte sie neutral, wie die angewandte Milch, und gab mit Säu-. ren einen unbedeutenden Niederschlag. Hatte dagegen die Milch vier bis fünf Stunden gestanden (bei einer Temperatur von etwa 12°R.), so war der Rückstand gelb, nicht hornartig, sondern mehr bröcklich; es löste sich im kochenden Wasser anscheinend mehr auf und während die Milch noch neutral war, erschien eine saure Reaction sehr deutlich, wenn man den zerriebenen Rückstand mit wenig Wasser anfeuchtete und das Lakmuspapier davon durchziehen liess. Eine erhebliche Quantität desselben zog ich mehrere Mal mit Aether aus, um die Butter so viel als möglich zu entsernen und behandelte ihn alsdann mit kochendem Weingeist, welcher filtrirt beim Erkalten sich trübte und feine Flocken fallen liess; auf Zusatz von Aether vermehrten sich diese noch, und zugleich wurde auch Milchzucker ausgeschieden. Die gefällte Substanz brachte ich auf ein Filtrum und wusch sie mit ätherhaltigem Weingeist aus. Das trockene Pulver enthielt noch viel Milchzucker, löste sich aber leicht und vollständig in wenig kochendem Wasser auf und verhielt sich wie das oft beschriebene lösliche Casein. Ich stellte es auch genau nach der von Simon vorgeschlagenen Methode dar; es wurde ziemlich frische Milch auf dem Wasserbade eingedampft, der zerriebene Rückstand mit kochendem Wasser extrahirt und auf ein Filtrum gebracht. Die ablaufende Flüssigkeit war nicht ganz klar und gab mit starkem Alkohol einen Niederschlag, welcher wieder aufgelöst und von neuem mit Alkohol gefällt wurde. Jetzt trocknete ich ihn auf einem Filtrum, der Milchzucker war nur in geringer Menge vorhanden und die Substanz war daher

diesmal nicht pulverformig, sondern klebte zu einem Stücke zusammen. Sie löste sich in wenig kochendem Wasser beinahe vollständig, in vielem fast gar nicht auf; die filtrirte Lösung war aber doch noch so concentrirt, dass sie beim Eindampfen Häute bildete; die eine Hälfte des Rückstandes wurde mit wenig, die andere mit vielem Wasser versetzt und beides gekocht, ersteres löste sich leicht, letzteres gar nicht auf. Daraus folgt, dass das Wasser nicht das Lösungsmittel für die Substanz ist, sondern dass vielmehr das Lösungsmittel durch die Verdünnung mit Wasser seine Lösungsfähigkeit verliert. Ich stellte den Versuch auch so an, dass ich die sich bildenden Häute während des Eindampfens zum Theil abnahm und in kochendes Wasser warf, die andern aber mit dem ganzen übrigen Rückstande in wenig Wasser kochte. Die ersteren lösten sich vollständig auf, die letzteren gar nicht.

War die Milch noch längere Zeit aus dem Organismus entfernt, so ward Lackmuspapier von der Milch bereits schwach geröthet, die Verbindung des Caseinalkali musste also gewiss zersetzt und milchsaures Alkali und etwas überschüssige Milchsäure vorhanden seyn. Die Milch gerann jetzt noch nicht beim Erhitzen; mit Alkohol und Aether behandelt gab sie eine Fällung, welche sich in kochendem Wasser zu einem Theile auflöste, und diese Lösung wich in ihren wesentlichen Eigenschaften von der des oben besprochenen Caseins nicht anderweitig ab, als nur darin, dass ein etwas größerer Ueberschuss von Essigsäure anscheinend nothwendig war, um die Fällung wieder aufzulösen, wie diess übrigens auch für das in den Lehrbüchern beschriebene lösliche Casein Geltung hat. Wurde diese Milch eingedampft, der zerriebene Rückstand mit Wasser gekocht und auf ein Filtrum gebracht, so wurde eine Flüssigkeit erhalten, die beim Erhitzen gerann und beim Erkalten wieder klar wurde, falls nämlich während des Filtrirens das auf das Filtrum geworfene sich abkühlte: geschah das nicht, so konnte man die coagulirte Substanz mit heißem Wasser auswaschen, und erwies sie sich dann auch

auch als unlöslich in kaltem Wasser und verhielt sich wie coagulirtes Eiweiß. Auch die Lösung des beim Erwärmen nicht gerinnenden durch Extraction der eingedampften Milch gewonnenen Caseins wird coagulirbar, wenn man es längere Zeit stehen läßt. Die geronnene Substanz verhält sich, wie die eben besprochene.

Wie das Kalialbuminat im Uebrigen dem Caseinnatron gleicht, so auch in dieser Hinsicht. Versetzt man nämlich eine neutrale Auflösung desselben mit etwas Milchsäure oder Phosphorsäure, so dass der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird, und dampft die Flüssigkeit ein: so lässt sich durch Extraction mit kochendem Wasser eine Auflösung gewinnen, welche beim Eindampfen Häute bildet, durch wenig Essigsäure gefällt und durch mehr wieder aufgelöst wird, beim Erhitzen nicht gerinnt und überhaupt mit dem aus der eingedampften nicht ganz frischen Milch extrahirten Casein übereinstimmt. Das in der frischen Milch enthaltene Caseinalkali und das oben beschriebene Alkalialbuminat giebt also, durch Milchsäure, Phosphorsäure, Essigsäure neutralisirt, eine Fällung von coagulirtem Casein oder Albumin, welches sich indessen in einem sehr geringen Ueberschuss der Säure wieder auflöst; man kann jedoch diesen Niederschlag in der Milch selbst nicht sehen, weil er nicht stark genug und die suspendirende Flüssigkeit undurchsichtig ist; dass er aber auf Zusatz von wenig Essigsäure oder Milchsäure wirklich entsteht und im geringen Ueberschuss sich wieder auflöst, beobachtet man an dem später zu besprechenden Serum der Milch selbst. Ist nun in einer Flüssigkeit schon ein geringer Ueberschuss der Säure vorhanden, oder bildet sich derselbe während des Eindampfens, so erhält man durch Behandlung des Rückstandes mit kochendem Wasser eine Substanz, welche alle auffallenden Eigenschaften des löslichen Caseinalkalis oder des Alkalialhuminats hat, ohne es jedoch zu seyn. Ehe ich bemerkte. dass die nicht eben dem Organismus entnommene noch neutrale Milch beim Eindampfen zuletzt sauer wird, und

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

ehe ich die analogen Eigenschaften des Alkalialbuminat beobachtete, hielt ich das so erhaltene lösliche Casein mit dem im Organismus vorkommenden für identisch: dies ist indessen keineswegs der Fall, sondern das nach den Angaben der Lehrbücher bereitete lösliche Casein ist stets ein Zersetzungsproduct, wenn es nicht aus der unmittelbar dem Organismus entlehnten Milch dargestellt wird: eben dann ist die herstellbare Quantität wieder so gering, das sie kaum zu Versuchen verwendet werden kann. Dazu versährt man am besten nach der von Scherer angesührten Methode, wonach die Milch sogleich mit Alkohol, oder Aether und Alkohol gefällt und der Niederschlag mit kochendem Weingeist oder Wasser extrahirt wird.

(Fortsetzung folgt.)

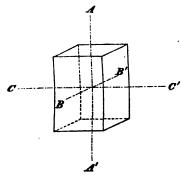
VIII. Bohrloch zu Warmbrunn.

In der Sitzung der Schlesischen Gesellschaft f. vaterländ. Cultur vom 21. Jan. d. J. gab Hr. Ingenieur Milch eine Uebersicht vom gegenwärtigen Stande der seit drei Jahren von ihm geleiteten Bohrung zu Warmbrunn. Das Bohrloch ist in Granit angesetzt, was hier zum ersten Mal nach einem patentirten Verfahren des Hrn. Milch ausgeführt wird, und hat bereits eine Tiese von 106 Fuss erreicht. Der Zweck des Unternehmens, den in ihrer Art so ausgezeichneten Quellen Warmbrunns mehr Wasser zu verschaffen, geht seiner Vollendung mit starken Schritten entgegen, indem schon jetzt aus dem Bohrloch eine doppelt so große Quantität Wasser von gleicher, ja noch etwas höherer Temperatur entströmt als sämmtliche Heilquellen Warmbrunns überhaupt liesern. Das Unternehmen wird ununterbrochen fortgesetzt.

IX. Ueber die Richtung der Schwingungen des Lichtäthers im geradlinig polarisirten Lichte; con VV. Haidinger.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Sitzungsberichten d. Wiener Akademie 1852 Januar.)

- I. Physikalischer Beweis für den Satz, daß die Schwingungen des Lichtäthers im geradlinig polarisirten Lichte auf der Polarisationsebene senkrecht stattfinden.
- 1. Beobachtung. Man betrachte einen dichromatischen einaxigen Krystall in einer auf der Krystallaxe senkrecht stehenden Richtung.



Die Linie AA' in beistehender Figur ist die Axe des Krystalls, BB' die Längsrichtung, in welcher das Auge den Krystall betrachtet, CC' die Querrichtung, senkrecht auf den beiden andern.

Man betrachte den Krystall erleuchtet von gewöhnlichem Lichte, und untersuche die Erscheinung des-

selben durch die dichroskopische Lupe in allen Azimuten senkrecht auf der Axe. Da von den zwei Bildern der dichroskopischen Lupe das eine ordinär, in der Richtung beider Bilder, das andere extraordinär, senkrecht auf dieser Richtung polarisirt ist, so erscheinen sie auch von den zwei verschiedenen Farbentönen des dichromatischen Krystalls verschieden gefärbt.

Wie immer man auch bei gleicher Stellung des Auges und der dichroskopischen Lupe den Krystall um die Axe AA' herumdrehen mag, immer bleibt die Erscheinung gleich;



das obere Bild O, in beistehender Figur, in der Richtung der Axe polarisirt und von der einen Durchsichtigkeits-Farbe A, das untere Bild E senkrecht auf der Axe polarisirt und von der andern Durchsichtigkeits-Farbe B des Krystalls.

Betrachtet man den Krystall in der Richtung der Axe, so erscheinen beide Bilder der dichroskopischen Lupe von gleicher Farbe, und zwar von der Farbe A, wie das ordinäre Bild der Beobachtungen senkrecht auf der Axe.

- 2. Lehrsatz. Die Schwingungen des Lichtäthers stehen senkrecht auf der Polarisationsebene.
- 3. Beweis. Im gewöhnlichen Lichte stehen die Schwingungsrichtungen des Lichtäthers in allen Azimuten senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung. Im geradlinig polarisirten Lichte liegen alle Schwingungsrichtungen in einer einzigen Ebene.

Bei jeder Beobachtung senkrecht auf der Axe erscheinen zwei Lichtstrahlen, die senkrecht gegen einander polarisirt sind. Es wird also für jede einzelne Beobachtung zwei Schwingungsebenen geben. Jede derselben ist bei dem durchaus homogenen Krystall durch eine eigenthümliche Farbe ausgezeichnet. Für die Summe der Beobachtungen rund um die Axe herum giebt es eine Schwingungsrichtung in der Richtung der Axe, und eine unendliche Anzahl von Schwingungsrichtungen, die sämmtlich in der senkrecht auf der Axe stehenden Ebene liegen.

In der Richtung der Axe erscheint nur eine Farbe, aber man beobachtet sie in allen Azimuten. Zu ihr gehören offenbar alle senkrecht auf der Axe stehenden Schwingungen, welche in der gleichen Farbe auch bei den Beobachtungen senkrecht auf der Axe wahrgenommen werden.

Die andere Farbe beobachtet man in der Richtung der Axe gar nicht, wohl aber in allen Azimuten rund um dieselbe. Für sie bleibt die einzelne in der Richtung der Axe stattfindende Schwingungsrichtung übrig. Die Beobachtung zeigt, dass diese Farbe senkrecht auf der Axe po-

larisirt ist. Sie wird aber durch die Schwingungen in der Richtung der Axe bedingt, also stehen auch die Schwingungen senkrecht auf der Polarisationsebene; was zu erweisen war.

Man könnte die Beweisführung auch so ausdrücken: Die drei senkrecht auf einander stehenden Linien seyen AA' die Axe, BB' die Längsdiagonale, CC' die Querdiagonale. Für diejenige Farbe, welche nur um BCB'C' herum, aber nicht in der Richtung der Axe, beobachtet wird, sind aus dem Punkte B betrachtet die Schwingungen parallel AA' oder parallel CC', gewis nicht parallel BB', denn diese wären longitudinal. Aus dem Punkte C betrachtet wären sie eben so gewiss parallel AA' oder parallel BB', gewiss nicht parallel CC', denn diese wären wieder longitudinal. Zu einer Farbe gehört aber nur eine Richtung von Schwingungen, BB' und CC' sind beide ausgeschlossen, aber AA'bleibt als die allein mögliche Schwingungsrichtung übrig. Sie steht senkrecht auf der Ebene BCB'C'. Aber diese ist senkrecht auf der Axe polarisirt, also stehen die Schwingungen auf der Polarisationsebene senkrecht.

Eine kleine Kugel von Turmalin, an welcher der ordinäre Strahl absorbirt ist und nur der extraordinäre noch Farbe und Durchsichtigkeit zeigt, kann als genaues Modell bei der gegenwärtigen Betrachtung dienen. Für die hellere Farbe existirt augenscheinlich keine auf der Axe senkrecht stehende Schwingung, sonst würde die Farbe auch in der Richtung der Axe, und nicht blos senkrecht darauf sichtbar seyn. Im gewöhnlichen Lichte erscheint hier in einem besonderen Falle, was bei den dichromatischen Krystallen im polarisirten Lichte immer beobachtet wird.

4. Anwendung. Da nun die verticalen der Axe parallelen Schwingungen zu der extraordinären Polarisationsebene gehören, so bleiben in jeder einzelnen Beobachtung für die ordinäre Polarisationsebene die horizontalen Schwingungen übrig, welche auf ihr senkrecht stehen. Man muss aber dann die gleiche Farbe auch über die Endsläche senkrecht auf der Axe hinüber stets in der Beobachtung haben, und diess ist wirklich der Fall; man sieht stets zwei gleichgefärbte Bilder, deren Polarisationsebenen senkrecht auf einander stehen. Dadurch wird endlich auch für die dritte, senkrecht auf den beiden vorhergehenden stehende Polarisationsebene, wenn es ja erforderlich wäre, bewiesen, dass auch auf ihr die einzige noch übrig bleibende Schwingungsrichtung senkrecht steht.

5. Trichromatische Krystalle. Der gleiche Beweis wie oben kann auch mit den Erscheinungen an einem zweiaxigen Krystalle geführt werden. Er stimmt in soweit mit dem einaxigen überein, dass die azimutal senkrecht gegen einander stehenden Beobachtungen senkrecht auf der Axe jedesmal zwei senkrecht auf einander polarisirte Lichtstrahlen enthalten, welche durch die dichroskopische Lupe getrennt werden können, ferner noch darin, dass der extraordinäre Strahl rund um die Axe herum die gleiche Farbe hat. Die ordinär polarisirten Strahlen haben aber nicht die gleichen Farben, sondern zeigen zweierlei Töne, deren Maximum-Unterschiede senkrecht gegen einander gestellt sind. Die extraordinäre Farbe B bleibt, die Farbe A aber theilt sich in zweierlei Töne, deren einen man ferner A nennen kann, während der andere C heissen mag. Die beiden Töne A und C treffen mit senkrecht gegen einander stehender Polarisation auf der Basis, oder der senkrecht auf der Axc stehenden Ebene zusammen. Jede derselben ist um das ganze Azimut, die eine um die Queraxe, die andere um die Längsaxe sichtbar. Die Schwingungen, den Farben entsprechend, stehen überall senkrecht auf den Polarisationsebenen.

II. Bemerkungen.

Ich glaube, dass es unmöglich ist, einen Beweis für den in Rede stehenden Satz mit größerer Anschaulichkeit, Sicherheit und Einfachheit aufzusinden.

Ob er noch wünschenswerth war? Ich glaube auch hier ein Ja aussprechen zu können. Zwar verschwindet

die Ansicht, dass die Schwingungen in der Polarisationsebene liegen, immer mehr, aber doch ist der Fortgang
der Ausbreitung der entgegengesetzten Ansicht, dass sie
nämlich senkrecht auf der Polarisationsebene stehen, die
gewiss die einzig richtige seyn kann, noch immer von einigen Seiten beanstandet. "Die Erscheinung der Polarisationsbüschel, « sagt Moigno, » muss natürlich die so zarte
Frage der Richtung der Schwingungen der Aether-Molecule in Bezug auf die Polarisationsrichtung wieder auf den
Platz bringen, eine Frage, auf die wir schon so oft zurück gekommen sind, und die, um aus den entgegengesetzten Behauptungen zu schließen, welche täglich vorgebracht werden, noch vollständig unentschieden wäre!).

Bekanntlich war es Fresnel, der zuerst von der Voraussetzung ausging, dass bei dem polarisirten Lichte die Schwingungen senkrecht auf der Polarisationsebene stehen. Cauch y war der erste, der, den Ansichten Fresnel's entgegen, annahm, die Schwingungen fänden statt in der Ebene der Polarisation selbst. Doch hatte er, wie sich Moigno ausdrückt, "den glorreichen Muth, seine Ansicht zurückzuziehen, um wieder auf Fresnel's Theorie zu kommen."

Hr. Abbé Moigno giebt an mehreren Stellen seines Répertoire die verschiedenen in Bezug auf den Gegenstand vertheidigten Ansichten. Er selbst nimmt unbedingt die Ansichten Fresnel's und die damit übereinstimmenden Cauchy's an?). In der Auseinandersetzung der Metho-

¹⁾ La présence des houppes dans la lumière polarisée soulève naturellement la question si délicate de la direction des vibrations des molécules éthérées par rapport au plan de polarisation, question sur laquelle nous sommes déjà revenus tant de fois, et qui, à en juger par les assertions contraires qui se produisent chaque jour, serait encore complètement indécise. Moigno, Répertoire d'Optique moderne, IV, p. 1365.

²⁾ J'ai dit avec détail dans la première partie de ce travail comment M. Cauchy avait pû établir rigoureusement les formules qui donnent les intensités des rayons réfléchis et réfractés; je suis toujours convaincu que la marche suivie par l'illustre géo-

den von Mac Cullagh und Neumann ist unter mehreren Grundsätzen, welche als Axiome oder Hypothesen ohne Beweis angenommen werden, auch der Folgende: Im polarisirten Lichte sind die Schwingungen der Polarisationsebene parallel 1). Kürzlich noch hat Hr. Babinet in einer Mittheilung an die Academie in Paris behauptet, dass die Schwingungen in der Polarisationsebene selbst stattfinden 2). Er kommt freilich bei Moigno ziemlich übel weg. Wichtig ist es aber insbesondere für den Zweck der gegenwärtigen Mittheilung, dass in der Antwort Cauchy's auf Babinet's Behauptung der vollständige Beweis desselben enthalten ist, den ich hier gerne zum Vergleiche mit dem oben gegebenen beifüge. Cauchy nennt ihn »einen in wenigen Worten gegebenen so einfachen Beweis, dass er, wie er hofft, genügen wird, alle Ungewisheit zu zerstreuen 3).

"Niemand bestreitet heute mehr die Schlüsse, zu welchen ich in den der Academie in den Jahren 1829 und 1830 vorgelegten Abhandlungen gelangt bin, nämlich dass ein elastisches Mittel, wenn die Elasticität in allen Richtungen gleich bleibt, fähig ist, zweierlei Schwingungs-Syteme ebener Wellen fortzupflanzen. Die Schwingungen können entweder tranversal seyn, d. h. den Ebenen der Wellen parallel, oder nicht transversal. Es ist für den Augenblick gleichgültig, ob die nicht transversalen Schwingungen longitudinal, d. h. senkrecht auf den Ebenen der Wellen, sind oder nicht; dass sie in größeren oder geringeren

mètre est seule logique, seule vraiment démonstrative. Répertoire t. I, p. 111.

¹⁾ Répertoire, t. I, p. 112.

^{2) »} De ces deux expériences réunies, je déduis, que les vibrations lumineuses d'un rayon polarisé s'éxecutent dans le plan même de polarisation; « Babinet in der Abhandlung: Sur le sens de vibrations dans les rayons polarisés. Moigno, Répertoire, t. IV, p. 1366.

³⁾ J'en donnerai en peu de mots une démonstration tellement simple, qu'elle suffira, je l'espère, pour dissiper toute incertitude. Cauchy in Moigno, Répertoire, t. IV, p. 1368.

Entfernungen von den zurückstrahlenden Oberflächen mehr oder weniger bemerkbar, oder ob sie selbst, was man in der Theorie des Lichts zum Verschwinden abnehmende Lichstrahlen nennt, hervorbringen. Gewiss ist in allen Fällen, dass wenn ebene Wellen durch die Trennungs-Oberfläche zweier Mittel zurückgeworsen oder gebrochen werden, die nicht transversalen Schwingungen in Ebenen stattsinden, welche senkrecht auf den Durchschnitten (traces) der Ebenen der Wellen auf der Oberfläche selbst stehen. «

» Dieses vorausgesetzt, falle ein einfacher Lichtstrahl auf die Trennungs-Obersläche zwischen zwei isophanen Mitteln. Man setze ferner voraus, dass in diesem Lichtstrahl die Schwingungen der Aethertheilchen nicht nur transversal, sondern auch noch der besagten Obersläche parallel seyn, folglich auch parallel den Durchschnitten (traces) der Ebenen der Wellen mit derselben Oberstäche. Diese Transversal-Schwingungen werden wohl, in den zurückgeworfenen oder gebrochenen Wellen, zu anderen transversalen Schwingungen Anlass geben können, deren Richtungen ihren eigenen Richtungen parallel sind, aber augenscheinlich niemals zu nicht transversalen Schwingungen, welche in Ebenen stattfänden, die jene Richtungen rechtwinklich schneiden würden. Daher werden nicht transversale Schwingungen im Lichtäther niemals durch die Zurückstrahlung und die Brechung hervorgebracht werden können, wenn die Schwingungen der Molecule der Zurückstrahlungsfläche parallel sind.«

» Nimmt man diesen Grundsatz an, der, wie mir scheint, unbestreitbar ist, so findet sich die Frage, ob die Polarisationsebene senkrecht auf der Richtung der Aetherschwingungen sey oder nicht, vollkommen aufgelöst. Wirklich, wenn die Schwingungen im einfallenden Strahle der Zurückstrahlungsfläche parallel sind, dann werden nach den vorhergehenden Betrachtungen die einzigen Wellen, welche in dem einen Mittel durch Zurückstrahlung, in dem andern durch Brechung hervorgebracht werden, Wellen mit Transversal-Schwingungen seyn, und die Richtung dieser Schwin-

gungen ist die gleiche in dem einsallenden, in dem zurückgeworfenen und in dem gebrochenen Strahl. Wenn ferner der zurückgeworfene Strahl merklich verschwinden könnte, wenigstens unter einem gewissen Winkel, dann dürste, entsprechend dem Grundsatze der Continuirlichkeit in der Bewegung des Aethers, der gebrochene Strahl weder durch seine Richtung noch durch seine Beschaffenheit von dem einfallenden Strahle verschieden seyn. Da indessen diese Bedingung niemals erfüllt wird, wenn der Brechungsexponent von der Einheit verschieden ist, so muss man schließen, dass jeder einsallende Strahl, in welchem die Schwingungen der Zurückstrahlungsebene parallel sind, und daher auch senkrecht auf der Einfallsebene stehen, in die Zahl derjenigen gehört, welche die Zurückstrahlung nicht verschwinden machen kann. Aber ein solcher Strahl ist es gerade, den man einen in der Einfallsebene polarisirten Strahl nennt. Also steht die Polarisationsebene senkrecht auf der Richtung der Schwingungen der Lichtäther-Molecule ').

1) Personne, aujourd'hui, ne conteste plus les conclusions auxquelles je suis parvenu dans les mémoires présentés à l'Académie en 1829 et 1830, savoir, qu'un milieu élastique, quand l'élasticité reste la même en tous sens, est capable de propager deux espèces de mouvements vibratoires à ondes planes. Les vibrations peuvent être, ou transversales, c'est-à-dire parallèles aux plans des ondes, ou non transversales. Que les vibrations non transversales soient ou ne soient pas longitudinales, c'est-à-dire perpendiculaires aux plans des ondes; qu'elles soient plus ou moins sensibles à des distances plus ou moins grandes des surfaces réfléchissantes, ou puissent même constituer ce qu'on appelle, dans la théorie de la lumière, des rayons évanescents, peu importe pour le moment. Il est certain, dans tous les cas, que si des ondes planes sont réfléchies ou réfractées par la surface de séparation de deux milieux, les vibrations non transversales s'exécutent dans des plans perpendiculaires aux traces des plans des ondes sur la surface elle-même.

Cela posé, concevons qu'un rayon lumineux simple tombe sur la surface qui sépare l'un de l'autré deux milieux isophanes. Supposons, d'ailleurs, que, dans ce rayon, les vibrations des molécules éthérées soient, non-seulement transversales, mais encore Gewiss ist diese Beweissührung viel umständlicher als die oben angegebene, und auch wohl weniger klar. Zu dem kommt in derselben eine Stelle vor, die einer Erklärung bedürste. Es heist nämlich: »Die Richtung dieser (der transversalen, der Zurückstrahlungsstäche parallelen Schwingungen) ist die gleiche in dem einfallenden, in dem zurückgeworsenen und in dem gebrochenen Strahl. « Es ist freilich wahr und wird durch die Beobachtung bestä-

parallèles à la surface dont il s'agit, et par conséquent aux traces des plans des ondes sur cette même surface: ces vibrations transversales pourront bien donner naissance, dans les ondes réfléchies ou réfractées, à d'autres vibrations transversales, dont les directions soient parallèles à leurs directions propres, mais jamais, évidemment, à des vibrations non transversales comprises dans des plans qui couperaient ces directions à angles droits. En conséquence, les vibrations non transversales ne pourront jamais être produites, dans le fluide éthéré, par la réflexion et la réfraction d'un rayon humineux, lorsque les vibrations des molécules seront parallèles à la surface réfléchissante.

Ce principe, qu'il me semble impossible de contester, étant admis, la question de savoir si le plan de polurisation d'un rayon lumineux est ou n'est pas perpendiculaire aux directions des vibrations d'éther se trouve complètement résolue. En effet, si, dans le rayon incident, les vibrations sont parallèles à la surface réfléchissante, alors, d'après ce qu'on vient de dire, les seules ondes produites dans le premier milieu par la réflexion, et dans le second milieu par la réfraction, seront des ondes à vibrations transversales, les directions de ces vibrations étant les mêmes dans les rayons incidents, réfléchis et réfractés. Si d'ailleurs le rayon réfléchi pouvait s'évanouir sensiblement, au moins sous un certain angle, alors, en vertu du principe de la continuité du mouvement dans l'éther, le rayon réfracté ne devrait différer, ni par sa direction, ni par sa nature, du rayon incident. Or, cette condition n'étant jamais remplie, quand l'indice de réfraction difsère de l'unité, on doit en conclure que tout rayon incident dans lequel les vibrations sont parallèles à la surface réfléchissante, et par conséquent perpendiculaires au plan d'incidence, est du nombre de ceux que la réflexion ne peut faire disparaître. Mais un tel rayon est précisément ce qu'on appelle un rayon polarisé dans le plan d'incidence. Donc le plan de polarisation est perpendiculaire aux directions des vibrations moléculaires. Cauchy 'in Moigno, Répertoire etc., t. IV, p. 1368.

tigt, dass ein bereits in der Einfallsebene polarisirter Strahl einen in der Einfallsebene polarisirten zurückgeworfenen, und einen in der Einfallsebene polarisirten gebrochenen Strahl giebt; in diesem Falle sind in der That die Schwingungen gleich. Anders ist es, wenn der einfallende Strahl in zwei senkrecht auf einander stehenden Richtungen polarisirtes, oder auch wenn er ordinäres, in allen Richtungen polarisirtes Licht ist. Dann ist der zurückgeworfene Strahl zwar in der Einfallsebene, und zwar unter dem Polarisationswinkel ziemlich vollständig, polarisirt, aber von dem gebrochenen oft nur theilweise polarisirten Strable ist der polarisirte Antheil bekanntlich nicht in der Einfallsebene, sondern senkrecht auf denselben polarisirt. Nur durch einen Intensitäts-Ueberschuss kann bei schon vor dem Einfall in der Einfallsebene polarisirtem Lichte auch nach der Brechung noch dieselbe Polarisationsrichtung vorwalten. Sie verschwindet übrigens nach mehrmaligem Durchgange durch unter dem Polarisationswinkel geneigte Glasplatten gänzlich, ohne dass die Polarisation senkrecht auf der Einfallsebene übrig bleibt, wie bei ordinärem Lichte, weil schon kein in dieser letztern Richtung polarisirter Bestandtheil vorausgesetzt wurde.

Man kann die zur Prüfung erforderlichen Beobachtungen sehr leicht mit einer dichroskopischen Lupe, welche die zwei gegen einander senkrecht polarisirten Strahlen im Gegensatze zeigt, und einer Anzahl unter dem Polarisationswinkel zwischen dieselbe und das Auge gebrachter Glasplatten vornehmen.

Mit dem Ausruse: In cauda venenum, führt freilich nun auch Hr. Abbé Moigno an, dass Hr. Babinet die ganze Auseinandersetzung nicht für einen Beweis gelten lassen will. Zugleich bestreitet er diese Nichtzustimmung, und erklärt sich für Hrn. Cauch y's gegenwärtige Ansicht, aber man wird es bei genauer Prüfung zugeben, kaum mit Worten, die auf irgend eine Beweiskraft Anspruch machen können. Zum Abschlus heist es: "Wir haben also von einer Seite Fresnel und Hrn. Cauch y, die größte

physikalische und die größte mathematische Autorität; von der anderen die HH. Babinet, Mac Cullagh, Neumann und Broch; von der einen Seite eine wundervolle Fruchtbarkeit, fast eine Schöpfung, leichte Erklärungen aller Phänomene, natürliche Auslegung aller Formeln, eine untrügliche Voraussicht einer Menge noch unbekannter Thatsachen u. s. w.; von der andern unfruchtbare Abstractionen, verdrehte und schwerfällige Auslegungen und Bestätigungen u. s. w.; Jeder möge nun selbst wählen! • ').

Die Wahl ist freillch auf das Leichteste vorbereitet, zumal da überhaupt Fresnel's und Cauchy's Ansichten immer allgemeiner angenommen werden, wie denn auch in unserem Kreise die großen Mathematiker und Physiker v. Ettingshausen und Petzval sie vertheidigen; aber die Thatsache selbst, dass die entgegengesetzten Meinungen bestanden und zum Theil noch bestehen, macht gewifs jede Betrachtung von einer neuen Seite wünschenswerth. So sagt unter anderem Hr. Dale: »Hr. Green nimmt als Theil der Grundlage seiner Rechnungen die ursprüngliche Ansicht Fresnel's an - dass die Schwingungen eines polarisirten Lichtstrahles auf der Polarisationsebene senkrecht stehen; da aber dieser Punkt ein Gegenstand von Streit unter den Mathematikern ist, so habe ich eine Methode ersonnen, wie man unabhängig von aller Theorie, so viel ich glaube, diesen Punkt entscheiden könnte « 2).

¹⁾ Nous avons donc d'un côté Fresnel et M. Cauchy, la plus grande autorité physique, et la plus grande autorité mathématique; de l'autre, MM. Babinet, Mac-Cullagh, Neumann et Broch; d'un côté une fécondité prodigieuse, presque une création, des explications faciles de tous les phénomènes, des interprétations naturelles de toutes les formules, la prévision infaillible d'une foule de faits inconnus, etc.; de l'autre, des abstractions stériles, des interprétations et confirmations détournées et pénibles, etc., etc.; que chacun choisisse! Moigno Répertoire, T. IV, p. 1370.

²⁾ Mr. Green adopts, as part of the basis of his calculation, the original view of Fresnel, — that the vibrations of a polarized ray are perpendicular to the plane of polarization; but as this

Sie bestand darin, möglicherweise Veränderungen in den Interferenzen polarisirter Lichtstrahlen hervorzubringen, wenn man sie der Länge nach durch einen in einer Richtung senkrecht auf seiner Länge vermittelst seitlich angewandter Schrauben-Pressung gebogenen 4—5 Zoll langen, und ½ Zoll breiten Glasstab hindurchgehen ließe. Sir John Herschel bezweifelte jedoch den Erfolg der vorgeschlagenen Versuche ¹).

Die Frage der Schwingungen ist, wie Hr. Moigno oben bemerkte, allerdings sehr innig mit der Erscheinung der Polarisationsbüschel verbunden. Als ich die erste Mittheilung über diese machte, durste auch ich die Frage nicht unberührt lassen, die mir so fremd war und in der sich die höchsten wissenschaftlichen Autoritäten für oder wider ausgesprochen hatten. Mein Votum musste anmassend oder geringfügig erscheinen. Ich muss heute den Forschern in dieser Abtheilung unserer Kenntnisse in der That dafür dankbar seyn, dass die Ansicht, wie ich sie eben aussprechen zu müssen glaubte, schonend erwähnt wurde und für sich dahin gestellt blieb. Es schien mir zuerst?), die Schwingungen müßten in der Längen-Richtung der Polarisationsbüschel gehen, die gelbe Farbe müsste gewissermassen als eine Summirung der einzelnen Eindrücke erscheinen, und unter dieser Voraussetzung hätten die Schwingungen in der Polarisationsebene, nicht senkrecht darauf stattgefunden. Hr. Abbé Moigno hat trefflich und naturgemäß angemerkt, dass es ihm »unmöglich scheine, nicht zuzugeben, dass die Molecularschwingungen senkrecht auf der Polarisationsebene stehen, wie es Fresnel wollte, und wie es heute Hr. Cauchy gegen die HH. Neumann, Mac Cullagh, Broch, Babinet u. s. w.

point is a matter of dispute among mathematicians, I have thought of on experimental method by which this point might, as I think, be decided, independently of all theory. Mr. Dale. On Elliptic Polarisation. Report of the sixteenth Meeting of the British Association at Southampton 1846. Notices and Abstracts p.7.

¹⁾ Moigno, Répertoire, t. IV, p. 1391.

²⁾ Poggendorff, Bd. LXIII, S. 29, Moigno, Répertoire, I, p. 344.

bestätigt, weil das Phänomen der Färbung sich rechts und links von der Polarisationsebene selbst verbreitet« 1). Ich habe später²) die Lage der Schwingungselemente gegen die Polarisationsebene nach beiden Hypothesen graphisch dargestellt, doch glaubte ich mich nicht über die Wahrscheinlichkeit der einen oder der andern aussprechen zu dürfen, was mir den Heroen der optisch-mathematischen Forschungen als Attribut anzugehören schien. Es wäre freilich schon damals nicht ganz entfernt gelegen, die Betrachtung anzustellen, dass wenn entlang dem Durchschnitt der auf der Sehaxe stehenden Ebene mit der Polarisationsebene die transversalen Schwingungen senkrecht auf der letzteren Ebene stehen, durch das Product eines beliebig auf der Polarisationsebene abgeschnittenen Stückes A, mit der senkrecht darauf stehenden Schwingungsamplitude b, eine wahre wenn auch ganz schmale Fläche dargestellt wird, die vielfach auf einander gelegt eine eben so wirkliche Fläche AB mit linearer Polarisation vorstellen kann. Im Gegentheile stellt das Product von A mit einer Schwingungsamplitude $a=\pm b/-1$, immer wieder keine wirkliche wenn auch schmale, sondern nur eine imaginäre Fläche, von dem Gesichtspunkte der Betrachtung also nur eine wahre mathematische Linie vor, deren Breite absolut =0 ist, also, selbst vielfach zusammengenommen, nie eine Erscheinung geben kann. In Ermanglung von etwas Besserem wäre auch diese Betrachtung nicht ganz unangemessen gewesen. Man hätte sie auch immerhin als Basis gelten lassen können, um anzunehmen, dass die Transversal-Schwingungen eines polarisirten Lichtstrahles senkrecht auf der Polarisationsebene stehen. Eine vermehrte Wahrscheinlichkeit

¹⁾ Puisque le phénomène de coloration s'étend à droite et à gauche de ce plan, il me semble impossible de ne pas admettre que les vibrations moléculaires sont perpendiculaires au plan de polarisation, comme le voulait Fresnel, et comme l'affirme aujourd'hui M. Cauchy contre MM. Neumann, Mac-Cullagh, Broch, Babinet etc. Moigno, Répertoire, t. IV, p. 1330.

Poggendorff, Bd. LXVIII, S. 73 und 305. Moigno, Répertoire, t. IV, p. 1346.

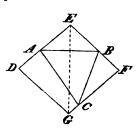
erhält die Betrachtungsart freilich erst jetzt, wo man nach dem durch die pleochromatischen Krystalle gegebenen Beweise zu sagen berechtigt ist, das man weise, die Schwingungen stehen senkrecht auf der Polarisationsebene.

Man kann nun mit vollem Rechte sagen, die Erscheinungen der Farbenvertheilung in den dichromatischen und trichromatischen Krystallen bilden eine glänzende Bestätigung von Fresnel's und Cauchy's Theorie, dass die Schwingungsrichtungen des Lichtäthers senkrecht auf den Polarisationsebenen stehen.

Der im Gegenwärtigen gegebene Beweis dürfte um so klarer und überzeugender erscheinen, als er von den in Rede stehenden Theorien selbst unabhängig ist. Der Gegensatz der früheren Beweisführungen und der gegenwärtigen aus der Vertheilung und Natur der Farben an pleochromatischen Krystallen liegt vorzüglich darin, das jene sich auf einen einzigen polarisirten Lichtstrahl innerhalb seiner Polarisationsebene in seiner Lage gegen die Trennungsstäche zweier verschieden dichter durchsichtiger Mittel beziehen, hier aber der Polarisationszustand nicht nur einer ganzen Ebene, sondern sogar der Polarisationszustand dreier senkrecht auf einander stehender Polarisationszebenen in allen Azimuten an jedem einzelnen Krystalle Gegenstand der Beobachtung und der auf sie zu gründenden Schlüsse ist.

X. Ueber das optische Verhalten von Prismen aus Doppelspath und aus Beryll, die so geschnitten sind, das eine Fläche rechtwinklich zur optischen Axe ist; vom Fürsten zu Salm-Horstmar.

1. Wird ein Prisma aus Doppelspath so aus dem primitiven Rhomboëder geschnitten, dass in der Durch-



schnittszeichnung ABC des Prismas die Prismafläche AB rechtwinklich zur optischen Axe des Krystalls ist, $BAC=BCA=54\frac{1}{4}$ °, und werden diese Schnitte so geführt, dass die Durchschnittszeichnung ABC in der Ebene eines Hauptschnitts DEFG des Kalkspath-Rhomboëders liegt und zwar

so, dass wenn EG die Axe ist, FG und DE parallele Endkanten des Rhomboëders und DG und EF die kurzen Diagonalen von zwei parallelen Flächen sind, so habe ich folgende Beobachtungen gemacht, welche zugleich einen Irrthum berichtigen, der sich in meiner Mittheilung im Bande 85 dieser Annalen Seite 320 findet, wo ich anführte, dass ein solches Kalkspath-Prisma keine sarbigen Streisen zeige bei innerer Reslexion eines, polarisirtes Licht enthaltenden Strahles. Diese irrige Angabe hat darin ihren Grund, weil dass Prisma nicht richtig geschlifsen war, wovon ich mich später überzeugte.

Lässt man künstlich polarisirtes Licht oder das natürlich polarisirte Licht vom blauen Himmel rechtwinklich auf die Prismasläche AB, (welche winkelrecht zur optischen Axe ist) einfallen, von der inneren Fläche AC reslectiren und diesen durch Fläche BC austretenden Strahl in das bis zum deutlichen Sehen entsernte Auge fallen, so bemerkt man farbige etwas gebogene Streisen, die sich in schmale parallele farbige Streisen verwandeln, wenn das

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Auge in eine der obern Kante des Prismas näher liegende Gesichtslinie gebracht wird, also gänzlich die Erscheinungen, welche ich in einem gleichen Prisma von Bergkrystall beobachtete. Bringt man aber das Auge ganz nahe an die Fläche BC, so sieht man die gebogenen Streisen sich in das Ringsystem mit dem schwarzen Kreuz, und etwas über demselben in das andere Ringsystem verwandeln, oder umgekehrt, nach Maassgabe der Lage des ordinären und extraordinären Strahls. Diese Erscheinung ist sehr frappant.

Mit Lampenlicht, ohne Nicol, oder mit anderem Lichte wenn es kein polarisirtes Licht enthält, konnte ich diese Erscheinungen nicht sehen.

Fällt der polarisirtes Licht enthaltende Strahl aber durch die Fläche BC ein, wird gleichfalls von AC reflectirt und tritt durch AB (also parallel mit der optischen Axe) aus, so sieht man mit unbewaffnetem Auge weder Streifen noch Ringsystem; durch ein Nicol sehend aber erscheinen sogleich die farbigen Streifen und Bogen in der Entfernung des deutlichen Sehens, und rückt man der Fläche näher so erscheint das Ringsystem, — aber nur ein Ringsystem. Die Deutlichkeit der Bilder wird erhöht, wenn man den Glanz des reflectirten Lichtes etwas mildert.

2. Nimmt man ein Prisma aus Beryll, auf gleiche Weise geschnitten und zwar so aus der sechsseitigen Säule des Krystalls, dass die Längen-Richtung des Prismas parallel ist zu zwei parallelen Seitenslächen der sechsseitigen Säule, so erblickt man, wenn der Strahl durch die rechtwinklich zur Axe geschnittene Fläche AB einfällt, unter denselben Bedingungen wie bei obigem Kalkspath-Prisma, auch die farbigen Streisen mit unbewaffnetem Auge, das Ringsystem aber nur theilweise, weil die Ringe zu groß sind. Stellt man den Versuch aber so an, dass der polarisirte Strahl zu der Fläche AB austritt, so bemerkt man durch ein Nicol sehend, keine eigentlichen Streisen, sondern, in der Entsernung des deutlichen Sehens ein bunt irisirendes Farbenspiel, das bei Drehung des Nicols ein ähnliches Ausehen wie Perlmutter hat, und für eine perlmutterartige

Structur zu sprechen scheint. Ich werde nächstens auf diesen Gegenstand zurückkommen.

3. Auch in dem Band 85 Seite 318 von mir beschriebenen Bergkrystall-Prisma kann man das Ringsystem, wenigstens zum Theil, sehen, unter gleichen Bedingungen wie beim obigen Kalkspath-Prisma, und bei dicht an die Fläche gehaltenem Auge.

Den 26. April 1852.

XI. Ueber das Beschauen der Landschaften mit normaler und abgeänderter Augenstellung; von Dr. Alexander Müller in Chemnitz.

(Im Auszug.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass eine Landschaft einen verschiedenen Anblick gewährt, je nachdem man sie mit gewöhnlicher Augenstellung oder mit seitlich geneigtem Kopf oder in gebückter Stellung rückwärts durch die Beine betrachtet. Meist erklärt man diese Verschiedenheit durch den Druck des Blutes auf den Sehnerven, oder man bringt sie in Verbindung mit der gewissermaßen erfolgenden Einrahmung, oder leitet sie von der Ungewohnheit der Netzhaut ab, die Gegenstände der Natur in anderer Reihenfolge wahrzunehmen; — aus meinen hierüber angestellten Versuchen aber scheint mir hervorzugehen, das eine fehlerhafte Accommodation des Auges, wenn nicht den einzigen, doch sicherlich den bedeutendsten Einslus auf die bemerkte Modification des Gesichtseindrucks ausübt.

Auf jene Betrachtungsweisen ausmerksam gemacht, bemerkte ich alsbald, dass die Verschiedenheit der Wahrnehmung mehr bedingt seyn müsse durch das Auge, als durch die Einbildungskraft; es zeigten sich mir manche Gegenstände, deren Umrisse ich mit der normalen horizon-

Digitized by Google

talen Augenstellung deutlich und scharf begränzt erblickte, bei verticaler Augenstellung nur in nebelhaftem Lichte, während solche, deren Daseyn ich vorher mehr ahnte als sah, zu lebhafter Empfindung gelangten.

Die Annahme, dass eine verschiedene Deutlichkeit mit einer verschiedenen Augenstellung verknüpft sey, prüste ich zunächst an einem Blitzableiter, welcher sich über die Fenster eines mehrere hundert Fuss von meiner Wohnung entsernten Gebäudes hinzog; — bei normaler Augenstellung sah ich von ihm vorzüglich den horizontalen Leitungsdraht, kaum den verticalen Blitzfänger und die parallelen Träger; bei der um 90° abgeänderten aber erblickte ich die Träger und Fänger mit ausnehmender Deutlichkeit, während ich den Leitungsdraht eben nur, weil ich von seiner Gegenwart wusste, aufzusinden vermochte.

Gleich verlaufende Linien zog ich mir auf Papier: in einer ungefähren Entfernung von 30 Fuß erkannte ich stets die horizontalen mit normaler, mit abgeänderter Augenstellung die verticalen '); innerhalb der gewöhnlichen Sehweite aber fand ich auch bei den schwächst ausgezogenen Linien keinen Unterschied der Deutlichkeit, weder in verticalem, noch horizontalem Sinne.

Dieselben Versuche mit dem Linienkreuz auf Papier liess ich von vielen Personen aus den verschiedensten Ständen wiederholen; mit einer einzigen Ausnahme bemerkten Alle verschiedene Intensität, je nach der Richtung, und bei einer gewissen Entsernung verschwand ihnen die eine Linie ganz, merkwürdiger Weise aber nicht die gleiche Linie, den Meisten die verticale, Einigen — von mehr denn 40 nur 2 — früher die horizontale.

Ich unterwarf ferner meiner Betrachtung ein Sieb, wel-

1) Stellt man sich mit einem deutlich ausgezogenen Linienkreuz in solcher Entfernung einem Spiegel gegenüber auf, dass man nur noch die Horizontale sieht, und macht man darauf durch Drehung des Papiers allmälig die Horizontale zur Verticalen, so beobachtet man eine ähnliche Erscheinung wie am Polarisationsapparat: bei 45° Drehung bemerkt man ein schiefliegendes Kreuz von geringerer Intensität, welches bei 90° wieder in eine Linie von größerer Lichtstärke übergeht.

ches von nicht zu dünnen rechtwinklich sich kreuzenden Drähten gebildet war, sodann weit entfernte Punkte, und benutzte endlich bei diesen Versuchen eine Linse von schwach lichtzerstreuender Construction. Von den Drähten des Siebes verschwanden mir in gewisser Distanz die verticalen, wie vorauszusehen; suchte ich jedoch weiter abstehende Objecte durch die Maschen des Siebes auf, so wechselten die verticalen mit den horizontalen; ich erblickte vor dem fernern Gegenstand gleichzeitig die verticalen Drähte 1).

Das Schwarze auf einer Zielscheibe blieb mir auf längeren Schießständen nur noch oben und unten scharf begränzt; nach rechts und links vervielfachten sich die Contouren mit immer wachsendem Lichtreflex. Ein Stern bei klarem Himmel schien mir nur nach rechts und links Strahlen auszusenden; während er nach oben und unten, wie durch ein Fernrohr betrachtet, eine scharfe Begränzung zeigte.

Nahm ich eine schwach lichtzerstreuende Lorgnette zu Hülfe, so verschwand jede Anomalie; ich erblickte alle Gegenstände in den natürlichen Verhältnissen.

Aus diesen Betrachtungen schließe ich Folgendes:

Es kann der Grund der bemerkten Verschiedenheit nicht in einer Gewöhnung zu suchen seyn. Der Gedanke einer Gewöhnung lag nahe; es wäre möglich, dass tägliches Lesen und Schreiben von horizontal geordneten Buchstaben dieselbe verursachte; dann aber müsten Gelehrte besonders deutlich die Horizontale erkennen, allein zu ihnen gehörten jene Zwei, deren Auge empfindlicher für die Verticale war, und Personen, welche sich kaum in ihrem Le-

1) Wenn man einen horizontalen Draht in einer Entfernung besetigt, dass er eben noch gesehen wird, und davor einen entsprechend dünneren in verticaler Richtung, so dass er die Retina gleich stark erregt, so würde man für diese Bedingungen das Verhältnis der verticalen zur horizontalen Accommodation berechnen können; — interessant wäre es nun, durch VViederholung des Versuchs bei veränderten Entfernungen nachzuweisen, wie die Entfernungen auf das Verhältnis der Accommodationen einwirkte.

ben dauernd mit Lesen und Schreiben beschäftigt hatten, sondern größtentheils in der freien Natur verweilten, zeigten sich empfänglicher für die Horizontale.

Es konnte der Grund auch nicht in den Sensibilitätsverhältnissen der Retina angenommen werden; wenn die Empfindlichkeit derselben an verschiedenen Punkten. eine verschiedene wäre, so dürfte kein Unterschied in der Entfernung der Objecte stattfinden.

Es kann der Grund einzig auf der Accommodation des Auges beruhen. Mag die Einrichtung des Auges von nah auf fern durch eine Verschiebung der Netzhaut oder durch eine Verringerung der Convexitäten oder sonst wie bewerkstelligt werden, so erfolgt sie doch nur bei sehr wenig Personen vollkommen; bei den meisten ist sie in verticaler Richtung eine unvollständige. Durch Benutzung einer Zerstreuungslinse wird die Accommodation unnöthig und es fällt dadurch die Einseitigkeit der Bilder hinweg; — betrachtet man hingegen einen nahen Gegenstand durch eine ellipsoïdisch convexe Linse, so hat man in gewöhnlicher Sehweite die gleiche Anomalie, wie sie durch unvollkommene Accommodation erzeugt wird ').

Wenden wir diese Erfahrungen auf Landschaften an. Bei Landschaften unterscheiden wir den Vorder- und Hintergrund, gewissermaßen in einem großen Rahmen zwei kleinere Gemälde, welche in einem Gegensatz zu einander stehen müssen, um angenehm auf den Gesichtssinn zu wirken. Der Gegensatz scheint mir gegeben zu seyn durch die Vergleichung des Nahen, des Faßbaren, des Eudlichen mit einer fernern Unendlichkeit, in welche wir uns nach den allgemeinen Umrissen entweder die Schönheiten des Vordergrundes in höchster Vollkommenheit hineinträumen können, oder welche als ein Bild unendlicher Leere, Wild-

1) Da oval oder ellipsoïdisch geschliffene Linsen im Handel nur schwer zu erlangen seyn dürften, so kann man sich aus dem ovalen Bauch einer Retorte zwei Gläser ausschneiden, welche mit VVachs an den Kanten vereinigt werden; — durch Füllung dieses Gefäses mit VVasser erhält man einen dem Bedürfnis vollständig entsprechenden Apparat. heit und Unwirthlichkeit die Nähe des lieblichen friedlichen Vordergrundes mit süßem Schauer würzt. Der Vordergrund individualisirt allzeit während der Hintergrund generalisirt, — meist führt uns dieser in schnellem Flug über Fluß und See, über Hügel und Thal an die Gränzen unseres Sehfeldes, wo sich duftige Gebirgszüge in dem Himmel als Wolkengletscher abspiegeln; dagegen schildert uns der Vordergrund die Bewohner der Erde, die Gräser und die Blumen, die Büsche und die Bäume, die Thiere und die sie beherrschenden Menschen mit all den Reließs, welche wir zum Nutzen oder zur Lust anstatt der natürlichen Reließs oder zwischen sie gestellt haben.

Welchen Einflus hat nun die erwähnte fehlerhafte Accommodation auf die Betrachtung solcher Naturscenen? Sie vernichtet oder schwächt wenigstens, bei gewöhnlicher Augenstellung den Gegensatz zwischen Vorder- und Hintergrund in der Landschaft, bei verticaler Augenstellung aber kann sie sogar einen Gegensatz schaffen, wenn die Natur in Wirklichkeit kaum einen bietet. Bei gewöhnlicher Augenstellung fließen mir die vorwaltend verticalen Contouren der näheren Individuen ineinander, sie werden mir undeutlicher und scheinen mir darum ferner; — andererseits nähert sich mir der Hintergrund; seine Horizontallinie vermag ich deutlich zu unterscheiden, die blaue Ferne löst sich mir in schmale Bänder auf, ich muß sie für näher halten und verliere so die Contrastwirkung.

Entgegengesetzt äußert sich meine Accommodation bei verticaler Augenstellung; — der Genuß wird mir verdoppelt, weil ich nicht von Null zu einem Plus, sondern von einem Minus zu einem Plus gelange.

Im engsten Zusammenhange mit der Verschwächung und Verstärkung der Deutlichkeit steht jedenfalls auch der Unterschied, den man im Colorit bemerkt; je mehr sich die näheren Parthien theilen und die ferneren sich vereinen, um so mehr werden auch die Farben contrastiren.

Endlich ergiebt sich hieraus auch der Unterschied in der Betrachtung natürlicher und gemalter Landschaften mit

wechselnder Augenstellung; — auf die gemalten Landschaften kann sie keinen Einfluss äussern, weil bei ihnen alle Gegenstände in einer Ebene liegen, also der Hintergrund unter denselben Bedingungen wie der Vordergrund gesehen wird.

XII. Ueber die Entstehung des Felsenmeers bei Reichenbach im Odenwald; von Prof. R. Blum in Heidelberg.

Wer je den nordwestlichen Odenwald besucht hat, wird sich gewiss mit Vergnügen des Eindrucks erinnern, welchen das sogenannte Felsenmeer am südlichen Abhange des Felsberges bei Reichenbach auf ihn gemacht hat. Auch sind wohl Wenige dort gewesen, welche sich nicht zugleich gefragt hätten, wie solche Anhäufungen von Felsblöcken entstanden seyn dürften? Und in der That war eine solche Erscheinung um so mehr geeignet die verschiedensten Ansichten in jener Beziehung hervorzurufen, als dieselbe noch in vielen andern Gegenden gefunden wird, wie z. B. sehr ausgezeichnet bei Alexandersbad, unfern Wunsiedel im Fichtelgebirge, wo diese Anhäufung von Blöcken unter dem Namen Louisenburg bekannt ist. Aber selbst gegenwärtig scheint man noch nicht übereinstimmender Ansicht darüber zu seyn, denn während der größte Theil der Geologen die Entstehung der Felsenmeere der Verwitterung zuschreibt, finden wir auf der anderen Seite selbst die wunderbare Ansicht vertreten, diese Blöcke stammten aus der Tiefe und seven durch besondere Katastrophen empor getrieben worden; im Fichtelgebirge z. B. könnten die Granite durch dioritische Ausbrüche emporgehoben und zertrümmert worden seyn, während im Odenwalde aufgestiegene Basalte die bedingende Ursache der Erscheinung seyn dürften.

Diese verschiedenen Ansichten veranlassen mich Einiges über die Bildung des Felsenmeers bei Reichenbach mitzutheilen, weil hier die Verhältnisse, welche dessen Entstehung bedingten, so klar am Tage liegen, dass man hinsichtlich derselben nicht mehr zweifelhaft seyn kann.

Es ist bekanntlich Syenit, welcher hier die in Rede stehende Erscheinung zeigt. Derselbe setzt den ganzen Felsberg zusammen, an dessen südlichem steilem Abhang herab das sogenannte Felsenmeer sich findet. Dieses Gestein ist ziemlich grobkörnig, und enthält außer den Hauptbestandtheilen, Feldspath und Hornblende, stets noch Quarz und Glimmer beigemengt. Er zersetzt sich leichter wie Granit. Beide sind aber um so mehr zur Verwitterung geneigt, je grobkörniger und zerklüfteter sie sich zeigen. Die Zerklüftung ist jedoch eine sehr allgemeine Erscheinung bei den genannten Gebirgsarten. Wird nun der Vorgang der Verwitterung durch jene Eigenthümlichkeiten, wie hier beim Syenit, befördert, und dabei durch Lokalverhältnisse noch unterstützt, so werden auf einfache Weise Blöcke und Anhäufungen derselben entstehen. Man kann den ganzen Vorgang, der hierbei stattfindet, sehr schön beobachten und verfolgen, wenn man von Reichenbach aus nach dem Felsenmeere hinaufsteigt. Gleich wenn man das Dorf verlassen hat, in dem ersten Hohlwege, ein Wasserrifs im Syenit, hat man Gelegenheit die bedeutende Zersetzung dieses Gesteins zu sehen; aber mitten aus diesem Syenitgruss ragen einzelne zugerundete kugelige oder sphäroïdische Syenitmassen bervor, welche bis jetzt der Verwitterung widerstanden haben. Es liegt jedoch in der Natur der Sache, das die Wasser, welche in die Klüfte des Syenits eindringen, die Ecken und Kanten der Kluftstücke zuerst angreifen und zerstören, wodurch solche nach und nach zugerundet werden. Die fortschreitende Verwitterung giebt sich zuweilen durch eine eigenthümliche schalige Absonderung zu erkennen, so dass sich manchmal Schalen von 1 bis 2 Zoll Dicke von dem festen Kerne ablösen lassen. Ist nun keine Gelegenheit gegeben, dass die

zersetzten und aufgelösten Theile aus den Klüften der Syenite hinweggeführt werden können, die Verwitterung aber noch nicht vollständig erfolgt, so finden wir, wie gesagt, die Ueberreste der größeren oder kleineren Kluststücke, in Form von größeren oder kleineren Kugeln oder sphäroïdischen Massen in dem zersetzten Syenit liegen. Waren aber die Lokalverhältnisse der Art, dass die verwitterten und zersetzten Theile des Gesteins aus den Klüften hinweggeführt werden konnten, so wurden nach und nach jene Kugeln und sphäroïdischen Massen freigelegt. Geht man den oben angeführten Weg weiter, so trifft man schon einzelne Blöcke der Art, welche auf der Oberfläche des Bodens liegen, und sich immer mehr und mehr häufen, bis man das Felsenmeer selbst erreicht, wo solche in einer Schlucht aufeinander gehäuft sich finden, eine ziemliche Strecke von nicht unbedeutender Breite einnehmend. Diese Blöcke zeigen die verschiedenste Größe; wie das wohl die Verschiedenheit der Größe der Zerklüftungsstücke, theils auch der mehr oder minder rasche Fortschritt der Verwitterung bei den einzelnen Stücken mit sich bringen musste. Unter dieser Anhäufung von Blöcken fliesst ein kleines Bächchen, dessen Daseyn durch das deutlich vernehmbare Rauschen verrathen wird. Es wurden also hier durch fliessendes Wasser die verwitterten Theile des Gesteins zwischen den kugelförmigen Massen hinweggeführt, wodurch die Blöcke auf ganz einfache Weise übereinander aufgehäuft werden mussten. Was aber hier das Freilegen der Blöcke, und unter solchen günstigen Verhältnissen deren Uebereinanderhäufung hervorrief, hat an dem ganzen steilen Süd-Abhange des Felsberges das Vorhandenseyn der Blöcke bedingt; auch hier hat das herabfallende Regen- oder Schneewasser die zersetzten Theile des Syenits nach und nach hinweggeführt, und die zugerundeten Kluftstücke als Felsblöcke freigelegt.

Bei solchen Blöcken schreitet jedoch die Verwitterung sehr schwer weiter, so das kaum in langen Zeiträumen etwas der Art zu bemerken ist. Auch diess bringt die Natur der Sache mit sich; so lange nämlich die Syenitblöcke noch in dem Gruss eingebettet sind, kann die Feuchtigkeit leicht zersetzend auf sie einwirken, was nicht der Fall ist, wenn sie frei liegen. Das Wasser, welches auf solche Blöcke fällt, läuft leicht ab, oder verdunstet sehr schnell, so dass es auf die Bestandtheile derselben nicht einwirken kann. In manchen Fällen sind es auch wohl Ueberzüge von Lichenen, welche vor weiterer Zerstörung schützen. Wie viele frei liegende Blöcke der Art sind schon lange bekannt, ohne dass man eine Verwitterung an denselben wahrgenommen hätte; wie wenig ist an Monolithen in dieser Hinsicht zu bemerken, an Monolithen deren Alter bis zu 4000 Jahre hinauf reicht! Auch an der bekannten Riesensäule, eine unvollendete, wahrscheinlich Römische Arbeit, die eine Länge von ungefähr 34 Fuss, bei einem Durchmesser von 3 bis 4 Fuss besitzt, und in der Nähe des Felsenmeers liegt, wo sie aus einem Syenitblock gefertigt wurde, ist von Verwitterung wenig zu beobachten. Dass aber der Syenit des Felsberges bedeutend durch Verwitterung gelitten haben muss, bezeugen die Massen von Quarzfels, welche unter dem Namen Borstein bekannt, auf einem südwestlichen Ausläufer des Felsberges, 40 bis 50 Fuss in die Höhe ragen, und mauerförmig mit einer Breite von 20 und mehr Fuss sich hinziehen, einer Ruine ähnlich. Dieser Quarzfels bildet jedoch einen mächtigen Gang im Syenit, der weit verfolgt werden kann. Da aber der Quarz schwerer verwittert, blieb die Gangmasse an einzelnen Stellen frei stehen, während der umgebende Syenit zerstört und hinweggeführt wurde.

Es ist auch eine weitere Folge der Bildung von Felsblöcken der Art, dass sie viel häusiger an erhabenen Stellen, besonders aber an Berggehängen gesunden werden, als in Thälern, denn dort sind die Bedingungen der Bildung günstiger, als hier; dort läust das Wasser mehr oder minder schnell ab und führt die zerstörten und aufgelösten Theile der Gebirgsarten, wie gesagt, leicht hinweg, hier sindet dies nicht oder doch nicht in dem Grade

statt, so dass mehr die ganze Felsart nach und nach verwittert. — Derselbe Vorgang, welcher also hier die Bildung von einzelnen Blöcken und deren Zusammenhäufung hervorrief, hat gewiss in andern Ländern und Gegenden dieselbe Erscheinung bewirkt.

XIII. Ueber die Ausdehnung einiger festen Körper durch die VVärme; von Hermann Kopp.

Eine sehr mühsame und mit großer Sorgfalt durchgeführte Untersuchung über die kubische Ausdehnung verschiedener starren Körper 1), angestellt nach der bekannten Dulong-Petit'schen Methode, bei welcher das Gewicht eines den starren Körper enthaltenden und mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Glasgefäßes bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wird, hat den Verfasser folgende Resultate geliefert.

		Kubische Ausdeh-	Bestimmt
Substanz.	Formel.	nung für 1°C.	mittelst.
Kupfer	Cu	0,000051	Wasser
Blei	Pb	0,000089	do.
Zinn	Sn	0,000069	do.
Eisen	Fe	0,000037	Quecksilber
Zink	Zn	0,000089	Wasser
Kadmium	Cd	0,000094	do.
Wismuth	Bi	0,000040	do.
Antimon	Sb	0,000033	do.
Schwefel	· S	0,000183 ²)	do.

¹⁾ Veröffentlicht in den Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 81, S. 1, und in einem besonderen Abzug vom Hrn. Verf. mitgetheilt.

²⁾ Zwischen 14 und 46° C. Bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Schwefels läst sich vielleicht für diesen eine Zunahme des Ausdehnungscoöfficienten mit der Temperatur zwischen 0° und 100° nachweisen.

		Kubische Ausdeh-	
Substanz	Formel.	nung für 1°C.	mittelst.
Bleiglanz	Pb S	0,000068	Wasser
Zinkblende	Zn S	0,000036	do.
Eisenkies	FeS ₂	0,000034	do.
Rutil	Ti O 🤉	0,000032	do.
Zinnstein	Sn O 2	0,000016	do.
Eisenglanz	Fe ₂ O ₃	0,000040	do.
Magneteisen	Fe ₃ O ₄	0,000029	do.
Flussspath	Ca Fl	0,000062	do.
Arragonit	CaO.CO2	0,000065	do.
Kalkspath	CaO.CO2	0,000018	do.
Bitterspath C	CaO.CO2+MgO.C	O ₂ 0,000035	do.
Eisenspath	Fe (Mn, Mg)O.CO	0,000035	do.
Schwerspath	BaO.SO ₃	0,000058	do.
Coelestin	SrO.SO ₃	0,000061	do.
Quarz	6: 0	(0,000042	Wasser
	Si O ₃	0,000039	Quecksilber
Orthoklas KO.SiO ₃ .Al ₂ O ₃ .3SiO		(0,000026	Wasser
		3 0,000017	Quecksilber
Glas, weiche	es Natronglas	0,000026	Wasser
do. do.,	andere Sorte	0,000024	Quecksilber
do., schwer	schmelzbares Kaligla	as 0,000021	do.

Aus den obigen Zahlen, wenn wir auch die nothwendig ihnen anhaftende Unsicherheit in Rechnung ziehen, — sagt der Verfasser am Schlusse seiner Abhandlung, — geht mit Bestimmtheit hervor, das die Ausdehnung der seten chemischen Verbindungen keineswegs einfach durch die chemische Zusammensetzung derselben bedingt ist. Allerdings sind hier die Ausdehnung für Temperaturen bestimmt, welche bei den verschiedenen Substanzen von deren Schmelzpunkten sehr ungleich weit abstehend und deshalb nicht streng vergleichbar sind. Aber der Unterschied zwischen den Ausdehnungscoëfficienten des kohlensauren Kalks als Arragonit (0,000065) und als Kalkspath (0,000018) ist so groß, das an eine Aussuchung einer Abhängigkeit der Ausdehnung von der Zusammensetzung nicht zu den-

ken ist. Aber auch von der Lagerung der Atome, so weit auf diese aus dem Isomorphismus geschlossen werden kann, hängt die Ausdehnung nicht allein ab. Wenn auch einige isomorphe Substanzen, wie Bitterspath und Eisenspath, Schwerspath und Coelestin, gleiche Ausdehnung zeigen, ist diess doch bei anderen, wie beim Kalkspath und Bitterspath oder Eisenspath, beim Rutil und Zinnstein nicht der Fall.

Auf die Beziehungen zwischen der kubischen Ausdehnung und der Winkeländerung bei Krystallen, die nicht dem regulären System angehören, werde ich in einer besonderen Untersuchung eingehen.

Die oben mitgetheilten Ausdehnungscoëfficienten reihen den Metallen, welche man bisher als die im Allgemeinen sich am stärksten ausdehnenden festen Körper betrachtete, viele andere Substanzen an, die sich eben so stark ausdehnen. Dieses Resultat scheint mir außer Zweisel zu stehen, so unsicher auch die Methode ist, welche für die Untersuchung der meisten oben zum ersten Mal auf ihre Ausdehnung geprüften festen Körper nur allein anwendbar erschien. In wiesern es mir durch Vervielfachung der Versuche und durch Revision der Größen, welche bei ihrer Berechnung als bekannt vorausgesetzt werden müssen, gelungen ist, der Wahrheit sich nähernde Zahlen zn finden, wird die Zeit lehren; ich habe Alles angeführt, was die mögliche Fehlergränze dieser Versuche und der daraus abgeleiteten Resultate erkennen lassen kann.

XIV. Theoretische Bemerkungen über die Gestaltungszustände des Eisens; von J. N. v. Fuchs.

(Ausgehoben aus einer unter diesem Titel im December v. J. in der Münchener Academie gelesenen Abhandlung.)

Das Eisen tritt nach Umständen mit sehr verschiedenen physischen Eigenschaften auf und gewisse Sorten haben auch ein auffallend verschiedenes chemisches Verhalten. Von allen Sorten ist, wie bekannt, keine ganz reines Eisen. Der wichtigste der Stoffe, mit denen man das Eisen vereinigt findet, ist der Kohlenstoff, welcher nie fehlt und fast immer vom Silicium begleitet ist, welches vielleicht theilweise dieselbe Function hat wie jener. Der Verfasser richtete seine Aufmerksamkeit besonders auf den Kohlenstoff. Am meisten davon enthält das Roheisen, vorzüglich das Spiegeleisen, am wenigsten das Stabeisen, und zwischen beiden steht gewissermaßen der Stahl. Bei keinem findet aber ein constantes Verhältniss zwischen Eisen und Kohlenstoff statt und ebenso wenig lässt sich eine bestimmte Gränze zwischen den genannten Eisensorten festsetzen. Diess beweist schon zur Genüge, dass die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen keine innige chemische seyn kann, und man ist nicht berechtigt anzunehmen. dass die verschiedenen Zustände dieses Metalls allein in einem plus oder minus des Kohlenstoffs ihren Grund haben. Alle Analysen der verschiedenen Eisensorten, die in mehrsacher Hinsicht sehr werthvoll sind, haben nur dazu gedient, das eben Gesagte zu beweisen. immer nur den Kohlenstoffgehalt ins Auge fasste, womit man meinte, die Natur der so sehr in ihren übrigen Eigenschaften von einander abweichenden Eisensorten zu ergründen, hat man einen wesentlichen Factor dabei übersehen, und dieser ist die Krystallisation. Ich bin, sagt der Verfasser, der Ueberzeugung, dass Eisen ein isomorpher Körper ist d. h. in zweierlei generisch verschiedenen Formen erscheinen kann, und zwar im tesseralen und rhomboëdrischen (oder beziehlich hexagonalen) Krystallsystem. Demnach giebt es zwei Specien (Arten) des Eisens, das tesserale und das rhomboëdrische, wozu sich auch oft Gemenge von beiden gesellen. Dass das geschmeidige Eisen (Stabeisen) tesseral krystallisirt ist, ist als ausgemacht anzunehmen, und wenn auch darüber noch Zweifel beständen, so ließe sich aus Analogie darauf schliessen, indem alle geschmeidigen Metalle in diesem Systeme krystallisirt sind. Nicht so bestimmt ist die Krystallisation des Roheisens nachgewiesen; dass es aber dem rhomboëdrischen Systeme angehöre, ist darum höchst wahrscheinlich, weil es, namentlich das Spiegeleisen, in die Reihe der vollkommen spröden Metalle gehört, welche, soweit wir sie mit regelmässiger Gestaltung kennen, durchgehends rhomboëdrisch krystallisirt sind. Die Verschiedenartigkeit des Stab- und Spiegeleisens gründet sich nicht allein auf die Verschiedenheit der Krystallisation, sondern auch auf den großen Unterschied in den physischen Eigenschaften und zum Theil auch in dem chemischen Verhalten, als: Verschiebbarkeit der Theile, Härte, Zerspringbarkeit, Oxydirbarkeit, Auflöslichkeit, Schmelzbarkeit, u. s. w. '). Was endlich den Stahl betrifft, so betrachtet der Verfasser denselben als eine Legirung von tesseralem und rhomboëdrischem Eisen, und meint, dass das Härten in einer Umstaltung der einen Art in die andere seinen Grund habe. dass in dem gehärteten Stahl das rhomboëdrische Eisen. und in dem ungehärteten das tesserale überwiegend sey.

1) Schon Wöhler stellte den Satz auf, dass jeder dimorphe Körper zweierlei Schmelzpunkte habe (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 41, S. 155).

Gedruckt bei A. VV. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXVI.

Ueber die Anordnung der Elektricität auf einer einzelnen sehr dünnen Platte und auf den beiden Belegungen einer Franklin'schen Tafel; con R. Clausius.

Man hat sich in der mathematischen Physik vielfach damit beschäftigt, die Anordnung der Elektricität auf leitenden Körpern zu bestimmen, sowohl wenn diese, nachdem sie elektrisirt sind, sich selbst überlassen bleiben, als auch wenn sie unter dem Einflusse anderer in der Nähe befindlicher leitender Körper stehen. Man hat dabei jedoch selten den speciellen Fall untersucht, wo die leitenden Körper die Form von sehr dünnen Platten haben, und doch scheint mir dieser Fall von besonderer Wichtigkeit zu seyn, weil das Hauptinstrument für Maschinenelektricität, die Leidener Flasche, aus zwei solchen Platten, nämlich den beiden Belegungen besteht, welche gegenseitig auf einander einwirken.

Die beste Behandlung dieses Gegenstandes, welche mir bekannt geworden ist, findet sich in dem achten Artikel des vortrefflichen Aufsatzes von George Green, in welchem er zuerst den Namen »Potentialfunction« einführt 1). Dieser stellt sich dort die Aufgabe gleich sehr allgemein, indem er die Belegungen als von beliebiger Form und Krümmung annimmt, und nur den Abstand zwischen beiden als überall sehr klein gegen ihre sonstigen Ausdehnungen voraussetzt. Nach einer anderen Richtung hin beschränkt er seine Untersuchung jedoch bedeutend, indem

Digitized by Google

¹⁾ An Essay on the Application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism; by George Green. Nottingham 1828. Im Auszuge Crelle's Journ. XXXIX. S. 73. Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

er an jeder Belegung die beiden Gränzslächen unterscheidet, und nur die Elektricität betrachtet, welche sich auf der dem Glase zugewandten Fläche befindet, und dagegen diejenige, welche auf der vom Glase abgewandten Fläche bleibt, vernachlässigt.

Aber gerade die Bestimmung der letzteren bietet besondere Schwierigkeiten dar, und ich glaube daher, bier eine Untersuchung mittheilen zu dürfen, bei der ich mich nach der einen Richtung hin weit mehr beschränkt habe als Green, indem ich bei der einfachsten Form einer Leidener Flasche, nämlich bei der sogenannten Franklin'schen Tafel mit kreisförmigen Belegungen, stehen geblieben bin, dafür aber bei dieser die ganze auf jeder Belegung befindliche Elektricitätsmenge betrachtet habe.

Bevor wir jedoch zu diesem Gegenstande übergehen, möge noch eine andere Betrachtung hier Platz finden, welche theils für das Folgende nothwendig, theils, wie es mir scheint, an sich von Interesse ist, nämlich über die Anordnung der Elektricität auf einer einzeln stehenden Platte, und dabei wollen wir diese nicht als kreisförmig sondern gleich allgemeiner als ellipsenförmig annehmen.

Die Platte wurde vorher nur als sehr dünn bezeichnet, in der Rechnung aber wollen wir sie als unendlich dünn, oder als ein Stück einer mathematischen Ebene betrachten und wollen dabei die auf beiden Seiten befindlichen Elektricitätsmengen in Einem Ausdruck zusammenfassen. Zugleich soll vorausgesetzt werden, dass die Platte vollkommen isolirt sey, so dass selbst, wenn die Dichtigkeit der Elektricität am Rande der Platte unendlich groß wird, keine Elektricität entweichen könne. Wie sich die so gewonnenen Resultate für wirklich vorkommende Fälle, in welchen jene Bedingungen nur angenähert erfüllt sind, ändern müssen, wird man dann leicht übersehen können.

Wenn man einem aus einem leitenden Stoffe bestehenden soliden Körper Elektriciät mittheilt, so ist es bekannt, dass alle diese Elektricität sich nach der Obersläche begiebt, so dass im Innern des Körpers gar keine freie Elektricität bleibt. Anders wird es bei einer begränzten

Fläche seyn. Auch hier wird sich zwar die Elektricität nach dem Rande hindrängen, doch wird sie sich nicht alle dort anhäufen, sondern der Gleichgewichtszustand wird sich so herstellen, dass die Dichtigkeit der Elektricität von Innen nach dem Rande zu nach einem bestimmten von der Gestalt der Fläche abhängigen Gesetze zunimmt.

Um die Function, welche die Dichtigkeit der Elektricität an den verschiedenen Stellen der Platte angiebt, zu bestimmen, müßte man eigentlich die Formel für die Potentialfunction 1) an irgend einem ihrer Punkte in Bezug auf die über ihre ganze Fläche verbreitete Elektricität aufstellen, und dann der darin vorkommenden Dichtigkeitsfunction eine solche Gestalt geben, daß dadurch die Potentialfunction für die ganze Ausdehnung der Platte constant wird. Wenn man indessen diesen Weg einschlägt, so stößt man bald auf bedeutende Schwierigkeiten, während man durch ein anderes Versahren auf einem kleinen Umwege die gesuchte Function sehr leicht erhalten kann.

Die Verbreitung der Elektricität über ein Ellipsoïd ist bekannt²). Denkt man sich nämlich die Elektricität als eine sich an der Oberfläche des Körpers hinziehende sehr dünne Schicht, welche mit elektrischem Fluidum von durchweg gleicher Dichtigkeit angefüllt ist, aber an den verschiedenen Punkten der Oberfläche eine verschiedene Dicke hat, so dass die Dicke der Schicht an irgend einem Punkte die dort angehäuste Quantität von Elektricität angiebt, oder dem entspricht, was man sonst gewöhnlich als die Dichtigkeit der Elektricität bezeichnet, so ist diese Schicht

Massen als Factor vorkommt, von der ebenfalls mit dem VVorte Potential bezeichneten Größe, in welcher sie beide als Factoren vorkommen, zu unterscheiden.

Digitized by Google

11*

¹⁾ Ich habe absichtlich statt des jetzt gebräuchlichen VVortes Potential an dieser Stelle und im Folgenden den älteren von Green angewandten Ausdruck Potentialfunction beibehalten, um die hier betrachtete Größe, in welcher nur Eine der beiden einander anziehenden oder abstoßenden Massen als Factor vorkommt, von der ebenfalls mit dem VVorte Potential

²⁾ S. z. B. Poisson, Mém. sur la Distribution de l'Electr. à la surface des corps conducteurs. Mém. de l'Inst. de France. Ann. 1811 prem. Partie p. 4.

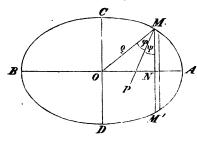
für unserm Fall von zwei einander sehr nahe liegenden, ähnlichen und concentrischen Ellipsoïdflächen eingeschlossen. Dass dieses richtig ist, ergiebt sich ganz einfach daraus, dass, wenn eine solche Ellipsoïdschicht von irgend einem homogenen Stoffe ausgefüllt ist, wovon jedes Theilchen rings umher eine anziehende oder abstossende Kraft ausübt, welche im umgekehrten Verhältnisse des Quadrates der Entfernung abnimmt, dann für jeden Punkt des von der inneren Fläche der Ellipsoïdschicht eingeschlossenen Raumes, sich die Wirkungen aller einzelnen Elemente gerade ausheben, so dass die Kraft dort Null oder die Potentialfunction constant ist.

Dieser Satz bleibt richtig, in welchem Verhältnisse auch die drei Axen des Ellipsoïds zu einander stehen mögen. Man kann daher auch die eine Axe sehr klein werden lassen, und wenn man dieses bis ins Unendliche fortsetzt, so geht das Ellipsoïd in eine unendlich dünne ellipsenförmige Platte über. Alsdann giebt die elektrische Dichtigkeit auf den beiden sich nähernden ellipsoïdischen Halbslächen zusammengenommen die gesuchte Dichtigkeit auf der elliptischen Ebene.

Um die dadurch bedingte Formel abzuleiten, betrachten wir zunächst ein ganz beliebiges Ellipsoïd mit den Axen a, b und c, welche mit den drei Coordinatenaxen eines rechtwinklichen Coordinatensystems zusammenfallen, so daß die Gleichung des Ellipsoïds

$$(1.) \qquad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{x^2}{c^2} = 1$$

ist. Die in der nebenstehenden Figur gezeichnete Ellipse



soll irgend einen durch die Axe der z gehenden Querschnitt des Ellipsoïds darstellen, so daß CD die Axe der z und AB die Durchschnittslinie der Ebene der xy mit der Ebene des Querschnittsist. Auf der Ober-

fläche des Ellipsoïds wählen wir irgend einen Punkt M mit den Coordinaten x, y und z, ziehen von dort die Linie MO nach dem Mittelpunkte, deren Länge mit ϱ bezeichnet werde, fällen das Perpendikel MN auf die Ebene der xy, und errichten endlich in M auf die Oberfläche die Normale MP, welche letztere aber nicht, wie es in der Figur vielleicht scheint, in der Ebene des Papiers zu liegen braucht. Die Winkel PMO und PMN bezeichnen wir der Kürze wegen mit φ und ψ .

Wir nehmen nun bei M ein Element dv der Ellipsoïdfläche, und projiciren dieses senkrecht auf die Ebene der xy, wodurch wir als Projection ein bei N liegendes Flächenelement dw erhalten. Auf dieses Element denken wir uns die auf dem Elemente dv befindliche Elektricität verlegt, und ebenso die Elektricität, welche sich auf einem bei dem gegenüber liegenden Punkte M' genommenen ebenso grofsen Elemente dv' befindet, und bestimmen dann die dadurch entstehende elektrische Dichtigkeit bei N.

Die elektrische Dichtigkeit bei dem Punkte M und die natürlich ebenso große Dichtigkeit bei dem ganz symmetrisch liegenden Punkte M' sey mit Y, und die gesuchte Dichtigkeit bei N mit Z bezeichnet, so ist:

$$(2.) Z = 2 Y \frac{dv}{dw},$$

weil die Elektricität von den beiden gleichen Elementen dv und dv' auf das Eine Element $d\omega$ zusammengedrängt ist. Ferner ist, wie man leicht aus der Figur ersieht:

$$d\omega = dv \cdot \cos \psi$$

und somit:

$$(3.) Z = \frac{2 Y}{\cos \psi}.$$

Hierin muss zunächst die Größe Y näher bestimmt werden. Dazu gehen wir zu der Vorstellung zurück, dass die Elektricität eine zwischen zwei concentrischen, ähnlichen Ellipsoidslächen eingeschlossene Schicht bilde. Wir denken uns die zweite Ellipsoidsläche etwas größer als die bisher betrachtete, und zwar so, dass die Axen in dem

Verhältnisse von $1:1+\delta$ zu einander stehen. Dann muß auch die Linie OM, wenn sie bis zur zweiten Fläche fortgesetzt wird, statt der Länge ϱ die Länge $\varrho(1+\delta)$ annehmen, so daß das zwischen beiden Flächen liegende Stück der Linie $=\varrho\delta$ ist; und daraus ergiebt sich für die Dicke der Schicht an dieser Stelle, oder für die elektrische Dichtigkeit daselbst, der Ausdruck:

$$Y = \rho \delta \cdot \cos \varphi$$
.

Die hierin vorkommende Größe δ kann eliminirt werden, sobald die ganze auf dem Ellipsoïd befindliche Elektricitätsmenge, welche Q heißen möge, bekannt ist. Diese Elektricitätsmenge wird nämlich bei dieser Vorstellung durch das Volumen der ganzen Ellipsoïdschicht repräsentirt, und wir haben also:

$$Q = \frac{4}{3}abc.\pi[(1+\delta)^3 - 1],$$

wofür wir, da δ als sehr klein angenommen ist, setzen können:

$$Q = 4 a b c . \pi . \delta$$
,

und durch diese Gleichung geht der vorige Ausdruck von Y über in:

$$(4.) Y = Q \cdot \frac{\varrho \cos \varphi}{4 a b c \cdot \pi}.$$

Substituirt man diesen Ausdruck in (3), so kommt:

(5.)
$$Z = \frac{Q}{2abc \cdot \pi} \cdot \frac{\varrho \cos \varphi}{\cos \psi}$$
.

Es muß nun noch der Bruch $\frac{\varrho\cos\varphi}{\cos\psi}$ durch die Coordinaten x und y des Punktes N ausgedrückt werden. Dazu wissen wir nach bekannten Sätzen der analytischen Geometrie, daß die Gleichungen der Normale MP

$$\frac{x'-x}{\frac{x}{a^2}} = \frac{y'-y}{\frac{y}{b^2}} = \frac{z'-x}{\frac{x}{c^2}},$$

und die der Linie MO

$$\frac{x'-x}{x} = \frac{y'-y}{y} = \frac{x'-x}{x}$$

sind, wenn wir mit x', y' und z' die laufenden Coordinaten

der Linien bezeichnen; und daraus ergiebt sich für den von diesen beiden Linien eingeschlossenen Winkel φ :

$$\cos \varphi = \frac{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{x^2}{c^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + x^2} \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{x^2}{c^4}}}$$

oder, wenn wir statt des Werthes $\sqrt[4]{x^2 + y^2 + z^2}$, welcher die Strecke MO darstellt, den dafür eingeführten Buchstaben ρ setzen, und die Gleichung (1) berücksichtigen:

$$\cos \varphi = \frac{1}{e \cdot \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}$$

Ferner ergiebt sich aus dem ersten der beiden vorigen Systeme von Gleichungen für den Winkel ψ , welchen die Normale MP mit MN, also mit einer der Axe der z parallelen Linie bildet, die Gleichung:

$$\cos \psi = \frac{\frac{z}{c^2}}{\sqrt{\frac{z^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Setzt man diese Werthe von $\cos \varphi$ und $\cos \psi$ in (5) ein, so kommt:

$$(6.) Z = \frac{Q}{2ab\pi} \cdot \frac{c}{s},$$

und da nach (1)

$$\frac{z}{c} = \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}}$$

ist, so erhält man als Schlußgleichung:

(I.)
$$Z = \frac{Q}{2ab\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}}}$$

Da in diesem Ausdrucke c gar nicht mehr vorkommt, so ist er für alle Werthe von c gleich, und wird also auch derselbe bleiben, wenn c unter Anderen unendlich klein wird, und somit ist dieses Z der gesuchte Ausdruck für

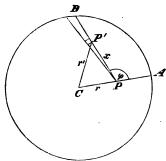
die elektrische Dichtigkeit auf einer mit der Elektricitätsmenge Q versehenen elliptischen Ebene mit den Axen aund b.

Nehmen wir insbesondere die Ellipse als einen Kreis mit dem Radius a an, und bezeichnen die Größe $\sqrt[r]{x^2+y^2}$, welche den Abstand des auf dem Kreise betrachteten Punktes vom Mittelpunkte bedeutet, mit r, so kommt:

(II.)
$$Z = \frac{Q}{2a^2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-\frac{r^2}{a^2}}}$$

Nachdem wir so den Ausdruck für die elektrische Dichtigkeit einmal gefunden haben, können wir nun den Beweis, dass er in der That der richtige ist, auch unabhängig von jenem Ellipsoid führen, indem wir zeigen, dass durch ihn die oben erwähnte Bedingung, dass die Potentialfunction über die ganze Ausdehnung der Fläche constant sey, erfüllt wird. Wir wollen dieses indessen hier nur für den speciellen Fall der Kreissläche ausführen.

Die nebenstehende Figur zeigt diesen Kreis, und es



sey darin P ein im Abstande r von dem Mittelpunkte C genommener Punkt, für welchen die Potentialfunction bestimmt werden soll. Man nehme dazu P als Mittelpunkt von Polarcoordinaten, so daß x und φ die zu diesem Systeme gehörigen Coordinaten irgend eines anderen Punktes P seyen.

Dann wird das bei P' liegende Flächenelement durch $x dx d\phi$ ausgedrückt, und wenn man den Abstand des Punktes P' von C mit r', und demgemäß die bei P' stattfindende elektrische Dichtigkeit mit Z' bezeichnet, so ist die auf diesem Elemente befindliche Elektricitätsmenge:

 $Z'xdxd\varphi$.

Die Potentialfunction dieser Elektricitätsmenge, welche

um die Strecke x von dem betrachteten Punkte P entfernt ist, wird dargestellt durch

$$(7.) \qquad -\frac{Z'xdxd\varphi}{x} = -Z'dxd\varphi$$

worin das — Zeichen für den Fall gilt, wo die auf der Platte befindliche Elektricität positiv ist, indem die Potentialfunction auf ein ebenfalls positives Elektricitätstheilchen bezogen wird, und die wirksame Kraft daher eine Abstofsung ist 1).

Die hierin vorkommende Größe Z' ist nach Gleichung (II.):

$$Z' = \frac{Q}{2a^2\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r'^2}{a^2}}} = \frac{Q}{2a\pi} \frac{1}{\sqrt{a^2 - r'^2}}$$

und zugleich ist, wie man leicht aus der Figur ersieht:

$$r'^2 = r^2 + 2rx\cos\varphi + x^2,$$

und somit geht (7.) über in

$$(8.) \qquad -\frac{Q}{2a\pi} \frac{dxd\varphi}{\sqrt{a^2-r^2-2rx\cos\varphi-x^2}}.$$

Diesen Ausdruck muss man, um die Potentialfunction der ganzen auf der Platte befindlichen Elektricität zu erhalten, für die ganze Kreisfläche integriren. Dazu integrire man zuerst nach x von Null bis zu einem Werthe, der in der Figur durch PB dargestellt wird, und der mit x, bezeichnet werde. Er hängt offenbar, außer von der für diese Integration constanten Größe r, von dem Winkel φ ab, und ist durch die Gleichung:

$$(9.) x_1 = \sqrt{a^2 - r^2 \sin^2 \varphi} - r \cos \varphi$$

bestimmt. Nachdem dieser Ausdruck in dem nach x genommenen Integrale als obere Gränze eingesetzt ist, muß nach φ von 0 bis 2π integrirt werden.

 Green hat die Vorzeichen anders gewählt, indem er die Potentialfunction positiv und negativ setzt, je nach dem die Elektricität positiv oder negativ ist, es scheint indessen zweckmässiger zu seyn, das positive Vorzeichen für den Fall der Anziehung zu gebrauchen. Nun ist:

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - r^2 - 2rx\cos\varphi - x^2}} = \arcsin\frac{x + r\cos\varphi}{\sqrt{a^2 - r^2\sin^2\varphi}} + \text{Const.}$$

und somit nach Gleichung (9):

(10.)
$$\int_{0}^{x_{1}} \frac{dx}{\sqrt{a^{2}-r^{2}-2rx\cos\varphi-x^{2}}} = \frac{\pi}{2} - \arcsin\frac{r\cos\varphi}{\sqrt{a^{2}-r^{2}\sin^{2}\varphi}},$$

wobei im zweiten Gliede der arc. zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $+\frac{\pi}{2}$ genommen werden muß. Wenn dieser Ausdruck nach φ von 0 bis 2π integrirt wird, so giebt das erste Glied π^2 . Das zweite Glied dagegen giebt Null, wie man gleich daran sieht, daßs, wenn man statt irgend eines Werthes von φ den um π größeren Werth setzt, dann die Größe arc. sin $\frac{r\cos\varphi}{Va^2-r^2\sin^2\varphi}$ bei gleichem numerischen Werthe das entgegengesetzte Zeichen annimmt; denn daraus folgt weiter, daß das Integral von 0 bis π dem von π bis 2π numerisch gleich aber entgegengesetzt ist, und daher diese beiden Theile des von 0 bis 2π zu nehmenden Integrales sich gegenseitig aufheben. Somit bleibt π^2 der Werth des ganzen Integrals von (10.), und der Ausdruck (8.) geht also durch die doppelte Integration in die von r unabhänige Größe

$$(11.) \qquad -\frac{Q\pi}{2a}$$

über, d. h. die Potentialfunction ist, wie es gefordert wurde, für die ganze Kreissläche constant.

Aus der Gleichung (II.) ergiebt sich, dass die elektrische Dichtigkeit nach der Peripherie zu stark wächst, und an der Peripherie selbst, wo r=a ist, unendlich wird, und dasselbe ergiebt sich aus der Gleichung (I.) für die Ellipse; doch ist dieses Wachsen nicht von der Art, dass die Elektricität in so überwiegender Menge an der Peripherie angehäust wäre, dass man dagegen die im Inneren besindliche Elektricitätsmenge vernachlässigen könnte. Um

in dieser Beziehung ein bestimmtes Urtheil zu gewinnen, wollen wir uns die ganze Kreisfläche in eine innere concentrische Kreisfläche mit dem Radius b, (indem b < a angenommen wird), und in den zwischen beiden Peripherien liegenden Ring getheilt denken, und die auf beiden Theilen befindlichen Elektricitätsmengen bestimmen. Bezeichnen wir dieselben mit R und S, so haben wir nach (II.):

(12.)
$$R = \frac{Q}{2a^{2}\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{b} \frac{r dr d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{r^{2}}{a^{2}}}} = Q\left(1 - \sqrt{1 - \frac{b^{2}}{a^{2}}}\right)$$
$$S = \frac{Q}{2a^{2}\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{b}^{a} \frac{r dr d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{r^{2}}{a^{2}}}} = Q\sqrt{1 - \frac{b^{2}}{a^{2}}}.$$

Setzen wir hierin z. B. $b = \frac{1}{5}a$, so ist:

$$R = \frac{2}{5} Q$$
 und $S = \frac{8}{5} Q$,

und setzen wir $b = \frac{1}{3}a$, so ist:

$$R = \frac{8}{13} Q \text{ und } S = \frac{5}{13} Q^{-1}$$

1) Nachdem ich meinen Aufsatz beendet hatte, wurde ich noch auf zwei andere Schriften aufmerksam gemacht, in welchen auch die Anordnung der Elektricität auf einer einzelnen Platte vorkommt, und welche mir bis dahin unbekannt geblieben waren. Die Eine ist eine spätere Arbeit von Green (Mathematical Investigation concerning the Laws of the Equilibrium of Fluids analogous to the Electric Fluid with other similar Researches; by George Green. Transact. of the Cambridge Phil. Soc. Vol. V.) Darin behandelt der Verfasser, nachdem er das Verhalten einer soliden Kugel bestimmt hat, als Analogon eine Kreisplatte, welche selbst mit einer gewissen Quantität jenes Fluidums versehen ist, und zugleich unter dem Einflusse beliebiger anderer Quantitäten desselben steht, welche sich außer ihr, aber in derselben Ebene befinden, und eine bestimmte Anordnung haben. Er gelangt dabei auf einem ganz anderen Wege, als dem von uns eingeschlagenen, zu einer Formel, die für den besonderen Fall, dass das Fluidum Elektricität ist, und daß keine äußeren Einflüsse stattfinden, mit der oben unter (II.) gegebenen Formel übereinstimmt. Zur BestäMan sieht leicht, dass das Ellipsoid ebenso, wie es im Vorigen durch die Verkleinerung Einer Axe in eine dünne Platte, und als Gränze in eine mathematische Fläche verwandelt ist, auch durch die Verkleinerung zweier Axen in einen Stab, und als Gränze in eine mathematische Linie

tigung derselben führt er eine von Biot (Traité de Physic. T. II, p. 277; deutsche Bearbeitung von Fechner Bd. II, S. 191) mitgetheilte Versuchsreihe von Coulomb an, welche ich hier ebenfalls aufnehmen will. Die Versuche wurden an einer Kupferplatte von 10" Durchmesser angestellt, deren Dicke nicht näher angegeben wird. Da aber die Dicke im Verhältnisse zum Durchmesser jedenfalls gering gewesen ist, so können wir die an den verschiedenen Puncten, mit Ausnahme derer dicht am Rande, beobachteten Dichtigkeiten mit den berechneten vergleichen.

Abstand vom R	ande Beobachtete Dich-	Berechnete Dich-
der Platte.	tigkeit.	tigkeit.
5"	1	1
4"	1,001	1,020
3"	1,005	1,090
2"	1,17	1,250
1"	1,52	1,667
0",5	2,07	2,294
0	2,90	20

Green bemerkt dazu: "Wir sehen also, dass die Disserenzen zwischen den berechneten und beobachteten Dichtigkeiten gering sind, und überdiess sind die beobachteten immer etwas kleiner als die berechneten, was offenbar der Fall seyn musste, indem die letzteren unter der Annahme einer unendlich kleinen Dicke bestimmt sind, und daher etwas größer ausfallen mußten, als wenn die Dicke eine endliche Größe ist, wie es nothwendig bei Coulomb's Experimenten seyn musste. « -Die zweite Schrift hat zum Titel: Elementary Principles of the Theories of Electricity, Heat and Molecular Actions; by R. Murphy. Part I, on Electricity. Cambridge 1833. Darin wird p. 70 ebenfalls die Anordnung der Elektrieität auf einer Kreisplatte bestimmt, und hier stimmt auch das angewandte Verfahren im VVesentlichen mit dem oben gewählten überein. - Da indessen Green und Murphy sich auf die Kreisplatte beschränken, während die oben unter (I.) gegebene Gleichung allgemein für die Ellipse gilt, und da auch der von mir binzugefügte directe Beweis vielleicht dazu beitragen kann, das Zutrauen zu den Formeln noch zu vermehren, so habe ich geglaubt, dass meine Entwickelung durch jene früheren Arbeiten doch nicht ganz überflüssig gemacht sey, und habe sie daher ungeändert stehen lassen.

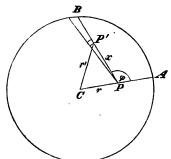
verwandelt werden kann. Man findet dann, das die Elektricität sich über die Linie gleichförmig verbreitet. Dieser Fall ist indessen an sich zu einfach, als dass man bei ihm eines solchen Hülfsmittels bedürfte, und wir wollen uns daher nicht weiter bei ihm aufhalten, sondern uns zur Betrachtung der Franklin'schen Tafel wenden.

Die in dieser Bezeichnung zusammengefasten Bedingungen mögen, soweit sie für die Frage wesentlich sind, in folgender Weise genauer festgestellt werden. zwei sehr dünne Kreisplatten mit dem gleichem Radius a gegeben, welche in dem Abstande c parallel neben einander stehen, so dass die Gerade, welche ihre Mittelpunkte verbindet, auf beiden Ebenen senkrecht ist. Beide Platten bestehen aus einem leitenden Stoffe, sind aber durch einen nicht leitenden Stoff von einander getrennt, und auch im Uebrigen vollkommen isolirt. In Bezug auf die Art der Ladung wird vorläufig angenommen, dass nicht, wie es in der Praxis gewöhnlich geschieht, nur der Einen Platte Elektricität zugeführt wird, während die andere mit der Erde in leitender Verbindung steht, wobei diese natürlich weniger Elektricität aufnimmt als jene, sondern, dass die Mengen entgegengesetzter Elektricität, mit welchen beide Platten versehen werden, gleich seyen. Der letztere Fall ist nämlich für die Behandlung einfacher, weil bei ihm die Verbreitung der Elektricität offenbar auf beiden Platten gleich ist, und daher nur Eine Function bestimmt zu werden braucht; und von diesem Falle lässt sich alsdann, wie weiter unten gezeigt werden soll, auf jeden anderen Fall der Ladung schließen.

Sey nun der Abstand irgend eines Punktes der einen Kreisfläche von ihrem Mittelpunkte mit r, und der Bruch $\frac{r}{a}$ mit z bezeichnet, so läßt sich die in diesem Punkte stattfindende elektrische Dichtigkeit durch eine Function von z darstellen, und wir wollen diese wiederum wie oben mit Z bezeichnen. Ueber die Natur dieser Function läßt sich gleich im Voraus ein Schluß ziehen, welcher die weitere

Behandlung erleichtert. Während wir nämlich vorher den Abstand des gewählten Punktes vom Mittelpunkte stillschweigend als eine absolute Größe vorausgesetzt haben, können wir auch, wenn wir statt der ganzen Kreissläche nur einen einzelnen Durchmesser betrachten, die Lage der auf demselben befindlichen Punkte dadurch näher charakterisiren, dass wir, je nachdem sie an der einen oder anderen Seite vom Mittelpunkte liegen, ihre Abstände mit dem positiven oder negativen Vorzeichen versehen. nun die elektrische Dichtigkeit an je zwei nach beiden Seiten hin von der Mitte gleich weit entfernten Punkten dieselbe seyn muss, so können wir schließen, dass die Function Z durch die Umkehrung des Vorzeichens von z ihren Werth nicht ändert. Ferner können wir annehmen. dass wenn die Größe z allmälig von positiven zu negativen Werthen übergeht, bei ihrem Durchgange durch Null die von ihr abhängige Function Z mit allen ihren Differentialcoëfficienten stetig bleibt, da durchaus kein Grund vorhanden ist, weshalb hier eine Discontinuität eintreten sollte. Demnach können wir uns Z in eine nach steigenden Potenzen von z geordnete Reihe entwickelt denken und dabei sicher seyn, dass nur gerade Potenzen von z vorkommen, und wir wollen daher auch Z von Vorne herein nicht als eine Function von z sondern von z? betrachten.

Zur Bestimmung dieser Function dient die Bedingung, das die Potentialfunction der auf beiden Platten befindli-



chen Elektricität zusammengenommen über die ganze Ausdehnung jeder der beiden Platten constant sey. Wir wollen
diese Bedingung im Folgenden
kurz die Gleichgewichtsbedingung nennen. Stelle jetzt der
Kreis in nebenstehender Figur
die Platte dar, welche mit positiver Elektricität geladen ist,

so wollen wir den Ausdruck der Potentialfunction für den Punkt P entwickeln, wobei aber vorläufig vorausgesetzt sey, daß P nicht zu nahe am Rande liege, sondern daß seine Entfernung von demselben, nämlich PA = a - r, im Verhältnisse zu dem Abstande c der beiden Platten unter einander noch als groß angesehen werden könne. Für den Rand und die in seiner Nähe liegenden Punkte müssen, wie man bald sehen wird, besondere Betrachtungen angestellt werden.

Heisse nun V_1 die Potentialfunction in Bezug auf die auf derselben Platte befindliche Elektricität, V_2 die Potentialfunction in Bezug auf die auf der andern Platte befindliche, und endlich V die vollständige Potentialfunction in Bezug auf beide Elektricitätsmengen, so ist zunächst ganz der oben für eine einzelne Platte ausgeführten Entwicklung entsprechend:

$$V_{1} = -\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{x_{1}} Z' dx d\varphi$$

worin

$$x_1 = \sqrt{a^2 - r^2 \sin^2 \varphi} - r \cos \varphi$$

oder

$$(13.) \quad x_1 = a(\sqrt{1-z^2\sin^2\varphi} - z\cos\varphi)$$

ist. Um ferner den Ausdruck für V_2 zu erhalten, braucht man in dem Ausdrucke (7.) nur statt des Nenners x zu setzen $\sqrt{c^2 + x^2}$, und das negative Vorzeichen in das positive zu verwandeln, weil die auf der andern Platte befindliche Elektricität negativ ist, und daher eine Anziehung ausübt, und dann, wie vorher, die Integralzeichen hinzuzufügen, also:

$$V_{2} = \int_{0}^{2} \int_{0}^{\pi} Z' \frac{x}{\sqrt{c^{2} + x^{2}}} dx d\varphi,$$

und aus diesen beiden Ausdrücken ergiebt sich:

(14.)
$$V = -\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{x_{1}} Z' \left(1 - \frac{x}{\sqrt{c^{2} + x^{2}}}\right) dx d\varphi$$
.

Wir denken uns nun diese Potentialfunction, welche für c=0 offenbar selbst in Null übergeht, durch eine nach steigenden Potenzen von c geordnete Reihe dargestellt, und wollen von dieser zunächst nur das erste Glied, welches in Bezug auf c von der ersten Ordnung ist, bestimmen.

Dazu entwickeln wir auch die Größe Z', welche die elektrische Dichtigkeit beim Punkte P' vorstellt, in eine Reihe, und zwar folgendermaßen:

$$Z' = Z + \frac{dZ}{dz^{2}}(z'^{2} - z^{2}) + \frac{1}{2} \frac{d^{2}Z}{(dz^{2})^{2}}(z'^{2} - z^{2})^{2} + \frac{1}{2 \cdot 3} \frac{d^{3}Z}{(dz^{2})^{3}}(z'^{2} - z^{2})^{3} \text{ etc.}$$

Nun ist, wie man leicht aus der Figur ersieht:

$$r'^2 = r^2 + 2rx\cos\varphi + x^2$$

und daher:

$$z'^{2} - z^{2} = 2z \frac{x}{a} \cos \varphi + \frac{x^{2}}{a^{2}}$$

und wenn man diesen Ausdruck in die vorige Reihe einsetzt, und dann nach x ordnet, so nimmt sie folgende Gestalt an:

(15.) $Z' = Z + u_1 \cos \varphi . x + u_2 . x^2 + u_3 \cos \varphi . x^3 + u_4 . x^4 + \text{etc.}$ worin u_1 , u_2 , u_3 , u_4 etc. Functionen von z und $\cos \varphi$ sind, welche aber von $\cos \varphi$ nur gerade Potenzen enthalten, so dass die nach x geraden oder ungeraden Glieder der Reihe, auch ebenso nach $\cos \varphi$ gerade oder ungerade sind. Diese Reihe denken wir uns in Gleichung (14) für Z' substituirt.

Die in dieser Gleichung geforderte Integration nach x theilen wir uns dann in zwei Theile, deren ersterer als untere Gränze o, und als obere Gränze einen beliebigen von φ unabhängigen Werth x_o hat, welcher kleiner als der kleinste vorkommende Werth von x_1 , aber doch gegen c groß ist, was der Fall seyn kann, da wir angenommen haben, daß die Entfernung des Punktes P vom Rande gegen c groß sey. Der andere Theil des Integrales

umfasst dann den noch übrigen Raum der Platte, und hat als untere Gränze jenen constanten Werth x_0 und als obere den von φ abhängigen Werth x_1 .

In dem ersten Theile sind die Gränzen der beiden Integrationen x und φ von einander vollkommen unabhängig, und wir können daher, abweichend von der sonst vorgeschriebenen Ordnung, auch zuerst nach φ und dann nach x integriren. Nun ist aber, wenn n eine ganze Zahl bedeutet:

$$\int_{0}^{2\pi} \cos^{2\pi+1}\varphi \, d\varphi = 0,$$

und somit fallen alle nach x ungeraden Glieder, welche auch nach $\cos \varphi$ ungerade waren, fort. In Bezug auf die geraden Glieder haben wir für das erste:

$$\int_{0}^{2\pi} d\varphi = 2\pi,$$

und für die übrigen wollen wir die entsprechenden Integrale nur durch die Buchstaben:

$$\int_{0}^{2\pi} u_{2} d\varphi = U_{2}, \int_{0}^{2\pi} u_{4} d\varphi = U_{4} \text{ etc.}$$

andeuten, dann nimmt der gesuchte erste Theil des Integrales (14.) folgende Form an:

(16.)
$$-\int_{0}^{x_{0}} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{c^{2} + x^{2}}}\right) \left(2\pi Z + U_{2} x^{2} + U_{4} x^{4} + \text{etc.}\right) dx.$$

Das erste Glied der Reihe giebt:

$$-2\pi Z \int_{0}^{x_{0}} \left(1 - \frac{x}{Vc^{2} + x^{2}}\right) dx = -2\pi Z \left(x_{0} - Vc^{2} + x_{0}^{2} + c\right).$$

Hierin kann man $\sqrt{c^2 + x_0^2}$, da x_0 groß gegen c ist, nach Potenzen von c^2 entwickeln, nämlich:

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

12

(17.)
$$\sqrt[4]{c^2+x_0^2} = x_0 + \frac{1}{2} \frac{c^2}{x_0} - \frac{1}{8} \frac{c^4}{x_0^2} + \text{etc.}$$

und erhält dadurch:

$$-2\pi Z \int_{0}^{x} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{c^{2} + x^{2}}}\right) dx = -2\pi Z \left(c - \frac{1}{2} \frac{c^{2}}{x_{0}} + \frac{1}{8} \frac{c^{4}}{x_{0}^{3}} - \text{etc.}\right)$$

wovon aber für den jetzt vorliegenden Zweck nur die Größe

(18.)
$$-2\pi Z \cdot c$$

von Bedeutung ist.

Was die übrigen Glieder des Ausdruckes (16.) betrifft, so hat man ganz allgemein:

$$\int_{0}^{x_{0}} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{c^{2} + x^{2}}}\right) x^{2n} dx = \frac{x_{0}^{2n+1}}{2n+1} - \left(\frac{x_{0}^{2n}}{2n+1} - \frac{2 n \cdot x_{0}^{2n-2}}{(2n+1)(2n-1)} c^{2} + \cdots \right) \\ \pm \frac{2 n (2n-2) \dots 2}{(2n+1)(2n-1) \dots 1} c^{2n} V^{\frac{2n}{2} + x_{0}^{2}} \pm \frac{2 n (2n-2) \dots 2}{(2n+1)(2n-1) \dots 1} c^{2n+1}.$$

Setzt man hierin wieder für $\sqrt{c^2 + x_0^2}$ die Reihe (17.), so heben sich die von c unabhängigen Glieder fort, und es bleiben nur Glieder von zweiter und höherer Ordnung übrig, welche hier nicht berücksichtigt werden.

Betrachten wir nun den zweiten Theil des Integrales, der nach x von x_0 bis x_1 genommen werden muß, so sind hierin alle vorkommenden Werthe von x groß gegen c, und wir können daher den Ausdruck

$$1-\tfrac{x}{\sqrt{c^2+x^2}}$$

von Vorne herein nach Potenzen von c² entwickeln, wodurch er in

$$\frac{1}{2}\frac{c^2}{x^2} - \frac{3}{8}\frac{c^4}{x^4} + \text{etc.}$$

übergeht. Da, wie man sieht, auch hierin nur Glieder von der zweiten Ordnung ab vorkommen, so bleibt die oben gefundene Größe (18.) das einzige in der Potentialfunction V enthaltene Glied erster Ordnung, und man kann also schreiben:

(19.)
$$V = -c.2\pi \cdot Z + c^2 U$$

worin U eine für jetzt unbekannte Function von c und z^2 ist.

Aus diesem Resultate ergiebt sich zunächst, dass man die Gleichgewichtsbedingung wenigstens in Bezug auf das erste und bedeutendste Glied der Potentialfunction einfach dadurch erfüllen kann, dass man die Function Z selbst als constant annimmt, und wir setzen daher als erste rohe Annäherung:

$$(20.) Z = A.$$

Um nun zu sehen, wie diese Gleichung geändert werden muß, um einen genaueren Ausdruck für Z zu gewinnen, wollen wir unter Annahme dieser Gleichung die Potentialfunction V auf mehr als Ein Glied entwickeln.

Die Gleichung (14.) geht durch (20.) über in

$$V = -A \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{x_{1}} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{c^{2} + x^{2}}}\right) dx d\varphi,$$

und daraus erhält man sogleich:

$$V = -A \int_{0}^{2\pi} (x_{1} - \sqrt{c^{2} + x_{1}^{2}} + c) d\varphi$$

oder pachdem man $\sqrt{c^2 + x_1^2}$ in eine Reihe entwickelt hat:

(21.)
$$V = -c.2\pi A + c^2 \cdot \frac{A}{2} \int_{0}^{2\pi} \frac{d\phi}{x_1} - c^4 \frac{A}{8} \int_{0}^{2\pi} \frac{d\phi}{x_1^3} + \text{etc.}$$

Hierin muss für x_1 der in (13.) gegebene Ausdruck gesetzt werden. Dadurch erhält man;

$$\int_0^{\frac{d\varphi}{x_1}} = \frac{1}{a} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-x^2\sin^2\varphi} - x\cos\varphi}$$

$$= \frac{1}{a} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-x^2\sin^2\varphi} + x\cos\varphi} d\varphi,$$

und da man weiss, dass

$$\int_{0}^{2\pi} \sqrt{1-z^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi = 4 \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-z^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi$$

$$\int_{0}^{2\pi} \cos \varphi \, d\varphi = 0$$

ist, so kommt:

$$\int_{0}^{2\pi} \frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^{2}\sin^{2}\varphi} \,d\varphi}{x_{1}} = \frac{4\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^{2}\sin^{2}\varphi} \,d\varphi}{1-x^{2}},$$

und somit wird aus (21.), wenn man sich auf die Entwickelung der beiden ersten Glieder beschränkt:

(22.)
$$V = -c.2\pi A + c^2 \cdot \frac{2A}{a} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^2\sin^2\varphi} \,d\varphi$$
 etc.

Hieraus ergiebt sich, dass die Annahme, dass Z constant (=A) sey, der Gleichgewichtsbedingung in dem zweiten Gliede der Potentialfunction nicht mehr genügt, da dieses von z abhängig ist. Man kann aber aus dem oben gewonnenen und in Gleichung (19.) ausgedrückten Resultate leicht schließen, welchen Zusatz man zu A machen muß, um dieses zweite Glied aus der Potentialfunction ganz fortzuschaffen, so das ihre Veränderlichkeit erst mit dem Gliede dritter Ordnung beginnt. Fügt man nämlich die Größe

$$c \cdot \frac{A}{\sigma^2} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi$$

hinzu, so fängt der aus dieser Größe entstehende Theil der Potentialfunction nach (19.) mit dem Gliede

$$-c^2 \cdot \frac{2A}{a} \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi$$

an, und dieses hebt sich gerade gegen das zweite Glied des Ausdruckes (22.) auf, so dass man nun setzen kann:

(23.)
$$V = -c.2\pi A + c^3 U$$
,

worin U wieder eine unbekannte Function von c und z^2 ist.

Wenn wir uns also damit begnügen wollen, die Potentialfunction bis auf ein Glied dritter Ordnung constant gemacht zu haben, so behalten wir für die Dichtigkeitsfunction Z die Formel:

(III.)
$$Z = A \left(1 + \frac{c}{a\pi} \cdot \int_{1-x^2 \sin^2 \varphi}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \right)$$

Das hierin vorkommende Integral $\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1-z^2\sin^2\varphi} \,d\varphi$

ist bekanntlich das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung, und lässt sich daher nicht weiter reduciren, sondern mus als eine selbständige Transcendente in der Formel beibehalten werden.

Bei der ganzen Entwicklung dieser Formel wurde angenommen, dass der betrachtete Punkt P, für welchen die Potentialfunction bestimmt wurde, noch um ein gegen c großes Stück vom Rande entfernt liege, und nur für solche Punkte gilt daher auch diese Formel. In der That sieht man auch auf den ersten Blick, dass, wenn man unter Annahme der Gleichung (III.) für einen in der Nähe der Randes oder am Rande selbst gelegenen Punkt die Potentialfunction bestimmt, diese einen anderen Werth annimmt, als im Innern der Platte. Der Theil der Potentialfunction, welcher von dem ersten Gliede der Formel (III.) herstammt, nimmt nach dem Rande zu ab, und zwar bis etwa zur Hälfte seines sonstigen Werthes, weil man am Rande nach o nicht von 0 bis 2π , sondern nur von 0 bis π integriren darf. Der von dem zweiten Gliede herstammende Theil dagegen nimmt wegen des Nenners 1-z² zu, und wird am Rande selbst sogar unendlich.

Wir wollen daher an dem zweiten Gliede der Formel (III.) noch eine Correction anbringen, welche den Werth der Potentialfunction im Innern der Platte nur um eine Größe von höherer als zweiter Ordnung ändert, und somit dort zu vernachlässigen ist, welche aber in der Nähe des Randes an Bedeutung gewinnt, und hier das unendlich werden des zweiten Theiles der Potentialfunction verhindert, und ihn nur so weit wachsen läßt, daß dadurch die Abnahme des ersten Theiles ausgeglichen, und der Werth der ganzen Potentialfunction am Rande so nahe wie möglich mit dem Werthe im Innern der Platte in Uebereinstimmung gebracht wird.

Welcher Art diese Correction seyn muss, werden wir am besten aus dem oben bestimmten Verhalten einer einzelnen kreisförmigen Platte ersehen können, denn es ist wahrscheinlich, dass jede der beiden sich gegenüberstehenden, und dadurch auf einander einwirkenden Platten sich nach dem Rande zu mehr und mehr dem Zustande einer allein stehenden Platte nähert. Bei der letzteren darf nämlich ebenfalls bei der Bestimmung der Potentialfunction am Rande die Integration nach φ nur von 0 bis π statt von 0 bis 2π geschehen, und dadurch würde nach dem Rande zu eine schnelle Abnahme ihres Werthes eintreten, wenn dieser Umstand nicht dadurch compensirt würde, dass sich dort die Elektricität so stark anhäuft, dass ihre Dichtigkeit am Rande selbst sogar, wie die Formel (II.) zeigt, unendlich wird. Indem nun eine ähnliche Anhäufung der Elektricität am Rande auch bei jeder der beiden jetzt von uns betrachteten Platten stattfindet, müssen die Theile der hier zusammengedrängten gleichartigen Elektricität, wegen ihrer unmittelbaren Nähe, eine so große abstossende Kraft auf einander ausüben, dass dagegen die anziehende Kraft der eben so dichten ungleichartigen Elektricität am Rande der anderen Platte in den Hintergrund tritt, weil diese sich in einer zwar geringen, aber doch angebbaren Entfernung c befindet. Es wird sich daher

die Elektricität dicht am Rande beinahe ebenso anordnen, als ob die andere Platte gar nicht vorhanden wäre.

Nun haben wir bei der einzelnen Platte für Z den Ausdruck (II.) gefunden, welcher von der Form

$$\frac{C}{\sqrt{1-z^2}}$$

ist, wenn C eine Constante bedeutet, und diese Form muss Z auch in unserem jetzigen Falle in der Nähe des Randes annehmen. Um dieses zu erreichen, addiren wir im Nenner des zweiten Gliedes der Formel (III.) noch die Größe $b\sqrt{1-z^2}$ hinzu, worin b eine kleine Constante ist, deren Werth von c abhängt. Dadurch geht (III.) über in

(IV.)
$$Z = A \left(1 + \frac{c}{\alpha \pi} \cdot \int_{1-s^2 + h\sqrt{1-s^2}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \right).$$

Wenn nun die Größe z sich dem Werthe 1 nähert, so

nähert sich im zweiten Gliede der Zähler $\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-z^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi$, wie bekannt, ebenfalls dem Werthe 1, und im Nenner nähern sich die beiden Größen $1-z^2$ und $b\sqrt{1-z^2}$ dem Werthe 0, doch so, daß man zuletzt $1-z^2$ gegen $b\sqrt{1-z^2}$ vernachlässigen kann, und dann heißt das ganze zweite Glied:

$$\frac{Ac}{a\pi}\cdot\frac{1}{b\sqrt{1-x^2}},$$

und da dieses Glied für z=1 unendlich wird, so kann man das erste constante Glied, welches im Innern der Platte das zweite bei Weitem übertrifft, hier am Rande gegen das zweite vernachlässigen, und es bleibt dann nur der zuletzt gefundene Ausdruck übrig, welcher mit dem vorher erwähnten bei einer einzelnen Platte geltenden Ausdrucke übereinstimmt.

Es kommt nun darauf an, die Constante b so zu bestimmen, dass die Potentialfunction für einen Punkt des Randes ebenfalls den im Innern der Platte geltenden Werth $-c2\pi A$ annimmt, wobei wir uns freilich, da wir nur über Eine Constante zu verfügen haben, darauf beschränken müssen, das Glied erster Ordnung mit diesem Werthe in Uebereinstimmung zu bringen. Wenn diese Uebereinstimmung für den Rand selbst hergestellt ist, so können wir annehmen, dass sie auch für die etwas vom Rande entfernten Punkte nicht aufhören, sondern im Gegentheile größer werden wird, da sie sich im Innern der Platte auch auf das Glied zweiter Ordnung erstreckt, indem dieses Null wird.

Da, wie wir früher gesehen haben, auf das in der Potentialfunction vorkommende Glied erster Ordnung nur die Theile der beiden Platten, welche sich in unmittelbarer Nähe des betrachteten Punktes, befinden, Einfluß haben, indem die entfernteren Theile die Entwickelung der Größe $1-\frac{c}{\sqrt{c^2+x^2}}$ nach c gestatten, und diese Entwicklung mit

 $\frac{c^2}{2x^2}$ beginnt, so können wir für unsere jetzt beabsichtigte Rechnung, bei der es sich nur um dieses Glied erster Ordnung handelt, der Formel (IV.) eine einfachere Gestalt geben, nämlich diejenige, welche sie dicht am Rande näherungsweise annimmt.

In dem von z abhängigen Bruche des zweiten Gliedes ändern Zähler und Nenner in der Nähe von z=1 sehr schnell ihren Werth, indem beide mit wachsendem z abnehmen, indessen überwiegt der Einflus, welchen die Veränderung des Nenners auf die Veränderung des ganzen Bruches ausübt, so sehr, dass man dagegen die Veränderung des Zählers vernachlässigen kann. Man sieht dieses besonders deutlich, wenn man statt des Bruches selbst seinen Logarithmus betrachtet, weil man bei diesem Zähler und Nenner trennen, und ihren Einflus einzeln untersuchen kann, nämlich:

(24.)
$$\log \frac{\int_{\sqrt{1-x^2\sin^2\varphi}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi}{1-x^2+b\sqrt{1-x^2}} = \log \left(\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^2\sin^2\varphi} d\varphi \right) - \log \left(1-x^2+b\sqrt{1-x^2} \right).$$

Diese beiden einzelnen Logarithmen des Zählers und des Nenners differentiire man nach z, dann erhält man aus dem ersten:

$$\frac{d \cdot \log Z \tilde{s} h ler}{dz} = \frac{1}{\int_{\sqrt{1-z^2 \sin^2 \varphi}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi} \cdot \int_{0}^{\frac{\pi}{2}-z \sin^2 \varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-z^2 \sin^2 \varphi}},$$

wofür man auch schreiben kann:

(25.)
$$\frac{d \cdot \log Z \sinh \operatorname{ler}}{dz} = \frac{1}{z} \left\{ 1 - \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - z^{2} \sin^{2} \varphi}} \right\}$$

wie man leicht sieht, wenn man beide Glieder der Klammer zuerst auf gleichen Nenner bringt, und dann die beiden dadurch in den Zähler kommenden Integrale unter Ein Integralzeichen vereinigt. Aus dem zweiten dagegen erhält man:

(26.)
$$\frac{d \cdot \log \text{Nenner}}{dx} = -\frac{x(2\sqrt{1-x^2}+b)}{(1-x^2)(\sqrt{1-x^2}+b)}.$$

Man braucht nun nur die Werthe, welche diese beiden Differentialcoëfficienten in der Nähe von z=1 annehmen, unter einander zu vergleichen. Der Ausdruck (25.) wird

für z=1 unendlich, indem das Integral $\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-x^{2}\sin^{2}\varphi}}$ unendlich wird, während das andere Integral $\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^{2}\sin^{2}\varphi} \,d\varphi$

den Werth 1 annimmt. Dessenungeachtet kann man diesen Ausdruck gegen den Ausdruck (26.), welcher ebenfalls unendlich wird, vernachlässigen, was man am besten daran sieht, dass, wenn man beide mit $\sqrt{1-z^2}$ multiplicirt, dadurch der erstere zu Null wird, während der letztere unendlich bleibt.

Wir wollen daher für diese Rechnung den Zähler jenes Bruches $\int_{\sqrt{1-x^2\sin^2\phi}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi$ als constant = 1, und nur den Nenner als veränderlich betrachten, und auch in diesem können wir noch eine Vereinfachung vornehmen. Es ist nämlich

$$1-z^2+b\sqrt{1-z^2}=(1+z)\left(1-z+\frac{b}{\sqrt{1+z}}\sqrt{1-z}\right),$$

und hierin können wir unbedenklich 1+z=2 setzen. Dadurch geht (IV.) über in

$$Z = A \left(1 + \frac{c}{2a\pi} \cdot \frac{1}{1 - s + \frac{b}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - s}} \right)$$

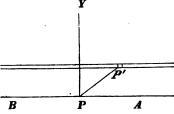
oder wenn wir noch zur Abkürzung setzen:

$$(27.) \begin{cases} 1-z = \frac{y}{a} \\ \frac{b\sqrt{a}}{\sqrt{2}} = \beta \end{cases}$$

wobei y den Abstand des Punktes, für welchen z galt, vom Rande der Platte bedeutet, so kommt:

(28.)
$$Z = A\left(1 + \frac{c}{2\pi} \cdot \frac{1}{y + \beta \sqrt{y}}\right)$$
.

Es sey nun P in nebenstehender Figur der Punkt für Y welchen die Potentialfunc-



welchen die Potentialfunction bestimmt werden soll, und AB ein Stück des Randes der Platte. Den letzteren nehmen wir für so weit, Xwie er hier in Betracht kommt, als geradlinig an,

indem sich leicht nachweisen lässt, dass durch diese Vernachlässigung der wirklich stattfindenden Krümmung nur ein Fehler von der zwischen der ersten und zweiten liegenden Ordnung $\left(\frac{c}{a}\right)^2 \log \frac{c}{a}$ entsteht. Demnach erhalten wir, wie man sogleich übersieht, für die Potentialfunction folgenden Ausdruck:

(29.)
$$V = -\int_{0}^{y_{0}} \int_{-x_{-}}^{+x_{0}} Z \left(\frac{1}{\sqrt{x^{2}+y^{2}}} - \frac{1}{\sqrt{c^{2}+x^{2}+y^{2}}} \right) dx dy$$

worin x_0 und y_0 bei dem hier beabsichtigten Grade von Genauigkeit zwei gegen c große, sonst aber beliebige Werthe sind.

Die Integration nach x, d. h. für einen unendlich schmalen mit dem Rande parallelen Streifen, wie er auf der Figur angedeutet ist, können wir sogleich ausführen, da Z von x unabhängig ist. Wir erhalten dann:

$$V = -\int_{0}^{y_{0}} Z \left(\log \frac{c^{2} + y^{2}}{y^{2}} - 2 \log \frac{x_{0} + \sqrt{c^{2} + y^{2} + x_{0}^{2}}}{x_{0} + \sqrt{y^{2} + x_{0}^{2}}} \right)$$

oder, da wir das zweite unter dem Integralzeichen befindliche Glied, welches für jeden Werth von y in Bezug auf c von der zweiten Ordnung ist, vernachlässigen können:

(30.)
$$V = -\int_{0}^{y_0} Z \cdot \log \frac{c^2 + y^2}{y^2} \cdot dy$$
.

Bei der Integration nach y trennen wir die beiden Glieder, aus welchen Z (Formel 28.) besteht, von einander, und bezeichnen die beiden Theile, in welche V dadurch zerfällt mit V_1 und V_2 . Dann ist der erste Theil:

$$V_1 = -A \int_0^{y_0} \log \frac{c^2 + y^2}{y^2} \cdot dy.$$

und das giebt, wenn man nur das Glied erster Ordnung berücksichtigt:

(31.)
$$V_1 = -c.\pi A + \text{etc.}$$

ein Resultat, welches man bei der gegenwärtigen Gestalt des Integrals durch eine Reihenentwickelung erhält, welches sich aber unmittelbar in geschlossener Form ergeben hätte, wenn man statt der rechtwinklichen Coordinaten Polarcoordinaten um P eingeführt hätte.

Der zweite Theil dagegen ist:

$$V_{z} = -c \cdot \frac{A}{2\pi} \int_{0}^{y_{o}} \frac{dy}{y + \beta \sqrt{y}} \log \frac{c^{2} + y^{2}}{y^{2}},$$

und dieser Ausdruck nimmt, da

$$\frac{dy}{y+\beta\sqrt{y}} = \frac{dy}{\sqrt{y}(\sqrt{y}+\beta)} = 2\frac{d(\sqrt{y})}{\sqrt{y}+\beta}$$

ist, durch die Einführung der Zeichen

(32.)
$$\sqrt{y} = \eta$$
 und $\sqrt{c} = \gamma$

folgende etwas einfachere Gestalt an:

(33.)
$$V_2 = -c \cdot \frac{A}{\pi} \int_0^{\eta_0} \frac{d\eta}{\eta + \beta} \log \frac{\eta^4 + \gamma^4}{\eta^4}.$$

Diese Integration macht einige Weitläufigkeiten. Man muß nämlich auch hier zu Reihenentwickelungen schreiten, und damit diese Reihen immer convergirend bleiben, muß man, nachdem man sich vorläufig überzeugt hat, daß β jedenfalls kleiner als γ ist, die Integration statt des ganzen Intervalles von 0 bis η_0 einzeln für die drei Intervalle von 0 bis β , von β bis γ und von γ bis η_0 ausführen. Da indessen diese Ausrechnung theoretisch ohne Interesse ist, so will ich hier nur das Resultat derselben mittheilen. Man erhält nämlich, wenn man noch zur Abkürzung

$$(34.) \quad \frac{\beta}{\gamma} = \alpha$$

setzt, folgenden Ausdruck, den ich, damit man das Fortschreitungsgesetz deutlich erkennt, etwas weiter ausschreiben will, als es für unsere Rechnung eigentlich nothwendig wäre:

(35.)
$$V_{2} = -\sigma \cdot \frac{8A}{\pi} \left\{ 1 - \frac{1}{2^{2}} + \frac{1}{3^{2}} - \frac{1}{4^{2}} + \text{etc.} + \frac{1}{4} (\log \alpha)^{2} - \frac{1}{8} \log \alpha \cdot \log(1 + \alpha^{4}) - \frac{1}{2^{\sigma}} \left(\alpha - \frac{\alpha^{2}}{2^{2}} + \frac{\alpha^{3}}{3^{3}} - \frac{\alpha^{4}}{4^{2}} + \text{etc.} \right) + \left(\frac{1}{4^{2}} - \frac{1}{8^{2}} + \frac{1}{12^{3}} - \text{etc.} \right) - \alpha \left(\frac{1}{3 \cdot 5} - \frac{1}{7 \cdot 9} + \frac{1}{11 \cdot 13} - \text{etc.} \right) + \alpha^{2} \left(\frac{1}{2 \cdot 6} - \frac{1}{6 \cdot 10} + \frac{1}{10 \cdot 14} - \text{etc.} \right) - \alpha^{3} \left(\frac{1}{1 \cdot 7} - \frac{1}{5 \cdot 11} + \frac{1}{9 \cdot 15} - \text{etc.} \right) + \alpha^{4} \left(\frac{1}{8^{2}} - \frac{1}{4 \cdot 12} + \frac{1}{8 \cdot 16} - \text{etc.} \right) - \alpha^{4} \left(-\frac{1}{1 \cdot 9} - \frac{1}{3 \cdot 11} + \frac{1}{7 \cdot 17} - \text{etc.} \right) + \alpha^{6} \left(-\frac{1}{2 \cdot 10} - \frac{1}{2 \cdot 14} + \frac{1}{6 \cdot 18} - \text{etc.} \right) - \alpha^{7} \left(-\frac{1}{3 \cdot 11} - \frac{1}{1 \cdot 15} + \frac{1}{5 \cdot 19} - \text{etc.} \right) + \alpha^{8} \left(-\frac{1}{4 \cdot 12} - \frac{1}{16^{3}} + \frac{1}{4 \cdot 20} - \text{etc.} \right) - \alpha^{9} \left(-\frac{1}{5 \cdot 13} + \frac{1}{1 \cdot 17} + \frac{1}{3 \cdot 21} - \text{etc.} \right) + \text{etc.} \right\}$$

Dieses giebt durch Summation der einzelnen Reihen:

(36.)
$$V_2 = -c \cdot \frac{A}{\pi} \left\{ \frac{17}{24} \pi^2 + 2 (\log \alpha)^2 - \log \alpha \cdot \log (1 + \alpha^4) \right\}$$

 $-4,4429 \alpha + 1,5708 \alpha^2 - 1,4809 \alpha^3 + 0,25 \alpha^4$
 $+0,8881 \alpha^5 - 0,5226 \alpha^6 + 0,6332 \alpha^7 - \text{etc.} \right\}$

Wenn man nun die beiden in (31.) und (36.) gegebenen Ausdrücke in die Bedingungsgleichung

(37.)
$$V = V_1 + V_2 = -c.2\pi A$$

einsetzt, so erhält man die Gleichung, aus welcher α bestimmt werden muß. Man kann bei dieser Bestimmung zuerst alle von α abhängigen Glieder, mit Ausnahme des

ersten, nämlich $2(\log \alpha)^2$, vernachlässigen, und aus diesem Gliede allein einen rohen Näherungswerth von α ableiten, welcher mit α_1 bezeichnet werde. Dann setze man $\alpha = \alpha_1 + \delta_1$, entwickele die ganze Gleichung nach δ_1 , aber nur bis zur ersten Potenz, und bestimme daraus δ_1 . Wenn man so den zweiten Näherungswerth $\alpha_2 = \alpha_1 + \delta_1$ gefunden hat, setze man wieder $\alpha = \alpha_2 + \delta_2$, und bestimme auf dieselbe Weise δ_2 u. s. f. bis man den hinlänglichen Grad von Genauigkeit erreicht hat.

Ich habe auf diese Weise erhalten:

(38.)
$$\alpha = 0.247$$

und daraus ergiebt sich zufolge der in (27.), (32.) und (34.) eingeführten Bezeichnungen

(39.)
$$b = \beta \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{a}} = \alpha \sqrt{2} \sqrt{\frac{c}{a}} = 0.350 \sqrt{\frac{c}{a}}$$

Indem wir diesen Werth für b einsetzen, nimmt die Gleichung (IV.) folgende bestimmtere Form an:

(V.)
$$Z = A \left\{ 1 + \frac{c}{a\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi}} d\varphi} d\varphi \right\}$$

Es bleibt nun nur noch übrig, den Werth der Constanten A zu bestimmen. Die dazu vorhandenen Data können je nach der Natur der Aufgabe verschiedener Art seyn. Wir wollen hier zwei Fälle betrachten, welche am häufigsten vorkommen.

Erstens kann die mit Q bezeichnete Quantität der Elektricität, mit welcher jede der beiden Platten geladen ist, bekannt seyn. Um alsdann die zur Bestimmung von A nöthigen Gleichungen zu gewinnen, brauchen wir nur aus der vorstehenden Formel von Z durch Integration den Ausdruck für die auf der einen Platte befindliche Elektricitätsmenge abzuleiten, und diesen dann gleich Q zu setzen. Wir wollen in diesem Ausdrucke aber ebenso, wie es in Z

selbst geschehen ist, alle Größen, die in Bezug auf c von höherer als erster Ordnung sind, vernachlässigen.

Sey der Mittelpunkt der Platte zum Mittelpunkte von Polarcoordinaten r und ψ gewählt, und wie früher r = az gesetzt, so ist:

(40.)
$$Q = a^2 \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{1} Z \cdot s \, ds \, d\psi = a^2 \cdot 2\pi \int_{0}^{1} Z \cdot s \, ds.$$

Wir trennen nun wieder die Größe Z in ihre beiden Glieder, und bezeichnen die ihnen entsprechenden Theile von Q mit Q_1 und Q_2 , dann hat man sogleich:

(41.)
$$Q_1 = a^2 \cdot 2\pi \int_0^1 Az \, dz = a^2 \pi \cdot A$$
.

Etwas weitläufiger ist die Bestimmung des anderen Theiles, nämlich:

(42.)
$$Q_2 = c.2a.A$$

$$\int_0^1 \frac{z \, dz \int_{\sqrt{1-z^2 \sin^2 \varphi}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi}{1-z^2+b\sqrt{1-z^2}}$$

Hierin führen wir zunächst zur Abkürzung für das Integral $\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1-z^2\sin^2\varphi}\,d\,\varphi}$ den gewöhnlich dafür angewandten Buchstaben E ein, und setzen ferner:

(43.)
$$\sqrt{1-z^2} = z'$$
 und daher $\frac{z dz}{\sqrt{1-z^2}} = -dz'$,

dann geht (42.) über in:

(44.)
$$Q_2 = c.2 a A \int_{0}^{1} \frac{E}{z'+b} dz',$$

worin die Gränzen, welche für die neue Veränderliche eigentlich von 1 bis 0 gehen sollten, wieder von 0 bis 1 gesetzt sind, aber dafür auch das vor dz' stehende Minuszeichen in das Pluszeichen verwandelt ist. Auf das hierin vorkommende Integral wenden wir folgende Zerlegung an:

(45.)
$$\int_{0}^{1} \frac{E}{z'+b} dz' = \int_{0}^{1} \frac{dz'}{z'+b} + \int_{0}^{1} \frac{E-1}{z'} dz' - b \int_{0}^{1} \frac{E-1}{z'^2+bz'} dz',$$

von deren Richtigkeit man sich leicht überzeugen kann, wenn man die auf der rechten Seite stehenden Glieder wieder unter Ein Integralzeichen und dann auf gemeinsamen Nenner bringt. Diese drei Glieder müssen wir nun einzeln behandeln.

Das erste giebt:

$$\int_{0}^{1} \frac{dx'}{x'+b} = \log(1+b) - \log b,$$

wofür man auch einfach

(46.)
$$\int_{a}^{1} \frac{dz'}{z'+b} = -\log b$$

setzen kann, denn die Größe $\log(1+b)$ läßt sich durch die Reihe $b\left(1-\frac{b}{2}+\frac{b^2}{3}-\text{etc.}\right)$ darstellen, und ist also mit dem in b steckenden Factor \sqrt{c} behaftet, und da die Größe Q_2 außerdem schon den Factor c enthält, so ist das aus $\log(1+b)$ entstehende Glied in Bezug auf c von höherer als erster Ordnung, und kann daher vernachlässigt werden.

Wir betrachten nun das zweite in (45.) vorkommende Glied:

$$\int_{2}^{1} \frac{E-1}{z'} dz'.$$

Hierin entwickeln wir zunächst den Differentialausdruck nach der von Jacobi 1) eingeführten Größe q. Es ist nämlich:

$$z' = \left(\frac{1 - 2q + 2q^4 - 2q^9 + \dots}{1 + 2q + 2q^4 + 2q^9 + \dots}\right)^2)^2$$

und:

2) A. a. O. S. 184.

¹⁾ Fundamenta nova theoriae functionum ellipticarum. p. 85.

und:

$$E = K - \frac{2\pi^2}{K} \cdot A^{-1}$$

worin

$$K = \frac{\pi}{2} (1 + 2q + 2q^{4} + 2q^{9} + \dots)^{2})$$

$$A = \frac{q - 4q^{4} + 9q^{9} - 16q^{16} + \dots}{1 - 2q + 2q^{4} - 2q^{9} + \dots}$$

ist; und daraus ergiebt sich:

(47.)
$$\frac{E-1}{z'}dz' = -dq \left[4\pi (1 - 4q + 24q^2 - 80q^3 + 250q^4 - 672q^5 + 1680q^6 - \text{etc.}) \right]$$

$$-8(1 + 4q^2 + 6q^4 + 8q^6 + \text{etc.})$$

Die Größe q nimmt, während z' von 0 bis 1 wächst, von 1 bis 0 ab; doch geschieht diese Abnahme nicht gleichförmig wie z' wächst, sondern zu Anfang sehr schnell, und dann langsamer. Daher sind, wenn z' noch weit von 1 entfernt ist, doch die entsprechenden Werthe von q schon sehr klein, und dadurch wird die vorstehende Reihe hinlänglich convergirend. Für die nahe an 0 liegenden Werthe von z' ist sie jedoch nicht anwendbar, und es möge der kleinste Werth von z', bis zu welchem hin wir sie anwenden wollen, z', heißen. Dann theilen wir das zu bestimmende Integral in zwei Theile, nämlich:

$$\int_{0}^{\frac{1}{E-1}} dz' = \int_{0}^{\frac{z'}{E-1}} dz' + \int_{\frac{z'}{z'}}^{\frac{1}{E-1}} dz'$$

und müssen nun für den ersten dieser beiden Theile eine andere Entwickelung machen. Dazu wenden wir statt q die Complementargröße q' an, welche zu q in folgender Relation steht:

$$(48.) \quad \log q \cdot \log q' = \pi^2.$$

Alsdann ist:

$$z' = 4\sqrt[3]{q'} \left(\frac{1 + q'^{1.2} + q'^{2.3} + q'^{3.4} + \dots}{1 + 2q' + 2q'^{4} + 2q'^{9} + \dots} \right)^{2}$$

- 1) A. a. O. S. 111.
- 2) A. a. O. S. 184.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

und:

$$E = \frac{\pi}{2K'} (1 - 4 \log q' \cdot A')$$

worin K' und A' dieselben Größen in q' sind, wie K und A in q. Daraus ergiebt sich:

(49.)
$$\frac{E-1}{z'} dz' = 2 dq' [-(1-10q'+48q'^2-164q'^3 + \text{etc.}) \log q'-1+11q'-56q'^2+187q'^3-\text{etc.}]$$

eine Reihe, welche für kleine Werthe von z' stark convergirt, denn die Größe q' wächst mit z' zugleich von 0 bis 1, doch so, daß während z' gleichmäßig zunimmt, q' sich zuerst sehr langsam von 0 entfernt, und erst wenn z' die Gränze 1 beinahe schon erreicht hat, das noch übrige Intervall bis 1 schnell durchläuft.

Seyen nun q_1 und q'_1 die zu z'_1 gehörigen Werthe von q und q'_1 , so muß der Ausdruck (49.) von 0 bis q'_1 und der Ausdruck (47.) von q_1 bis 0 integrirt werden. Das giebt:

(50.)
$$\int_{0}^{z'_{1}} \frac{E-1}{z'} dz' = -2(q'_{1}-5q'_{1}^{2}+16q'_{1}^{3}-41q'_{1}^{4} + \text{etc.})\log q'_{1}+6q'_{1}^{2}-\frac{80}{3}q'_{1}^{3}+73q'_{1}^{4}-\text{etc.}$$

(51.)
$$\int_{s_1}^{1} \frac{E-1}{s'} dz' = 4\pi (q_1 - 2q_1^2 + 8q_1^3 - 20q_1^4 + 50q_1^5 - 112q_1^6 + 240q_1^7 - \text{etc.}) - 8(q_1 + \frac{4}{3}q_1^3 + \frac{6}{5}q_1^6 + \frac{8}{7}q_1^7 + \text{etc.})$$

Wählen wir nun zur numerischen Berechnung den Werth z', z. B. so, dass

$$q_1 = \frac{1}{10}$$

wird, so wird nach Gleichung (48.):

$$q'_1 = \frac{1}{72.7} = 0.013756$$

und mittelst dieser Werthe, bei welchen beide Reihen schnell convergiren, erhält man:

$$\int_{0}^{z'} \frac{E-1}{z'} dz' = 0,11122$$

$$\int_{z'}^{1} \frac{E-1}{z'} dz' = 0,27507$$

und somit:

(52.)
$$\int_{0}^{1} \frac{E-1}{z'} dz' = 0.3863.$$

Wir haben nun endlich das dritte Integral der Gleichung (45.) zu betrachten. Vor diesem steht der Factor b, und es bildet daher, ebenso, wie es von $\log(1+b)$ erwähnt wurde, in Q_2 ein Glied von höherer als erster Ordnung in Bezug auf c, und kann somit vernachlässigt werden. Bevor wir es aber verwerfen, müssen wir nachweisen, daß der Werth des Integrals allein nicht unendlich oder mit $\frac{1}{b}$ vergleichbar ist, denn in beiden Fällen würde die durch den Factor b angedeutete Ordnung des Gliedes illusorisch seyn, und auf den ersten Blick kann man allerdings wohl einen solchen Argwohn schöpfen, da der Nenner aus den Factoren z' und z'+b besteht, welche für die untere Gränze des Integrals in 0 und b übergehen.

Um nachzuweisen, dass dieser für einen einzelnen Werth von z' stattsindende Umstand nicht auch auf das ganze Integral eine solche Wirkung ausübt, wollen wir den Nenner noch kleiner annehmen, als er wirklich ist, indem wir statt $z'^2 + bz'$ nur z'^2 beibehalten, und also statt jenes Integrals setzen:

$$\int \frac{E-1}{z^{\prime 2}} dz'.$$

Hierin brauchen wir die Integration nach z' nur von 0 bis zu irgend einem Werthe z', welcher als nicht sehr klein angenommen wird, auszuführen, denn von den gröfseren Werthen von z' versteht es sich von selbst, das sie das Integral nicht unendlich machen können. Nun ist nach den obigen Gleichungen

Digitized by Google

$$\frac{E-1}{z^{2}} dz' = \frac{dq'}{2} \left[-(q'_{1} - \frac{1}{2} - 6q'_{1} + 10q'_{2} - \text{etc.}) \log q'_{1} - q'_{1} - \frac{1}{2} + 7q'_{2} - 14q'_{2} - \text{etc.} \right]$$

und somit erhält man, wenn q_1 den zu z_1 gehörigen Werth von q' bedeutet:

(53.)
$$\int_{0}^{s_{1}^{2}} \frac{E-1}{s^{2}} dz' = -(q_{1}^{2}-2q_{1}^{2}+2q_{1}^{2}-\text{etc.})\log q_{1}' + q_{1}^{2} + q_{1}^{2}-2q_{1}^{2}-\text{etc.}$$

Dieser Ausdruck zeigt, dass das Integral in seiner jetzigen Form nicht unendlich wird, sondern einen mäsigen Werth behält, und somit kann es auch, wenn man ihm wieder seine alte Form giebt, die es in (45.) hatte, indem man im Nenner $z'^2 + bz'$ statt z'^2 setzt, keinen mit $\frac{1}{b}$ vergleichbaren Werth annehmen.

Setzen wir nun die Werthe (46.) und (52.) in (45.) ein, so kommt:

(54.)
$$\int_{z'+b}^{1} dz' = -\log b + 0.3863,$$

und dadurch geht die Gleichung (44.) über in:

$$Q_2 = c.2aA(-\log b + 0.3863),$$

oder, da nach (39.) $b = 0.350 \sqrt{\frac{c}{a}}$ ist, in:

$$Q_{2} = c \cdot 2aA \left[-\log(0.350\sqrt[3]{\frac{c}{a}}) + 0.3863 \right]$$

= $c \cdot aA \left(\log \frac{a}{c} + 2.872 \right)$

(55.) =
$$c.a A \log \frac{17,68a}{c}$$
.

Wenn man diesen Ausdruck von Q_2 zu dem in (41.) gegebenen von Q_1 addirt, und statt der Summe $Q_1 + Q_2$ wieder Q setzt, so entsteht die Gleichung:

(VI.)
$$Q = A \cdot a^{2} \pi \left(1 + \frac{c}{a\pi} \log \frac{17,68a}{c}\right)$$

und hieraus ergiebt sich endlich der gesuchte Ausdruck für A, nämlich:

$$A = \frac{Q}{a^2 \pi \left(1 + \frac{c}{a \pi} \log \frac{17,68 a}{c}\right)}$$

oder:

(VII.)
$$A = \frac{Q}{a^2 \pi} \left(1 - \frac{c}{a \pi} \log \frac{17,68 a}{c} \right)$$
.

Zweitens kann zur Bestimmung von A der Zustand derjenigen Conductoren, von welchen die Platten ihre Elektricität empfangen haben, bekannt seyn. In unserem Falle z. B., wo beide Platten gleich stark positiv und negativ elektrisch sind, können wir annehmen, dass sie zur Ladung mit zwei Conductoren von gleicher aber entgegengesetzter Spannung in Verbindung gesetzt seyen. Dabei soll entweder vorausgesetzt werden, dass die Conductoren durch irgend welche Elektricitätsquellen in constantem Zustande erhalten werden, oder dass der Schluszustand nach geschehener Ladung der Platten gegeben sey. Ferner wollen wir die Conductoren als so weit von den Platten entfernt annehmen, dass sie keinen inducirenden Einfluss auf dieselben ausüben, und auch von dem inducirenden Einflusse des Zuleitungsdrathes wollen wir absehen.

Nun ist es ein bekannter Satz, das, wenn mehrere leitende Körper in Verbindung sind, das elektrische Gleichgewicht sich so herstellt, das die Potentialfunction im Innern des ganzen Systems überall denselben Werth hat. Sey daher in dem positiven Conductor der Werth der Potentialfunction durch V dargestellt, welche Größe hier, wie in vielen Fällen, als das geeignetste Maass dessen zu betrachten ist, was man gewöhnlich mit dem etwas unbestimmten Ausdrucke Spannung bezeichnet, so gilt derselbe Werth auch für die positive Platte, und wir haben daher nach Gleichung (23.):

(VIII.)
$$V = -c.2\pi A$$

und somit:

$$(IX.) \quad A = -\frac{V}{c.2\pi},$$

und zugleich ergiebt sich, wenn man diesen Ausdruck in (VI.) für A einsetzt, folgende Beziehung zwischen Q und V:

(X.)
$$Q = -\frac{V \cdot a^2}{2c} \left(1 + \frac{c}{a\pi} \log \frac{17,68 a}{c}\right)$$
.

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, dass die beiden Platten mit gleichen Mengen entgegengesetzter Elektricität geladen seyen, oder dass die Potentialfunction in den beiden ladenden Conductoren gleiche und entgegengesetzte Werthe habe. In der Praxis geschieht aber, wie schon erwähnt, die Ladung in der Regel so, dass nur die Eine Platte mit einem Conductor, die andere dagegen mit der Erde in Verbindung gesetzt wird. Hierbei können wir die Erde ebenfalls als einen Conductor betrachten, in welchem die Potentialfunction den Werth Null hat, und wir wollen daher die Bedingung gleich allgemeiner so stellen, dass die ladenden Conductoren irgend welche verschiedene Werthe der Potentialfunction haben, oder dass die Platten mit verschiedenen Elektricitätsmengen geladen seyen.

Um für alle diese Fälle die Anordnung der Elektricität sogleich bestimmen zu können, genügt es, wenn wir neben dem bisher betrachteten nur noch Einen Fall untersuchen, nämlich den, wo die beiden Platten mit gleichen Mengen gleichartiger Elektricität geladen sind. Wissen wir nämlich, in welcher Weise sich die entgegengesetzten Mengen Q und Q, jedes System für sich allein, auf den beiden Platten in das Gleichgewicht setzen, so können wir sicher seyn, dass das Gleichgewicht auch fortbesteht, wenn sich die beiden Systeme mit derselben Anordnung, welche sie vorher einzeln hatten, auf den Platten gleichzeitig übereinander lagern; und aus zwei solchen Systemen können wir jedes andere System zusammensetzen.

Um nun die Anordnung der beiden gleichen und gleich-

artigen Elektricitätsmengen Q' und Q' auf den beiden Platten zu bestimmen, gehen wir von dem Gränzfalle aus, wo der Abstand c der beiden Platten Null ist. Dann können wir sie als Eine Platte mit der Quantität 2 Q' betrachten, und haben daher nach Gleichung (II.) für die gesammte Dichtigkeit den Ausdruck:

$$\frac{Q'}{a^2\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

und nach (11.) für die Potentialfunction:

$$-\frac{Q'\pi}{a}$$
.

Von dem ersteren Ausdrucke kommt auf jede einzelne Platte die Hälfte, der letztere gilt für jede einzelne Platte ganz.

Wenn sich nun die Platten etwas von einander entfernen, so daß c einen angebbaren Werth erhält, so ändert sich auch die Anordnung der Elektricität, aber diese Aenderung der Dichtigkeit ist im Verhältnisse zur ganzen Dichtigkeit im Allgemeinen von der Ordnung $\frac{c}{a}$, und wird nur in unmittelbarer Nähe des Randes von größerer Bedeutung. Da außerdem, wie bald gezeigt werden soll, bei der gewöhnlichen Art der Ladung die ganze Größe Q' im Verhältnisse zu Q auch schon von der Ordnung $\frac{c}{a}$ ist, so ist jene Aenderung dabei im Verhältnisse zur Dichtigkeit der Quantität Q von der Ordnung $\left(\frac{c}{a}\right)^2$, und wir wollen sie daher vernachlässigen, und die Anordnung der Elektricität und den Werth der Potentialfunction so annehmen, wie sie für c=0 stattfinden würden.

Dann können wir den obigen Gleichungen (V.) bis (X.) entsprechend für dieses zweite System die folgenden Gleichungen bilden:

$$(V'.) Z' = A' \cdot \frac{1}{\sqrt{1-s^2}}$$

$$(VI'.) \qquad Q' = A'. 2a^2 \pi$$

(VII'.)
$$A' = \frac{Q'}{2a^2\pi}$$

(VIII'.) $V' = -A' \cdot 2a\pi^2$
(IX'.) $A' = -\frac{V'}{2a\pi^2}$
(X'.) $Q' = -V' \cdot \frac{a}{2a\pi^2}$

Denken wir uns nun diese beiden Systeme auf einander gelegt, und bezeichnen die dadurch auf den beiden Platten entstehenden Dichtigkeiten respective mit Z_1 und Z_2 , so haben wir:

$$Z_1 = Z + Z'$$
 und $Z_2 = -Z + Z'$

oder:

$$Z_{1} = A \left\{ 1 + \frac{c}{a\pi} \frac{\int_{\sqrt{1-x^{2}\sin^{2}\varphi} d\varphi}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi}{1 - x^{2} + 0.35\sqrt{\frac{c}{a}}\sqrt{1-x^{2}}} \right\} + A' \cdot \frac{1}{\sqrt{1-x^{2}}}$$

$$Z_{2} = -A \left\{ 1 + \frac{c}{a\pi} \frac{\int_{\sqrt{1-x^{2}\sin^{2}\varphi} d\varphi}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi}{1 - x^{2} + 0.35\sqrt{\frac{c}{a}}\sqrt{1-x^{2}}} \right\} + A' \cdot \frac{1}{\sqrt{1-x^{2}}}.$$

worin A und A' nach den Bedingungen der Aufgabe bestimmt werden müssen.

Unter den Größen, welche durch die Bedingungen der Aufgabe explicite oder implicite gegeben seyn, und zur Bestimmung von A und A' angewandt werden können, sind besonders folgende vier hervorzuheben. Erstens die auf den beiden Platten befindlichen Elektricitätsmengen, welche wir M und N nennen wollen, und von welchen wir hier voraussetzen müssen, daß N nahe =-M sey, so daß die Summe M+N gegen M und N selbst eine Größe von der Ordnung $\frac{c}{a}$ bilde. Zweitens die für die beiden Platten geltenden Werthe für die Potentialfunction, welche F und G heißen mögen. Diese können, wie schon oben erwähnt

wurde, dadurch gegeben seyn, dass der elektrische Zustand der Conductoren, von welchen die Platten ihre Elektricität empfangen haben, bekannt ist.

Diese vier Größen stehen zu den vorher betrachteten Q, Q', V und V' in folgenden Beziehungen:

$$M = Q + Q', F = V + V',$$

 $N = -Q + Q', G = -V + V',$

oder:

(56.)
$$Q = \frac{M-N}{2}, V = \frac{F-G}{2}$$

(56.) $Q' = \frac{M+N}{2}, V' = \frac{F+G}{2}$

Setzt man die Ausdrücke (56.) in (VI.) und (VIII.) ein, und eliminirt dann A, und verfährt man ebenso mit den Ausdrücken (56.') und den Gleichungen (VI'.) und (VIII'.), so erhält man folgende zwei Gleichungen zwischen M, N, F und G:

(XII.)
$$F - G = -\frac{2c}{a^2} \left(1 - \frac{c}{a\pi} \log \frac{17,68a}{c} \right) (M - N)$$

XIII.)
$$F+G=-\frac{\pi}{a}(M+N)$$
.

Mittelst dieser Gleichungen kann man, wenn zwei der Größen gegeben sind, die übrigen leicht bestimmen. Schreibt man dabei statt $\log \frac{17,68a}{c}$ zur Abkürzung bloß \log , so kommt:

(57.)
$$\begin{cases} F = -\frac{\pi}{a} \left[(M-N) \frac{c}{a\pi} \left(1 - \frac{c}{a\pi} \log \right) + \frac{M+N}{2} \right] \\ G = \frac{\pi}{a} \left[(M-N) \frac{c}{a\pi} \left(1 - \frac{c}{a\pi} \log \right) - \frac{M+N}{2} \right] \end{cases}$$

(58.)
$$M = \frac{a}{\pi} \left[\frac{G - F}{4} \cdot \frac{a\pi}{c} \left(1 + \frac{c}{a\pi} \log \right) - \frac{G + F}{2} \right]$$
$$N = -\frac{a}{\pi} \left[\frac{G - F}{4} \cdot \frac{a\pi}{c} \left(1 + \frac{c}{a\pi} \log \right) + \frac{G + F}{2} \right]$$

(59.)
$$\begin{cases} N = -M - \frac{2a}{\pi} F - \frac{4c}{\pi} \left(\frac{M}{a} + \frac{F}{\pi} \right) \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log - 2) \right] \\ G = F + \frac{4c}{a} \left(\frac{M}{a} + \frac{F}{\pi} \right) \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log - 2) \right] \end{cases}$$

(60.)
$$\begin{cases} M = -N - \frac{2a}{\pi}G - \frac{4c}{\pi}\left(\frac{N}{a} + \frac{G}{\pi}\right)\left[1 - \frac{c}{a\pi}(\log - 2)\right] \\ F = G + \frac{4c}{a}\left(\frac{N}{a} + \frac{G}{\pi}\right)\left[1 - \frac{c}{a\pi}(\log - 2)\right] \end{cases}$$

(61.)
$$\begin{cases} N = -M - \frac{2a}{\pi}G + \frac{4c}{\pi}(\frac{M}{a} + \frac{G}{\pi})\left[1 - \frac{c}{a\pi}(\log + 2)\right] \\ F = G - \frac{4c}{a}\left(\frac{M}{a} + \frac{G}{\pi}\right)\left[1 - \frac{c}{a\pi}(\log + 2)\right] \end{cases}$$

(62.)
$$\begin{cases} M = -N - \frac{2a}{\pi}F + \frac{4c}{\pi}\left(\frac{N}{a} + \frac{F}{\pi}\right)\left[1 - \frac{c}{a\pi}(\log + 2)\right] \\ G = F - \frac{4c}{a}\left(\frac{N}{a} + \frac{F}{\pi}\right)\left[1 - \frac{c}{a\pi}(\log + 2)\right]. \end{cases}$$

Wenn so die Größen M, N, F und G bekannt sind so sind es mit ihnen zugleich nach (56.) und (56'.) auch Q, Q', V und V', und durch Substitution der letztern in (VII.) und (VII.') oder (IX.) und (IX'.) ergeben sich A und A'.

Als specielle Anwendung dieser Ausdrücke wollen wir das gewöhnliche Ladungsverfahren betrachten, wobei die eine Platte mit der Erde in Verbindung gesetzt wird. Dann haben wir zunächst, wie auch die Ladung der andern Platte geschehen mag:

$$G = -V + V' = 0$$

und daher nach (VIII) und (VIII'):

$$(63.) \quad \frac{A'}{A} = \frac{c}{a\pi}.$$

Es zeigt sich also, dass für diese Ladungsart wirklich A' gegen A von der Ordnung $\frac{c}{a}$ ist, und dasselbe muß dann natürlich auch in Bezug auf die Quantitäten Q' und Q stattfinden, und somit ist die für die Gültigkeit der Gleichungen (V'.) bis (X'.) nothwendige Bedingung erfüllt.

Außer der Größe G muß nun noch eine der drei andern Größen gegeben seyn.

1) Es sey F gegeben, indem etwa der elektrische Zustand des ladenden Conductors bekannt sey. Dann kommt nach (57.):

(64.)
$$\begin{cases} M = -\frac{a^2}{4c} \cdot F \cdot \left[1 + \frac{c}{a\pi} (\log + 2)\right] \\ N = \frac{a^2}{4c} F \left[1 + \frac{c}{a\pi} (\log - 2)\right]. \end{cases}$$

Die Elektricitätsmenge m, welche eine der Platten für sich allein von demselben Conductor aufnehmen würde, ist dagegen nach (11.):

$$(65.) \quad m = -\frac{2a}{\pi} F,$$

und daraus ergiebt sich:

(66.)
$$\frac{M}{m} = \frac{a\pi}{8c} \cdot \left[1 + \frac{c}{a\pi} (\log + 2)\right].$$

Man sieht also, dass dieser Bruch $\frac{M}{m}$, welchen man wohl die Verstärkungszahl nennt, nicht bloss von der Dicke der trennenden Schicht, sondern auch von der Größe der Platten abhängt. — Für A und A' erhält man die Ausdrücke:

(67.)
$$A = -\frac{F}{4c\pi}$$
; $A' = -\frac{F}{4a\pi^2}$.

2) Es sey M gegeben. Dann ergiebt sich aus (61):

(68.)
$$\begin{cases} N = -M \left\{ 1 - \frac{4c}{a\pi} \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log + 2) \right] \right\} \\ F = -M \frac{4c}{a^2} \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log + 2) \right] \end{cases}$$

und für A und A' erhält man:

(69.)
$$\begin{cases} A = \frac{M}{a^2 \pi} \left[1 - \frac{c}{a \pi} (\log + 2) \right] \\ A' = \frac{Mc}{a^3 \pi^2} \left[1 - \frac{c}{a \pi} (\log + 2) \right]. \end{cases}$$

3) Es sey N gegeben. Dann findet man ganz entsprechend:

(70.)
$$\begin{cases} M = -N \left\{ 1 + \frac{4c}{a\pi} \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log - 2) \right] \right\} \\ F = N \frac{4c}{a^2} \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log - 2) \right] \end{cases}$$
(71.)
$$\begin{cases} A = -\frac{N}{a^2\pi} \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log - 2) \right] \\ A' = -\frac{Nc}{a^3\pi^2} \left[1 - \frac{c}{a\pi} (\log - 2) \right]. \end{cases}$$

Schliefslich wollen wir noch betrachten, welche Form man den Gleichungen (XII.) und (XIII.) geben muß, um sie von der speciellen Bedingung, daß die Gestalt der Platten kreisförmig sey, zu befreien.

In die Gleichung (XII.) führe man dazu statt des Flächeninhaltes $a^2 \pi$ der einen Platte den Buchstaben s ein, dann lautet sie:

(XII_c.)
$$F = G = -\frac{2\pi c}{s} \left(1 - \frac{c}{a\pi} \log \frac{17.68a}{c}\right) (M - N)$$
.

Wenn man nun auf der rechten Seite nur das Glied erster Ordnung berücksichtigt, so erhält man:

(XIV.)
$$F-G=-\frac{4\pi c}{s}\cdot\frac{M-N}{2}$$
,

worin man für $\frac{M-N}{2}$ auch M oder -N schreiben kann, da die beiden letzteren Größen der Voraussetzung nach unter sich und von $\frac{M-N}{2}$ nur um ein Glied von der Ordnung $\frac{c}{Vs}$ verschieden seyn können. In dieser Abkürzung ist die Gleichung von der Gestalt der Platten unabhängig, und setzt nicht einmal voraus, daß die Platten eben seyen, nur müssen sie parallel seyn, so daß die Dicke c der trennenden Schicht constant ist, und müssen ferner so begränzt seyn, daß diejenige, deren Flächenraum mit s bezeichnet wird, an keiner Stelle um mehr, als eine Größe von der Ordnung $\frac{c}{V}$ über die andere hervorragt.

Wenn bei einer Leidener Flasche die Dicke c nicht überall gleich, aber doch überall gering ist, so kann man statt (XIV.) allgemein

$$(XIV_{\bullet}) \quad F - G = -\frac{k}{\bullet} \cdot \frac{M - N}{2}$$

schreiben, worin k eine Größe ist, die sich zwar nicht so leicht bestimmen läßt, aber jedenfalls für eine gegebene Flasche konstant, und in Bezug auf den mittleren Werth der Größe c von der ersten Ordnung ist.

Diese beiden Gleichungen (XIV.) und (XIV.), welche als die Grundgleichungen für die Behandlung der Leidener Flasche bezeichnet werden können, sind implicite schon in den Resultaten der Green'schen Untersuchung') enthalten, und ich will daher auf ihren Beweis hier nicht näher eingehen.

Was die Gleichung (XIII.) anbetrifft, so läst sich diese in der Weise, dass sowohl M und N als auch F und G zu Summen vereinigt bleiben, nicht verallgemeinern, sondern man muß hier bei den leicht erweislichen allgemeinen Eigenschaften der Größen M, N, F und G stehen bleiben, dass nämlich durch jede zwei derselben die beiden andern bestimmt sind, dass die Gleichungen, mittelst deren sie von einander abhängen, lineär sind, und dass für F = G = 0 auch M = N = 0 seyn muß. Daraus ergiebt sich:

(XV.)
$$M+N=-(\alpha F+\beta G)$$
,

worin α und β zwei Constante sind, welche für jede Flasche besonders bestimmt werden müssen.

Für den in der Praxis am häufigsten vorkommenden Fall, wo die eine Platte mit der Erde in Verbindung steht, und also F oder G=0 gesetzt werden muß, ist die Gleichung (XIV_a.) nicht bloß angenähert, sondern genau richtig. Auch in (XV.) kommt dann nur Eine unbekannte Constante vor, und da in diesem Falle die angebbare Potentialfunction mit der Summe M+N, falls diese nicht Null ist, von entgegengesetzten Vorzeichen seyn muß, so sieht man zugleich, daß die Constanten α und β nicht negativ seyn können.

¹⁾ An Essay on the Application etc. Art. 8.

II. Ueber die Molecular-Constanten der monoklinoëdrischen Krystalle; von Dr. Andr. Jon. Ångström,

Observator an der Sternwarte zu Upsala.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den K. Vetensk. Acad. Handl. f. 1850.)

Immermehr scheint die Erfahrung die Ansicht zur Geltung zu bringen, dass die Phänomene des Schalls, so wie Licht, Wärme und Elektricität nur verschiedene Modificationen der molecularen Kräfte der Materie seyen, und daher ist auch, zur näheren Kenntniss dieser Kräfte, ein vergleichendes Studium ihrer verschiedenen und eigenthümlichen Aeuserungen nothwendig. Ein besonderes Interesse haben diese Untersuchungen, wenn sie Körper mit ungleicher Elasticität nach verschiedenen Richtungen betreffen, weil deren ungleiches Elasticitäts-Verhalten sowohl in den Phänomenen des Schalls, wie in denen des Lichts und der Wärme in eigner Weise auftritt und solchergestalt in deren Fortpflanzungsweise nicht nur specifische Verschiedenheiten sondern auch Berührungspunkte andeutet, deren Auffindung wahrscheinlich der Wissenschaft nicht auf andere Weise möglich seyn würde. Diess Studium muss besonders bei den klinoëdrischen Krystallen um so fruchtbarer seyn, als bei ihnen ein neues Bestimmungselement, nämlich die verschiedene Richtung der Haupt-Elasticitätsaxen hinzukommt.

Wegen der Schwierigkeit, Krystalle des klinoëdrischen Systems von hinreichender Größe und sonstiger dem Zwecke angemessener Beschaffenheit zu erhalten, mußte ich meine Untersuchungen fast ausschließlich auf den Gyps einschränken, von welchem mir, vornehmlich durch die Güte des Hrn. Oberdirectors Wallmark, eine hinreichende Menge zu Gebote stand. Beim Feldspath ver-

mochte ich bloss die Lage der akustischen Axen zu bestimmen, eine Bestimmung, die indess, da die Lage der optischen und thermischen Axen schon bekannt ist, auch in ihrem unvollkommenen Zustande Anlass zu verschiedenartigen Vergleichen giebt.

I. Optische Constanten des Gypses.

Die von mir benutzte Methode ist, der Hauptsache nach, der von Rudberg bei seiner Untersuchung des Arragonits und Topases angewandten gleich. Ich liefs nämlich drei Prismen so schleifen, dass ihre Kanten respective parallel waren den drei Elasticitätsaxen. So hat das hier mit No. 1 bezeichnete Prisma den leichten Blätterdurchgang zur Base, und seine Kanten sind der symmetrischen Axe parallel. Das Prisma No. 2 hat die Linie, welche den spitzen Winkel der optischen Axen halbirt, zur Kante, und das Prisma No. 3 hat zur Base eine durch dieselbe Linie, winkelrecht gegen den leichten Blätterdurchgang gelegte Ebene. Die Prismen No. 2 und 3 sind überdiess so geschliffen, dass der leichte Blätterdurchgang oder die symmetrische Ebene den brechenden Winkel derselben mitten durchschneidet, wodurch in beiden die Strahlen, beim Minimum der Ablenkung, der symmetrischen Axe folgen müssen. Ueberdiess liegen bei No. 1 die Ebenen, welche den brechenden Winkel bilden, symmetrisch auf beiden Seiten der genannten Mittellinie, welche, nach Neumann, bei 17°5 C. einen Winkel von 14° mit dem faserigen Blätterdurchgange macht.

Gegen die Anwendbarkeit dieser Methode, so weit sie die Prismen No. 2 und 3 betrifft, lässt sich ein wichtiger Einwand erheben. Diejenigen zwei Fresnel'schen Elasticitätsaxen nämlich, welche in der symmetrischen Ebene (dem leichten Blätterdurchgange) liegen, haben, nach Nörremberg's Entdeckung, eine ungleiche Lage für verschiedene Farben, und diese ändert sich überdies, nach Neumann's Untersuchungen, mit der Temperatur; es ist also offenbar

unmöglich, dass die Kanten der Prismen No. 2 und 3 diesen Axen parallel seven. Indess kann man den Prismen eine solche Gestalt geben, dass der hieraus entspringende Fehler ganz unmerklich wird; dazu ist bloss nöthig, dass diese symmetrische Ebene den brechenden Winkel dieser Prismen mitten durchschneide, und diess ist auch der Fall bei den in Rede stehenden Prismen. Macht z. B. die Kante des Prismas einen Winkel von 2º mit einer der beiden Elasticitätsaxen, und denkt man sich einen Strahl in der auf der Kante des Prismas winkelrechten Ebene fortgehen, so theilt er sich in zwei, von denen keiner eine vollkommen constante Geschwindigkeit besitzt; allein die Variationen werden bei dem einen im Gyps im größtmöglichen Fall, nur auf 0,000012 vom Werthe des Brechungscoëfficienten steigen, und sie erreichen ihr Maximum, wenn die Strahlen mit der symmetrischen Ebene einfallen, dagegen wird die Variation Null wenn die Strahlen darauf winkelrecht sind. Giebt man folglich dem Prisma eine solche Gestalt, dass seine Kante parallel ist einer der Elasticitätsaxen in der symmetrischen Ebene, und halbirt diese - Ebene zugleich den brechenden Winkel, so können diese beiden Voraussetzungen bis zu einem gewissen Grade fehlerhaft seyn, ohne auf die Genauigkeit des Resultats merklich einzuwirken.

Der Gypskrystall ¹), aus welchem die Prismen geschnitten wurden, war von besonders lockerer Beschaffenheit und in Folge des höchst schwierig zu bearbeiten. Die spiegelnden Flächen hatten daher nicht in solcher Vollendung erhalten werden können, als zu einer scharfen Beobachtung der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums nöthig war. Vornehmlich ist diess der Fall mit No 1 worin der leichte Blätterdurchgang Sprünge veranlasst, die besonders bei Anwendung von Sonnenlicht hinderlich sind.

¹⁾ Ein großer Zwillingskrystall, der den erdigen Blätterdurchgang parallel mit der Hauptaxe des Krystalls zur Zusammensetzungsebene hatte.

Ueberdiess stand mir kein recht passendes Local zur Verfügung, so das ich mich darauf beschränken musste, die optischen Constanten für das gelbe Licht zu beobachten, welches mit Alkohol und Kochsalz erhalten wird und ein der Linie D im Sonnenspectrum nahe kommendes Brechungsvermögen besitzt!).

Die Beobachtungsweise war in Kurzem folgende. Das Fadenkreuz im Brennpunkt eines Fernrohrs oder auch, an dessen statt, eine kleine Oeffnung wurde durch die monochromatische Weingeistlampe beleuchtet und die ausfahrenden parallelen Strahlen mit einem Prisma aufgefangen, welches im Centro eines ursprünglich zu magnetischen Beobachtungen benutzten Theodolithen mit excentrischem Fernrohr angebracht war. Um das Prisma in den Winkel der kleinsten Ablenkung einzustellen, war der Apparat versehen mit einer Einrichtung, hauptsächlich bestehend aus einer Scheibe, welche mittelst einer Schraube ohne Ende um eine vertikale mit der Axe des Theodolithen concentrische Axe drehbar war. Mittelst zweier Nonien gab die Ablesung unmittelbar 10".

Nach dieser Andeutung der Beobachtungsweise mögen nun, zur besseren Beurtheilung der Zuverlässigkeit der Resultate, die Mittelwerthe der in verschiedenen Fällen erhaltenen Beobachtungen folgen; jeder ist das Mittel aus drei besonderen Einstellungen. Dabei ist

- ε = der brechende Winkel:
- Δ_0 , n_0 = der Ablenkungswinkel und der Brechungscoëfficient für den Strahl mit constanter Geschwindigkeit,
- Δ., n. = der Ablenkungswinkel und der Brechungscoëfficient für den Strahl mit variabler Geschwindigkeit.
- In den Edinburgh Transact. Vol. XVI. p. 378 hat Swan den Brechungscoöfficienten des gelben Lichts beim Kalkspath zu 1,658375 bestimmt; nach Rudberg ist n für D =1,65850.

Prisma No. 1.

€ ,	Δ_0 .	Δ_{ϵ}
35° 25′ 0″ + 18°,8 18 + 17 ,8	19° 46'37" + 18°,5 45 53 + 20 ,0	20° 3′23″ + 18°,5 2 48 + 20,0
$ \begin{array}{r} 47 + 18,2 \\ 36 + 21,0 \\ \hline 35° 25' 25" + 18°.9 \end{array} $	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{r} 3 13 + 19,0 \\ 2 14 + 18,3 \\ \hline 20^{\circ} 2'53'' + 18^{\circ}.9 \end{array} $

woraus

 $n_{c} = 1.52974$;

 $n_0 = 1.52267$ + 18°.9 C.

Prisma No. 2 dessen Kante 12° mit dem faserigen Blätterdurchgang macht.

ε	Δ_{o}	Δ_{ϵ}
44° 40′37″ + 19°,5 40 15 + 18,3 40 22 + 19,8 40 10 + 18,8 39 48 + 18,3	26° 25′ 30″ + 20°,6 25 8 + 18,8 24 58 + 19,7	25° 56′ 10″ + 20°,6 55 41 + 18,8 55 30 + 19,7
44° 40′ 12" + 18,9	$26^{\circ} 25' 12'' + 19,7$	25° 55' 47" + 19°,7

woraus

$$n_o = 1,52976$$
 $n_c = 1,52059$

oder wenn man den brechenden Winkel des Prismas auf die Temperatur 19°,7, um 1",8 für 1° C., reducirt, und den Werth von n. zugleich für den Winkel von etwa 2°, den die Kante des Prisma mit der Elasticitätsaxe macht, corrigirt:

 $n_0 = 1,52975$; $n_1 = 1,52057$; $19^{\circ},7$ C.

Prisma No. 3.

E	Δ_0	Δ_e
$46^{\circ} 41'20'' + 16^{\circ},9$ 47 + 18,7 17 + 18,7	$27^{\circ} 24'50'' + 18^{\circ},25$ 47 + 18,3 59 + 18,5	27° 56′ 10″ + 18°,25 11 + 18 ,3 13 + 18 ,5
46°41′28″ + 18°,1	27° 24′ 52″ + 18°,3	27°56′11″ + 18°,3

woraus

 $n_0 = 1.52055$; $n_0 = 1.52970$; $+ 18^{\circ}, 2$ C.

Da die Ebene, welche den brechenden Winkel des Prisma halbirt, einen Winkel von 40' mit der symmetrischen Ebene macht, so muss n, eine kleine Berichtigung erleiden. Die Veränderung in der Geschwindigkeit der Wellenebene ist gewiß unmerklich, aber dieselben Strahlen machen mit der Normale der Wellenebene einen Winkel q, deren Tangente in diesem Falle nach der Theorie ist:

tang $q = 0.001388 \sin 1^{\circ} 10'$. cos $29^{\circ} = \tan 5''$ wodurch man den berichtigten Werth erhält:

$$n_c = 1,52975.$$

Stellt man die vorhergehenden Werthe zusammen, so erhält man, wenn π , μ und ν die Werthe der Elasticität für das gelbe Licht in Ordnung ihrer Größe bezeichnen:

Prisma.	$\frac{1}{\pi}$	$\frac{1}{\mu}$	1 1	Temp.
No. 1 No. 2 No. 3	1,52057 1,52055	1,52267	1,52974 1,52975 1,52975	18°,9 19 ,7 18 ,2

Aus der Gleichheit der drei Werthe von $\frac{1}{n}$, obgleich die einfallenden Strahlen bei No. 1 einen Winkel von 90° mit den bei No. 2 und 3 machen, folgt, dass, so lange die Polarisationsebene eines Strahles unverändert bleibt. die Geschwindigkeit desselben die nämliche ist. Dieses Gesetz, dessen Gültigkeit für Krystalle mit rechtwinklichen Elasticitätsaxen Rudberg zuerst auf experimentellem Wege bewiesen hat; gilt also auch für die monoklinoëdrischen. Wegen der Wichtigkeit, welche dasselbe für die Theorie besitzt, hätte ich gewünscht, es auch für die symmetrische Ebene bestätigen zu können, aber diess konnte nur unvollständig geschehen. Das Prisma No. 1 hatte zwar auch eine dritte Ebene, fast winkelrecht geschnitten gegen die Mittellinie der optischen Axen, aber theils machte sie bei der Beobachtung bloss einen Winkel von 88° mit der symmetrischen Ebene, theils war auch ihre Obersläche unvollkommen und etwas gekrümmt, was sich daraus ergab, dass bei Bestimmung des brechenden Winkels das Fernrohr ausgezogen, bei Bestimmung der Ablenkung aber wieder eingeschoben werden mußte. Ich halte es also für überflüssig diese Messungen im Detail anzugeben. Für $n_{\rm o}$ gaben beide Winkel

$$n_0 = 1,5223$$
 $n_0 = 1,5222$

beide Werthe also zu klein.

Nimmt man als definitives Resultat des Vorhergehenden folgende Werthe bei + 19°,0 C.-an:

$$\frac{1}{\pi}$$
=1,52056; $\frac{1}{\mu}$ =1,52267; $\frac{1}{r}$ =1,52975,

so erhält man den Winkel zwischen den optischen Axen für das gelbe Licht $= 2\alpha$ aus:

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{1,52056}\right)^2 - \left(\frac{1}{1,52267}\right)^2}{\left(\frac{1}{1,52056}\right)^2 - \left(\frac{1}{1,52975}\right)^2}}$$

wornach

$$2\alpha = 57^{\circ}30'50''$$
 bei $+19^{\circ},0$ C.

Nach Neumann's Bestimmung 1) ist der Winkel zwischen den optischen Axen

61° 24' bei + 9°,38 C, und 57° 37' bei + 20°,25 C. wornach

$$2\alpha = 58^{\circ} 3' \text{ bei } + 19^{\circ} \text{ C.}$$

Der Unterschied von 32',1, entsprechend 1°,5 in Temperatur, ist leicht erklärlich, theils daraus, dass die Neumann'schen Messungen sich wahrscheinlich auf rothes Licht beziehen, für welches α größer seyn muß, theils auch aus einem wahrscheinlichen Fehler im Werthe von π und μ . Ein Fehler von 0,00001 im Werthe von $\frac{1}{\mu}$ verursacht nämlich im Werthe von 2α einen Fehler gleich 8' 48".

Um einen wenigstens relativen Werth von den Veränderungen zu geben, welche die Brechungscoöfficienten mit Temperaturveränderungen erleiden, bestimmte ich die Ablenkungswinkel für die Prismen 1 und 3 bei zwei um 1) Pogg. Ann. Bd. 35, S. 81.

etwa 10° verschiedenen Temperaturen. Daraus wurde durch Rechnung gefunden, dass, wenn die Temperatur um 10° C. sinkt, der Unterschied zwischen

dem größten und kleinsten Werth von n zu-	
nimmt	0,000113
dem grössten und mittleren Werth von n ab-	•
nimmt	0,000300
dem mittleren und kleinsten Werth von n ab-	
nimmt	0,000413.

Wenn also die Temperatur steigt, erleidet der Strahl, dessen Geschwindigkeit am größten ist, $\left(\frac{1}{\pi}\right)$, die kleinste Veränderung, dann kommt der, dessen Geschwindigkeit die kleinste ist, $\left(\frac{1}{\tau}\right)$, und endlich wächst die Geschwindigkeit bei den mittleren Strahlen am meisten. Dieß stimmt vollkommen überein mit der Bewegung der optischen Axen, deren Mittellinie sich immermehr und mit wachsender Schnelligkeit von dem faserigen Blätterdurchgang entfernt, nach Neumann um 2',02 für 1° C.

Um auch von der Dispersion einen angenäherten Werth zu geben, habe ich folgendes Verfahren angewandt.

In dem Brennpunkt des Fernrohrs wurde eine zweiaxige Krystalllamelle angebracht, so, dass ihr Hauptschnitt einen Winkel von 45° mit der Einfallsebene machte, und zugleich wurde vor dem Ocular ein Turmalin befestigt, dessen Axe parallel oder winkelrecht zur Einfallsebene wat. Die beiden Spectra erschienen nun durchzogen von einer Menge schwarzer Striche, deren gegenseitiger Abstand einen relativen Werth von der Dispersion des Krystalls gab.

Diese Methode hat das Ueble, dass die Striche ihre Lage mit der Temperatur ändern, aber sie besitzt den Vorzug vor der Anwendung der Fraunhoser'schen Linien, dass sie immer zugänglich ist, und das Farbenspectrum durch die Interferenzstriche symmetrisch in fast gleich große Theile getheilt wird. Man könnte auch, wenn man wollte, der Lamelle eine solche Dicke geben, dass z. B. zwei

Striche mit zwei Fraunhofer'schen Linien zusammenfielen, wodurch die Resultate beider Methoden vergleichbar mit einander würden.

Bei dem in Rede stehenden Fall wurde der Abstand zwischen fünf der Striche gemessen, von denen der erste die Mitte des rothen Lichts, und der letzte den Anfang des violetten einnahm. Die äußersten gaben

log
$$\Delta \frac{1}{\pi} = 0,001791$$
; log $\Delta \frac{1}{\mu} = 0,001829$; log $\Delta \frac{1}{\nu} = 0,001912$ wo Δ die Differenz bedeutet.

Beim Gyps wächst also die Dispersion mit den Brechungscoëfficienten, weshalb auch a größer seyn muß für das rothe Licht als für das violette. Dieß widerspricht indeß der Angabe Neumann's, daß eine der optischen Axen des Gypses den Centralfleck eben so gefärbt hat wie beim Arragonit'), während der der anderen undeutlich gefärbt ist. Dieser letztere Umstand entsteht wahrscheinlich durch Zersplitterung (splittring) der Elasticitätsaxen, wodurch die optischen Axen auf der einen Seite fast identisch werden für verschiedene Farben.

Eine directe Bestimmung der Größe dieser Zersplitterung ist mir nicht geglückt, aber nach dem eben Angeführten und nach einigen eigenen Beobachtungen glaube ich wenigstens ihre Richtung bestimmen zu können. Denkt man sich nämlich ein Prisma so geschliffen, daß zwei seiner brechenden Winkel symmetrisch zu beiden Seiten der Mittellinie der optischen Axen liegen, so müßte, da die gebrochenen Strahlen in beiden Fällen dieselbe Neigung gegen die Mittellinie haben, die Dispersion beim außerordentlichen Strahl auch dieselbe bleiben. Ist wiederum die Mittellinie selbst verschieden für verschiedene Farben, so würde daraus folgen, daß das eine Spectrum ausge-

1) Die Angaben über den Gyps stimmen im Allgemeinen wenig überein. So ist er nach der Angabe in Herschel's Optik (französische Bearbeitung) und in Baumgartner's Naturlehre positiv, nach Radicke's Optik dagegen negativ, und auf Grund der letzten Autorität hatte auch ich, obwohl falsch, angenommen, dass er negativ sey.

dehnt und das andere in demselben Maasse zusammengezogen würde. Diess ist genau der Fall mit dem Prisma No. 1, bei welchem die beiden grössten Brechungswinkel sehr nahe die angegebene Lage besitzen.

Die Mittellinie für das violette Licht liegt also dem faserigen Blätterdurchgang näher als die für das rothe.

Die angeführten Erscheinungen lassen sich genügend erklären, wenn man annimmt, dass in den monoklinoëdrischen Krystallen die Bewegung des Aethers sich nicht auf ein rechtwinkliches Coordinatsystem, sondern auf Conjugataxen bezieht. In einer früheren Abhandlung habe ich zu beweisen gesucht 1), dass die Lichtgeschwindigkeit sich in diesen Fall durch eine der Fresnel'schen vollkommen analoge Formel vorstellen lässt, nur mit dem Unterschied, dass die Fresnel'schen Elasticitätsaxen nicht fest bleiben. sondern für verschiedene Farben und verschiedene Temperaturen variiren. Die Schwierigkeit ist bloss die: die schiefwinklichen Axen zu bestimmen. Beim Gyps könnte man die beiden Blätterdurchgänge nebst der symmetrischen Axe zu Conjugataxen annehmen, wobei der faserige Durchgang die größte, und die symmetrische Axe die kleinste Wenn man dann zu rechtwinkli Elasticitätsaxe würde. chen Axen, Polarisationsaxen, übergeht, so müsste die grössere Axe für das violette Licht dem faserigen Blätterdurchgang näher liegen als für das rothe Licht, weil der Unterschied in der Elasticität größer ist. Da der spitze Winkel zwischen den Blätterdurchgängen wächst mit der Temperatur, so folgt auch daraus: 1) dass die Polarisationsaxen sich von der größeren Conjugataxe entfernen, und 2) dass diejenige Polarisationsaxe, welche der kleinsten Elasticitätsaxe entspricht, stärker wächst. müsste auch die Mittelgeschwindigkeit, welche einem in der symmetrischen Ebene polarisirten Strahle entspricht, am stärksten wachsen. Alles vollkommen der Erfahrung gemäß. Diese Uebereinstimmung ist indess nur eine un-

¹⁾ Mémoire sur la polarisation rectiligne et la double réfraction des cristaux à trois axes obliques (Act. reg. Soc. Upsal. 1849).

gefähre, so lange sie nicht der Controle einer strengen Berechnung unterworfen wird; dazu habe ich aber nicht alle erforderlichen Data.

II. Klangfiguren des Gypses.

Da es beim Gyps, wegen seiner leichten Spaltbarkeit, unmöglich ist, Scheiben parallel der symmetrischen Axe darzustellen, so habe ich meine Untersuchungen auf solche beschränken müssen, die mittelst Abspaltens erhalten werden. Die Beobachtungen gelten also bloß für die Elasticitätsvertheilung in der Symmetrie-Ebene selbst, aber diese zu kennen hat auch in theoretischer Hinsicht das meiste Interesse.

Die Methode, welche zur Bestimmung der Gestalt der Curven angewandt wurde, ist kürzlich folgende. Nachdem ich die akustische Figur auf der Oberstäche einer kreisrunden Lamelle dargestellt hatte, zeichnete ich sie mit einer feinen Nadel so genau wie möglich ab, was sich beim Gyps wegen seiner geringen Härte leicht bewerkstelligen läst. Dann zog ich concentrische Kreise auf derselben Fläche und maß den Abstand zwischen den Durchschnitten dieser Kreise mit der gezeichneten Klangfigur. Auf diese Weise erhielt ich einen doppelten Werth für die Coordinaten eines Punkts der Curve, und endlich durch Berechnung die Constanten der Curven selbst. Jede Beobachtung ist im Allgemeinen das Mittel aus drei bis fünf, auf 0,05 Millimeter sicheren Messungen.

Die Klangfiguren des Gypses zerfallen natürlich in zwei Hauptklassen, je nach dem der Rand oder die Mitte der Scheibe angestrichen wird. Zu jeder dieser Hauptklassen gehören wiederum Klangfiguren von besonderen Ordnungen, abhängig von den Punkten der Scheibe, die beim Versuch befestigt werden.

a) Erste Klasse. Die einzige Art hierher gehöriger Klaugfiguren besteht aus zwei Hyperbelsystemen. Sie sind zuerst von Savart') angegeben, welcher sich, in seiner 1) Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. XL. p. 1 et 113.

Digitized by Google

interessanten Abhandlung über die Klangfiguren bei krystallisirten Körpern auch, obwohl nur im Vorbeigehen, mit denen des Gypses beschäftigt; seine Bestimmung über die Lage der beiden Hyperbeln ist indess unrichtig. Er nimmt nämlich an, die beiden Blätterdurchgänge, der erdige und der faserige, seyen die Asymptoten zu einem der Hyperbelsysteme, und der faserige Blätterdurchgang überdiess die Hauptaxe des anderen. Dass diess nicht der Fall ist, zeigt schon Fig. 1 Taf. II., welche die Lage der beiden Curven in Bezug auf die Linien ff' und nn' wiedergiebt, von denen die erstere den Durchschnitt des erdigen, und die zweite den Durchschnitt des faserigen Blätterdurchgangs mit der Ebene der Scheibe oder den leichten Blätterdurchgang vorstellt.

Sey die Gleichung der Hyperbel:

$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1$$

ferner α der Winkel, den die reelle Axe a der Hyperbel mit dem faserigen Blätterdurchgang macht; A der Winkel zwischen den beiden Axen der Hyperbeln; D und Δ Durchmesser und Dicke der Scheibe, so erhält man für

Scheibe No. 1, bei der
$$D=49^{\text{mm}}$$
 und $\Delta=1^{\text{mm}},38$

a. b. $\frac{b}{a}$ a. A.

Hyp. (I.) 8,67 12,244 1,412 14° 25′

" (II.) 9,06 13,91 1,535 60° 29′

A6° 4′

Die Lage der Hyperbel (I.) machte es ganz wahrscheinlich, dass die beiden Blätterdurchgänge die Conjugataxen dieser Curve seyen. Substituirt man, zur Prüfung dessen, a=8,67, b=12,244, $\beta=66^{\circ}$ 14 in der Formel

$$\tan \alpha = -\frac{(a^2+b^2)\tan \beta}{2a^2} \pm \frac{1}{2a^2} \sqrt{(a^2+b^2)\tan \beta} + a^2 b^2$$

so erhält man

$$\alpha = 15^{\circ} 45'$$
.

Der Unterschied 10 1/3 ist indess größer als dass er dem möglichen Beobachtungsfehler zugeschrieben werden könnte

und daher kann diese Voraussetzung auch nicht als bestätigt angesehen werden.

Eine andere Scheibe, bei der $D=47^{mm},5$ und $\Delta=1^{mm},12$ gab auch für das System (I)

a. b.
$$\frac{b}{a}$$
 a. 8,55 12,18 1,424 14°34′

folglich ein Gleiches wie die vorige.

Bei den eben angeführten Versuchen war die Gypsscheibe wie gewöhnlich in der Mitte befestigt; da indess bei dieser Befestigungsweise auch leicht Klangfiguren anderer Ordnung entstehen, und bei dünnern Scheiben diese allein, so wurde die Scheibe bei den beiden folgenden Beobachtungen an einem der Durchschnittspunkte zwischen der reellen Axe und der in Rede stehenden Hyperbel befestigt; dadurch ward die Lage der Knotenlinie etwas verändert, aber der Ton reiner, so dass man auch die Anzahl der Schwingungen, die mit N bezeichnet seyn mag, mit Erfolg bestimmen konnte. Zu dieser Bestimmung diente Marloye's Sonomètre differentiel, verglichen mit Marloy's Stimmgabel, welche, bei +15° C., 512 Schwingungen in der Sekunde macht. Hr. Oberdirector Wallmark, zu dessen schöner Instrumentensammlung das eben erwähnte Instrument gehört, hatte auch die Güte bei diesen akustischen Vergleichungen behülflich zu seyn.

No.	D.	Δ.	a.	b.	$\frac{b}{a}$	N.	a.	A .
2	54,52	2,28	9,527	13,855	1,455	7805	120 20'	47° 26'
3	×	0,97	9,651	14,290	1,481	3351	12 27	46 38
4	54,80	2,055	9,550	14,162	1.483	6919	12 23	46 58
2 3 4 5 6	51,45	1,50	8,72	12,183			12 30	
6	»	1,14	9,04	13,373		4343	13 39	45 41
2	54,52	2,28	10,235	16,520	1,613	6773	59° 46'	
2 3	54,52	0.97	9,940	15,402	1,550	2876	59 5	
4	54,80	2,055	10,08	16,260	1,613	6081	50 21	
4 5 6	51,45	1,50	9,572					
6	51,45	1,14		14,388		3787	59 20	

Berechnet man unter der Voraussetzung, dass die Oscillationsmengen sich direct wie die Dicke, und umgekehrt wie die quadrirten Durchmesser der Scheiben verhalten, den Werth von N aus den für No. 2 gegebenen Werthen, so erhält man:

No. 3 { Hyp. I
$$N = 3322$$
 $\delta = +29$ $\delta = -6$ $\delta = -41$ $\delta = -$

Da der Werth von Δ bis auf 0^{mm} ,01 nicht ganz sicher ist und die gemachten Voraussetzungen möglicherweise auch nur angenähert richtig sind, weil die gegen die Obersläche der Scheiben winkelrechte Elasticitätsveränderung nicht in Rechnung gezogen wurde, so ist der Unterschied δ zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von N so klein, als man es unter diesen Umständen nur wünschen kann.

Die Lage der Hyperbeln ist, nach den angeführten Beobachtungen zu schließen, nahezu constant ') allein nicht so das Verhalten ihrer Axen, die einander immer näher kommen, je dünner die Scheiben werden. Uebrigens steht die Lage der Knotenlinien in keinem bekannten Verhältniß zu den Krystallisationsebenen des Gypses. So müßte, damit die beiden Blätterdurchgänge, die nach Neumann einen Winkel von 66° 13′ mit einander machen, die Conjugataxen zur Hyperbel I und die Asymtoten zur Hyperbel II wären, α im ersteren Falle 15° bis 16° seyn und im letzteren Falle 56° 53′ oder gleich der Hälfte des stumpfen Winkels, den die beiden Blätterdurchgänge mit einander bilden. Die Krystallebene l (Fig. 1 Taf. II.) welche 61°,5 mit dem faserigen Blätterdurchgang macht, unter-

¹⁾ Um zu sehen, ob die Knotenlinien ihre Lage mit der Temperatur änderten, wurde eine Gypsscheibe bis zum Weißswerden erhitzt und dann erkalten gelassen. Dabei hielt die Knotenlinie (II) sich unverändert, aber das System (I) hatte sich gedreht, so, daß seine imaginäre Axe sich von ff entfernte.

scheidet sich indess nur um 1 bis 2° von der Hauptaxe der Hyperbel (I), fällt aber, wie es scheint, nicht mit ihr zusammen.

Befestigt man die Scheibe im Mittelpunkt und streicht sie dann an passenden Punkten, so entstehen, wenn sie etwas dünn ist, — die Scheiben No. 3 und 4 sind schon zu dick — leicht Klangfiguren höherer Ordnungen. Diese sind Curven dritten Grades und bestehen jede, entsprechend den beiden Hyperbelsystemen (I) und (II), aus zwei hyperbelartigen Zweigen mit einer Hyperbola anguinea im Centro. Die allgemeine Gleichung derselben ist folgende:

$$y^2 x + ax^2 y + cy = dx^3 + ex$$

Ich habe versucht die Constanten dieser Formel bei der Scheibe No. 3 zu bestimmen, und, in Millimeter ausgedrückt, für das eine, der Hyperbel (1) entsprechende, System erhalten:

$$y^2 x - 1,27 x^2 y + 56,89 y = 2,2 x^3 - 206,9 x^2 \dots (1.)$$

 $\beta = 59^{\circ} \frac{3}{4}; N = 7356$

und für das andere, der Hyperbel II entsprechende:

$$y^2x - 1.52x^2y + 81.28y = 1.9x^3 - 155.30x$$

 $\beta = 39^\circ; N = 6891,$

wo β den Winkel bezeichnet, den die y-Axe, welche zugleich die Asymptote zur Hyperbola anguinea ist, mit dem faserigen Blätterdurchgang bildet, und N wie zuvor die Schwingungsanzahl bezeichnet. (Siehe Fig. 2 Taf. II.)

Ein bemerkenswerther und auch sogleich in die Augen fallender Umstand ist der (s. Fig. 3 Taf. II.), dass die beiden Systeme zu den vorhergehenden der ersten Ordnung eine veränderte Lage haben. Die Mittellinie des Winkels, den die y-Axen (=bax) der beiden Hyperbeln mit einander bilden, macht nach vorhergehender Tafel 53° 58′ oder bei der Scheibe No. 3 54° 18′ mit dem faserigen Blätterdurchgang; die Mittellinie der Curven (1) und (2) macht dagegen $49^{\circ}\frac{3}{8}$ mit derselben Fläche; das letztere System hat sich also um ganze 5° gedreht, obgleich im entgegengesetzten Sinn mit dem, in welchem die optischen Axen

sich beim Erhitzen bewegen. In wiefern dieser Umstand analog sey dem Zersplittern der optischen Elasticitätsaxen beim Gyps, kann nur eine analytische Behandlung dieser Erscheinung entscheiden. Sicher ist indess, dass die Axen der verschiedenen Arten von Klangfiguren nicht zusammenfallen, was wir bei den Klangfiguren der anderen Klassen noch ferner bestätigt finden werden.

Die Anzahl der Schwingungen, welche den Knotenlinien (1) und (2) entsprechen, scheint auch zu der Schwingungsanzahl der entsprechenden Hyperbeln in einfachem Verhältnis zu stehen, man erhält nämlich

$$\frac{N_{(1)}}{N^1} = 2,1954 = \frac{11}{5}$$
 sehr nahe

und

$$\frac{N_{(2)}}{N_{II}}$$
 = 2,3957 = $\frac{12}{5}$ etwa.

Bei dünnen Scheiben haben die beiden Knotenlinien der anderen Ordnung eine merkwürdige Beweglichkeit, abhängend von der Lage des festen Punktes. Fig. 6 Taf. II. stellt die drei, den beiden Systemen (1) und (2) entsprechenden Formen vor 1). Alle diese Curven scheinen indefs dargestellt zu werden durch die Gleichung

$$y^2x+ax^2y+by^2+cy=dx^3+ex+f$$

wobei b und e auch gleich Null werden können.

Die eben angeführten Knotenlinien repräsentiren also eine ganze Klasse von Curven dritten Grades, und diess ist um so merkwürdiger, als, meines Wissens, diese Curven sonst noch nicht im Bereich der Physik vorgekommen sind.

- b) Zweite Klasse. Führt man den Strich durch ein Loch in der Mitte der Scheibe und befestigt dieselbe an einem Punkt der entstehenden Knotenlinie, — am Ende der größeren Axe — so erhält man eine geschlossene Curve
 - 1) Zwei andere, den elliptischen Knotenlinien entsprechende Formen sind in Fig. 7 Taf. II. abgebildet; wobei die punktirte Linie erhalten wird, wenn der Punkt c' fest ist, und die andere, wenn c befestigt wird. Eine Knotenlinie der dritten Ordnung stellt Fig. 9 Taf. II. dar.

von elliptischer Form und wahrscheinlich die, welche durch die Endpunkte der Perpendikel erzeugt wird, wenn gegen die Tangenten einer Ellipse winkelrechte Linien gefällt werden. Errichtet man nämlich auf den gegebenen Axen eine Ellipse und vergleicht dieselbe mit der auf der Scheibe gezeichneten Knotenlinie, so zeigt sich die Abweichung zwischen beiden Curven in den Octanten, so, dass die Knotenlinie ausserhalb der Ellipse liegt.

Dieselbe Curve erhält man auch bekanntlich durch einen Hauptschnitt von Fresnel's Elasticitätsfläche. Man bekommt also, wenn & den Winkel zwischen dem Radius vector und der großen Axe bezeichnet, die Polargleichung der Curve

$$r^2 = a^2 \cos^2 \theta + b^2 \sin^2 \theta$$

oder die für rechtwinkliche Coordinaten:

$$(x^2+y^2)^2=a^2x^2+b^2y^2\dots(a).$$

Folgende Werthe von a und b, ausgedrückt in Theilen der zur Einheit angenommenen Radien der Scheibe, sind gemessen worden:

No.	a.	b.	$\frac{a}{b}$	N.	β.
1	0,8096	0,5850	1,383		53° 25′
3	0,8973	0,5852	1,380	5651	54 0
4	0,8091	0,5860	1,381	!	53 33
6	0,8092	0,5867	1,379	7420	53 40
Mittel	0,8088	0,5857	1,381	İ	53° 40′

wobei β den Winkel ausdrückt, den die kleinere Axe der Curve mit dem faserigen Blätterdurchgange macht.

Die größte Elasticitätsaxe des Gypses in akustischer Hinsicht macht also mit dem faserigen Blätterdurchgang einen Winkel von 53° 40′ oder fällt in den spitzen Winkel, den beide Durchgänge mit einander bilden; sie fallen auch nahe zusammen mit der Linie, welche den Winkel zwischen den y-Axen der beiden Hyperbeln halbirt, und nach dem Vorhergehenden 53° 58′ mit demselben Blätterdurchgang macht. Im Vorbeigehen mag indes bemerkt seyn, das die eben genannte Linie nur in so

weit die Lage der größten Elasticitätsaxe bezeichnet als die beiden Hyperbelsysteme vollkommen gleich sind, und daß die Elasticitätsaxe näher an die y-Axe (b) des Systems fällt, dessen Verhältniß zwischen b und a das größere ist, folglich hier Hyperbel (II), weshalb auch, was wirklich der Fall ist, die Elasticitätsaxe einen kleineren Winkel als 53° 58' mit dem faserigen Blätterdurchgang machen muß.

Das Verhältnis zwischen a und b ist nach den vorhergehenden Beobachtungen unabhängig von den Dimensionen der Scheibe und giebt folglich einen relativen Werth von der Elasticität in der symmetrischen Ebene. Im Allgemeinen müßte also diese Methode mit Vortheil angewandt werden können, um das Elasticitäts-Verhalten eines Krystalls in akustischer Beziehung zu bestimmen, sobald die Kleinheit desselben die Anwendung dieser Methode nicht unmöglich macht. Sie ist meines Wissens bisher nicht angewandt worden. Die Savartschen Beobachtungen umfassen nämlich bloß die beiden Hyperbelsysteme (I) und (II) und keineswegs die elliptischen oder die Knotenlinien höherer Ordnungen.

Die Knotenlinien der nächst höheren Ordnung zu beobachten ist mir nicht geglückt. Sie besteht aus einer Ellipse oder elliptischen Curve nebst einer Hyperbel. Die Scheibe wurde an einem der vier Durchschnittspunkte zwischen der Ellipse und der Hyperbel befestigt.

Bei der, auf eine Dicke von 0^{mm},4 reducirten Scheibe No. 1 wurden diese beiden Curven gemessen; sie gaben in Werthen des Radius:

	a .	b.	$\frac{a}{b}$	β.				
Ellipse	0,8595	0,7002	1,228	48° 20'	$\left\{ \dots (b) \right\}$			
Hyperbel	0,2687	0,9442		48° 20′	} · · (0)			
wobei β	den Wink	el bedeutet,	welchen	die b-	Axe der			
Curven mit dem faserigen Blätterdurchgang bildet.								

Die verschiedenen Werthe, welche wir bei den beiden eben angeführten Systemen von Knotenlinien für β erhalten haben, deuten an, dass sich die Hauptaxen des letzten

Systems etwas über 5° um die des ersteren gedreht haben. Es zeigt sich hier also dasselbe auffallende Verhältniss wie bei den Knotenlinien der ersten Klasse, und diess giebt der von mir schon früher geäuserten Vermuthung einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, das nämlich diese Erscheinungen von analoger Natur seyen mit der verschiedenen Lage der optischen Elasticitätsaxen für die verschiedenen Farben in schiesaxigen Krystallen. Es liesert überdies eine fernere Bestätigung des von mir in einer früheren Abhandlung ausgestellten Satzes: das die klinoëdrischen Krystalle in akustischer Hinsicht keine rechtwinklichen Elasticitätsaxen besitzen, weil das Daseyn eines solchen Axensystems den verschiedenen Arten der Klangfiguren nothwendig eine übereinstimmende Lage geben müste.

Uebrigens zeigt sich auch hier, bei den dünnen Scheiben, dieselbe, von der Lage des Stützpunktes abhängige Beweglichkeit in der Gestalt der Knotenlinien, welche wir schon bei den hyperbolischen Knotenlinien bemerkten. Fig. 8 Taf. II. zeigt eine dieser Gestalten. Auch die elliptische Knotenlinie, deren Gleichung (a) ist, wird eiförmig, wenn der fixe Punkt auf der großen Axe innerhalb der Curve verschoben wird, und sie wird dann vorgestellt durch die Gleichung:

$$(x^2+y^2)^2=a^2x^2+b^2y^2+cx^3+dxy^2.$$

Nimmt man wiederum an, dass die normale Gestalt der Knotenlinie eine Ellipse sey, folglich

$$r+r'=c$$

so erhält man für die Eiform, nach Steiner, ganz einfach

$$r + ar' = c'$$

wo r und r' die Radii vectores der Curve bezeichnen.

Auch eine aus zwei Ellipsen bestehende Knotenlinie ist von mir beobachtet worden; sie konnte indess nicht vollständig ausgebildet erhalten werden und es mag daher nur angeführt werden, dass deren Axen einen Winkel von etwa 6° mit den Axen der Knotenlinie (a) zu machen schienen, obwohl in entgegengesetztem Sinn gegen (b).

Ein

Ein Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung kann in Bezug auf die vorhergehenden Klangfiguren um so weniger stattfinden, als die Theorie bisher nur für den Fall von kreisrunden Scheiben mit gleicher Elasticität nach allen Richtungen behandelt worden ist 1); es kann indefs von Interesse seyn, zu sehen, in wiefern auch hier etwas Entsprechendes stattfidet. Nach Kirchhoff 2) hat man folgende relative Werthe der Schwingungs-Anzahl für die verschiedenen Knotenlinien, wobei m die Anzahl der Durchmesser und µ die Anzahl der Kreise bezeichnet.

$$\mu$$
 $m=0$ $m=1$ $m=2$ $m=3$
1 0,68062 0,78136 0,82194 0,84523.

Den Werthen $\mu=0$ und m=2 entsprechen beim Gyps die beiden Hyperbeln (I) und (II); für $\mu=0$ und m=3 hat man die Systeme (1) und (2) und deren relative Werthe der Schwingungszeit sind nach dem Vorhergehenden

und das Mittel aus beiden 2,2956, welches von dem von Kirchhoff berechneten nur unbedeutend abweicht.

Den Werthen $\mu = 1$ und m = 0 entspricht die elliptische Knotenlinie (a) und die entsprechende Schwingungszeit, bezogen auf die Hyperbeln (I) und (II) ist:

Beide Werthe sind hier größer als bei den Scheiben mit gleicher Elasticität in allen Richtungen.

Digitized by Google

Cauchy (Exerc. de math. Année IV. p. 1) hat zwar das allgemeine Problem behandelt, allein die Differential-Gleichungen, zu welchen er gelangte, nicht integrirt.

Pogg. Ann. Bd. 81, S. 258. Crelle Journ. f. Math. Bd. 40, S. 85.
 Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Endlich hat man auch für die Knotenlinien (a) und (b)

$$\sqrt{ab} = 0.6881$$
; = 0.7758,

welche Werthe von den von Kirchhoff für $\mu=1$, m=0 und m=1 berechneten nicht bedeutend abweichen.

Man sieht also, dass wirklich eine Entsprechung stattfindet, wenn auch beim Gyps die Klangfiguren ausserordentlich complicirter sind; aber gerade dieser letzte Umstand,
muss deren theoretische Behandlung einen um so größern
Werth für eine nähere Kenntnis der Anordnung und Wirkungsweise der Materie verleihen.

III. Leitungsvermögen des Gypses für Wärme.

Nach Senarmont's interessanten Untersuchungen 1) hat das isotherme Ellipsoïd des Gypses seine größte Axe in der symmetrischen Ebene, woselbst sie mit dem faserigen Blätterdurchgang einen Winkel von 49°,8 macht, und innerhalb des spitzen Winkels fällt, welche beide Blätterdurchgänge mit einander bilden; seine kleinste Axe ist dagegen parallel mit der symmetrischen Axe des Krystalts. Die drei Axen, welche wir, in Ordnung ihrer Größe, a, b und c nennen wollen, verhalten sich zu einander wie

1,51:1,23; 1; und
$$\frac{a}{b}$$
 = 1,23.

Das letzte Verhältnis, sowie die Lage von a, habe ich durch folgende Beobachtungen geprüft; dieselben wurden nach Senarmont's Methode angestellt und gaben auch für die der Schmelztemperatur des Wachses entsprechende Isotherme dasselbe Resultat, allein sie suchten zugleich die Frage zu beantworten, ob die thermischen Axen eine feste Lage haben oder sich mit der Temperatur verschieben, wie es bei den optischen Axen der Fall ist. Die Versuche wurden mit Scheiben von verschiedener Dicke und Größe angestellt, doch von solcher Größe, daß die Unregelmäfsigkeiten in der Gestalt der Scheiben keinen Einfluß auf den Versuch haben konnten.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. T. XXII. p. 210. (Ann. Bd. 75, S. 50.)

No.	ъ.	a.	$\frac{a}{b}$	a.
•	mm r.oo	2.07	100	2002
ı	5,22	6,35	1,22	50°,5
2	12,81	15,718	1.23	48 ,0
3	11,25	13,78	1,22	48 .7
4	12,428	15,015	1,23 1,22 1,21	52 .0
5	11,25	13,52	1,20	48 ,7 52 ,0 47 ,5
6	10,58	13,11	1,24	48 ,0
	•	•	1.220	49°.1

Erhitzt man die Scheibe etwas stärker, so wird sie auf der Obersläche weiss. Der weisse Theil behält dabei seine elliptische Form, stellt also eine Isotherme entsprechend der Temperatur dar, bei welcher der Gyps sein Krystallwasser verliert. Ich habe gesucht die Lage der Curve zu bestimmen und dadurch folgende Werthe von α erhalten, von denen die beiden ersten den Versuchen 1 und 2 in vorhergehender Tabelle entsprechen.

Mittel										
No. 2									54 .2	
No. 1	•	•		•				•	54°,0	

Indess können diese Bestimmungen, wegen der Kleinheit der Fläche und keineswegs scharfen Begränzung der Figur, so wie der daraus folgenden Unsicherheit der Messung, nicht als entscheidend in der Frage betrachtet werden, ob die Isothermen wirklich ihre Lage ändern; allein der folgende Versuch giebt dafür einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Die Scheibe No. 4 (akust. Versuch) wurde nämlich bei — 16° C. mit einer dünnen Eisrinde überzogen und dann vom Mittelpunkt aus erwärmt. Der geschmolzene Theil bildete dann eine Isotherme für 0°, deren größere Axe einen Winkel von 46° mit dem faserigen Blätterdurchgang bildete. Ein Versuch mit Wachs gab denselben Winkel = 50°.

Man hat folglich:

Lage der großen Axe bei 0° 46°

" " 8 8° 49

bei Zersetzung des Gypses 55.

Obgleich die Versuche nicht alle wünschenswerthe Genauigkeit besitzen, so glaube ich dennoch schließen zu dürfen, daß die Isothermen in der symmetrischen Ebene des Gypses wirklich ihre Lage mit der Temperatur verändern, und daß diese Veränderung in demselben Sinne und zugleich zu ungefähr gleichem Betrage wie das Drehen der optischen Elasticitätsaxen bei einer gleichen Temperaturveränderung geschieht.

IV. Ausdehnung des Gypses durch die Wärme.

Nach Neumann's Berechnung der Mitscherlich'schen Beobachtungen hat man für die relative Ausdehnung des Gypses zwischen 0° und 100° folgenden Ausdruck 1):

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta C}{C} - 3{,}1807 \sin 1' \cdot \cos^2 X + 8{,}4564 \sin 1' \cdot \cos^2 Y + 9{,}4174 \sin 1' \cdot \cos X \cos Z \quad (\alpha)$$

worin $\frac{\Delta C}{C}$ die Ausdehnung parallel der Länge des Prismas oder dem erdigen Blätterdurchgang bedeutet, und X, Y, Z die Winkel des Radiusvectors mit den drei rechtwinklichen Axen bezeichnen, von denen die erste winkelrecht auf dem erdigen Blätterdurchgang steht, die zweite parallel der symmetrischen Axe ist, und die dritte $\frac{\Delta C}{C}$ entspricht.

Derselben Rechnung zufolge erhält man auch die Ausdehnung längs den thermischen Axen aus:

$$\frac{\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta C}{C} - 0,001909}{\frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta C}{C} - 0,000983}$$

$$\frac{\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta C}{C} - 0,002468}$$

$$\dots (\beta).$$

wobei die kleinste Axe, entsprechend $\frac{\Delta c}{c}$, fast 12° mit dem 1) Pogg. Ann. Bd. XXVII. S. 240.

faserigen Blätterdurchgang bildet und folglich, bis auf ein Paar Grade, mit der Mittellinie der optischen Axe zusammenfällt. Die größte Axe, entsprechend $\frac{\Delta a}{a}$, ist parallel mit der symmetrischen Axe.

Inzwischen ist, meines Wissens, die absolute Ausdehnung des Gypses noch nicht bestimmt worden; folgende Beobachtungen dürften diese Lücke einigermaßen ausfüllen. Zwei Gypslamellen, jede von etwa $66^{\rm nm}$,8 Länge, wurden etwa $30^{\rm o}$ über die Temperatur des Zimmers erwärmt, und mittelst eines besonderen Instruments, das nach demselben Princip wie Jerichau's Thermomikrometer construirt war 1), die Verkürzung gemessen, welche die Lamellen erlitten, wenn die Temperatur um etwa $18^{\rm o}$ C., bis auf die Temperatur des Zimmers herabsank. Aus den bekannten Winkeln X und Z konnte man dann $\frac{\Delta C}{C}$ nach (α) berechnen.

Solchergestalt erhielt man, wenn Δt° den der Bestimmung von $\frac{\Delta R}{R}$ zum Grunde liegenden Temperatur-Unterschied bezeichnet, für die 100° C. entsprechende Ausdehnung folgende Werthe:

0 0	X	Δt^a	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{\Delta C}{C}$
No. 1	29.º 43'	17°,0	0,002322	0,001411
do. 2	31 43	17 ,5	0,002324	0,001348
do.	do.	17 ,0	0,002327	0,001351
do.	do.	24 ,5	0,002436	0,001401
				0,001401.

Substituirt man den erhaltenen Werth von $\frac{\Delta C}{C} = 0,001401$ in der Formel (β) so erhält man:

$$\frac{\Delta c}{c} = -0,000508 \qquad \frac{\Delta a}{a} = 0,003869$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 0,002384 \qquad \frac{\Delta V}{V} = 0,005745.$$

Der Gyps hat folglich, wie der Kalkspath, die Eigen-1) Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 139. schaft, sich in einer gewissen Richtung zusammenzuziehen 1); indess kann man diese Erscheinung nicht als eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass die Körper durch Wärme ausgedehnt werden, betrachten, denn sie beruht darauf, dass das Gleichgewicht der Molecule sich auf ein schiefwinkliches Axensystem bezieht, auf Conjugataxen, deren Neigung zugleich von der Temperatur abhängig ist.

V. Härte des Gypses.

Nach Frankenheim ist im Allgemeinen die Härte eines Krystalls am geringsten winkelrecht gegen seine Blätterdurchgänge. Wendet man diese Regel auf den Gyps an, so sollte die kleinste Härte längs der symmetrischen Axe oder winkelrecht gegen den leichten Blätterdurchgang, die mittlere winkelrecht gegen den faserigen, und die größte winkelrecht gegen den erdigen Blätterdurchgang stattfinden. Was die Härte im erstern Falle betrifft, so hat es damit seine Richtigkeit: aber es gilt nicht mehr für die Vertheilung der Härte in der symmetrischen Ebene. dieser Ebene fällt nämlich die größte und kleinste Härte, nach meinen Versuchen, sehr nahe zusammen mit den Axen der optischen Elasticität oder, wie ich sie lieber nennen will, den Polarisationsaxen, so dass die größte Härte sich parallel der Linie findet, welche den spitzen Winkel der optischen Axen halbirt. Diess Resultat halte ich für zuverlässig; es stimmt auch in so weit mit Frankenheim's Untersuchung, als derselbe zeigt, dass wenn die Obersläche eines Krystalls von zwei, einen spitzen Winkel mit einander bildenden Blätterdurchgängen durchschnitten wird, die grösste Härte innerhalb des spitzen Winkels zwischen bei-

¹⁾ Eine einfache Art, sich von der ungleichen Ausdehnung des Gypses nach verschiedenen Richtungen zu überzeugen, ist folgende. Erhitzt man eine Gypsscheibe bis zu dem Punkt, wo sie ihr Krystallwasser entläst, so zerfällt sie, in Folge von Spannungen, gewöhnlich nach den beiden Blätterdurchgängen, und dann kann man beobachten, wie der faserige Blätterdurchgang seine Richtung sehr nahe unverändert behalten, der erdige aber um mehre Grade verändert bat.

den Blätterdurchgängen und näher dem leichtesten Blätterdurchgang liegt.

Inzwischen ist Franz ') neulich zu einem andern Resultat gelangt. Er hat nämlich gefunden, dass die kleinste Härte beim Gyps mit einer Richtung zusammenfällt, die 14° mit dem erdigen Blätterdurchgang bildet und innerhalb des spitzen Winkels beider Blätterdurchgänge liegt. Diess Resultat widerspricht indess dem von ihm selbst aufgestellten Gesetz: »Die härteste Richtung im Krystall ist diejenige, welche den Spaltungsebenen parallel ist, « woraus mit Nothwendigkeit folgt, dass die größte und nicht die kleinste Härte innerhalb des spitzen Winkels der Blätterdurchgänge liegen mufs. Die mit vieler Sorgfalt angestellten Beobachtungen geben die Härte indess nicht direct, sondern hergeleitet aus der Voraussetzung, dass die Gewichte, welche erforderlich sind, um eine Stahlspitze in verschiedenen Richtungen auf einer Gypslamelle zu bewegen, proportional seyen der Härte in denselben Richtungen. Diese Voraussetzung scheint indess nicht ganz richtig zu seyn; zwar ist die Kraft, welche zur Bewegung der Stahlspitze erfordert wird, unter sonst gleichen Umständen, in demselben Maasse größer als die Spitze tiefer in die Lamelle eindringt; wenn aber in Folge einer Verminderung der Härte die Spitze tiefer einsinkt in die Lamelle, so muss auch, aus derselben Ursache, der Widerstand der von der Stahlspitze bei ihrer Bewegung verdrängten Theilchen geringer seyn. Die Gewichte können folglich nicht in einem einfachen Verhältniss zur Härte stehen; wahrscheinlich sind dieselben $= f(\frac{\text{Elasticität}}{\text{Dichtigkeii}})$.

VI. Verhalten des Gypses zur Elektricität und zum Magnetismus.

Nach Wiedemann²) ist das Leitungsvermögen des Gypses in der symmetrischen Ebene am größten in einer

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 80, S. 37.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 76, S. 404.

Richtung, welche 25° mit dem faserigen Blätterdurchgang macht, weshalb das kleinste 1°,13 mit dem erdigen Blätterdurchgang oder der Hauptaxe des Krystalls bildet. Diess Resultat, welches ich bewährt gefunden, ist auch, obwohl auf einem ganz anderen Wege, durch Senarmont's Untersuchung bestätigt worden¹). Der Letztere hat auch das 'Verhältnis zwischen dem grösten und dem kleinsten Leitvermögen auf der in Rede stehenden Durchgangssläche = 1,34 angegeben. Diese Untersuchungen gelten indess alle für die Fortpslanzung der Elektricität in einer selben Obersläche.

In Betreff der Wirkung des Magnetismus ist der Gyps nach Plücker²) ein positiver Krystall, so dass die Mittellinie der beiden optischen Axen sich zwischen den Polen eines Magnets axial stellt. Ich habe vergebens versucht, diese Beobachtung zu bestätigen, obgleich ich mich dazu des großen Elektromagnets nach Plücker's eigner Construction bediente, welcher zu der physikalischen Instrumenten-Sammlung der Universität zu Upsala gehört. Die von der Krystallform abhängige diamagnetische Kraft scheint also beim Gyps nur unbedeutend zu seyn. Nimmt man indess die Plücker'sche Beobachtung als richtig an, so folgt daraus, dass der Diamagnetismus des Gypses nicht von dem Leitungsvermögen der Oberfläche abhängen kann, weil sonst die diamagnetischen Axen mit denen für das Leitvermögen zusammenfallen müßten. Das von Plücker aufgestellte Gesetz für die optischen Axen: Anziehung bei den positiven, Abstofsung bei den negativen Krystallen, hat sich durch die von Knoblauch und Tyndall angestellten Untersuchungen nicht bewährt; statt dessen haben die Letzteren als Hauptregel aufgestellt, dass die magnetischen und diamagnetischen Kräfte eines Krystalls von dessen Blätterdurchgängen abhängen. Diese Ausicht bestätigt sich in so weit bei dem Gyps, als die Linie der größten Härte sich zwischen den Polen eines Magnets axial

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. T. XXVIII. p. 257.

²⁾ Ib. T. XXIX. p. 151.

stellt, wenn anders Plücker's Beobachtung richtig ist; aber daraus würde auch folgen, dass der Gyps magnetisch wäre, was andere Beobachtungen widerlegen. Wahrscheinlich ist es indess, dass der Diamagnetismus auf der Dichtigkeitsvertheilung des Aethers beruht; denn gleichwie die Schnelligkeit des Lichts auch von der directen Einwirkung der Molecule bestimmt wird, kann auch zwischen dieser letzteren und dem Diamagnetismus eine vollkommene Entsprechung nicht stattfinden.

VII.

Stellt man die im Vorhergehenden erhaltenen Resultate zusammen, so erhält man folgende Uebersicht von der Lage der verschiedenen Axensysteme in der symmetrischen Ebene wobei α die Neigung zwischen dem faserigen Blätterdurchgang und der Axe bezeichnet, welche innerhalb des spitzen Winkels zwischen beiden Blätterdurchgängen liegt.

Mittellinie der optischen Axen	
Kleinste Ausdehnung durch Wärme .	12
Grösste Härte, etwa	
Magnetische Anziehung, etwa	14
Größtes Leitungsvermögen für Wärme	50
Größte Elasticitätsaxe in akust. Hinsicht	53
Kleinstes Leitvermögen für Elektricität	62 .

Merkwürdig ist, dass alle diese Axen hinsichtlich ihrer Richtung in zwei Hauptklassen zerfallen, ohne dass eine Vermittlung zwischen ihnen stattfindet. Da indess die Molecular-Phänomene zuletzt auf einer Wechselwirkung zwischen dem Aether und den eignen Körpermoleculen beruhen, es aber einen wesentlichen Unterschied macht, ob man sich den Aether selbst oder die Körpermolecule als Substrat für die Wirksamkeit ihrer Kräfte denkt, so meine ich, dass gerade dieser Umstand eine Erklärung des angeführten Verhaltens liefere. Licht und strahlende Wärme gehören sonach dem Aether an; die akustischen und thermischen Erscheinungen dagegen den Körpermoleculen. Bemerkens-

werth ist jedoch, das das Wärme-Leitungsvermögen und die Ausdehnbarkeit, welche übrigens in einem Gegensatz zu stehen scheinen, in sofern die Ausdehnung in einer gewissen Richtung desto größer ist, je kleiner das Leitvermögen, und umgekehrt, dennoch kein gemeinsames Axensystem haben. Indes läst sich dieser Umstand leicht erklären dadurch, das die Ausdehnung alleinig von dem Gleichgewicht zwischen den anziehenden und abstoßenden Kräften, folglich von deren relativen Größen abhängt, während das Leitvermögen von der absoluten Größe dieser Kräfte und überdieß von dem Trägheitsmomente der Theilchen bedingt wird, wenn anders die thermometrische Wärme aus Molecular-Vibrationen besteht.

VIII. Feldspath.

In optischer Hinsicht ist dieser Krystall negativ. Der Winkel zwischen den optischen Axen beträgt nach Brewster 63°, nach Miller 58°,5, nach welchem er auch zunimmt mit der Temperatur¹). Die symmetrische Axe des Krystalls halbirt den angegebenen Winkel, und die Ebene der optischen Axen fällt, nach Miller, zusammen mit der schiefen Base des Prismas aus beiden Blätterdurchgängen. Diese Bestimmung kann nur annähernd richtig seyn, da die optischen Axen eigentlich in verschiedenen Ebenen liegen; auch fand ich an einem, vom Prof. Walmstedt erhaltenen Adularkrystall den Winkel zwischen der Mittel-Ebene der optischen Axen und der schiefen Endfläche = 4°,1 bei + 18° C. Endlich sind auch von Brewster die Werthe der beiden Brechungscoëfficienten zu 1,764 und 1,536 angegeben.

Die Axen des isothermen Ellipsoïds sind von Senarmont bestimmt; ihre relativen Werthe sind

1, 1,23, 1,25.

Die größte fällt mit der symmetrischen Axe des Kry-

1) Pogg. Ann, Bd. XXXVII. S. 366.

stalls zusammen, und die mittlere macht einen Winkel von 59° bis 60° mit der schiefen Base, also 4° (6°) mit der Länge des Prismas.

Um die Lage der akustischen Axen zu bestimmen, ließ ich aus einem vom Prof. A. Svanberg erhaltenen Feldspathkrystall eine kreisrunde Scheibe schleifen, parallel mit der symmetrischen Ebene, welche die zweite Spaltungsfläche des Krystalls bildet. Die beiden Hyperbelsysteme sind in Fig. 10 Taf. II getreu abgebildet; darin bedeutet ab die Länge des Prismas, cd die schiefe Base, ce' die optische Polarisationsaxe und es' die thermische Axe.

Wie die Figur zeigt, bildet das eine Hyperbelsystem sehr nahe zwei rechtwinkliche Linien, während das andere sich mehr zwei parallelen Linien nähert; man kann hieraus schließen, daß die akustische Hauptaxe der, der Länge des Prisma fast parallelen, imaginären Axe des letzteren Systems sehr nahe kommt, und daß demzufolge die erste Knotenlinie außerhalb des spitzen Winkels liegen muß, welcher von der Länge des Prismas und der schießen Base gebildet wird.

In der symmetrischen Ebene ist das Leitvermögen für Elektricität am größten winkelrecht gegen die Länge des Prismas; in der schießen Basis ist es dagegen am kleinsten parallel der symmetrischen Axe.

Hinsichtlich des Diamagnetismus ist der Feldspath, nach Plücker, ein negativer Krystall; die Ebene der optischen Axen muß sich also zwischen den Magnetpolen axial stellen.

Endlich muss auch in der symmetrischen Ebene die größte Härte nahe mit der schiesen Base zusammenfallen, dem einzigen Blätterdurchgang, welcher die symmetrische Ebene unter rechtem Winkel schneidet.

Man hat also folgende Uebersicht von der Lage der verschiedenen Axen in der symmetrischen Ebene, wobei α den von den Axen mit der schiefen Bæse gebildeten Winkel bedeutet.

					α.
Optische Polarisationsaxe					4°,2
Diamagnetische Axe .			•		4 ,1
Härte			. •		4 ,1?
Größtes Leitvermögen			•		60
Akustische Axe					63 +
Kleinstes elektrisches Leit	ve	rm	öge	en	63.

Vergleicht man diese Tabelle mit der vorhergehenden beim Gyps, so findet man wiederum dasselbe Verhältnis. Die verschiedenen Systeme bilden abermals zwei gesonderte Gruppen und sind auf gleiche Weise vertheilt, obgleich im Uebrigen mehre Ungleichheiten vorkommen. So ist das Wärme-Leitungsvermögen längs der symmetrischen Axe beim Feldspath am größten, beim Gyps am kleinsten, ferner ist bei einer Temperaturveränderung die Bewegung der optischen Axen einander entgegengesetzt; endlich liegen beim Gyps die thermischen und akustischen Axen näher derjenigen der beiden Polarisationsaxen in der symmetrischen Ebene, welche mit der größten Härte zusammenfällt, während beim Feldspath das Umgekehrte stattfindet, obgleich bei beiden die Elasticität des Aethers entweder größer oder kleiner als in der winkelrechten Bichtung seyn muss. Geht man nämlich von der Fresnel'schen Definition der Polarisationsebene aus, wornach die Aethertheilchen winkelrecht gegen diese schwingen, so gilt die letztere Annahme, die erstere dagegen, wenn man die Schwingungen in der Ebene selbst geschehen lässt. Diese, für die Theorie höchst interessante Frage hat indess bisher noch nicht auf experimentellem Wege beantwortet werden können 1).

IX.

Aus den eingeschränkten Daten dieser Abhandlung einen Schlus ziehen zu wollen auf die möglicherweise zwischen den optischen, thermischen, akustischen u. s. w. Erscheinungen, wäre sicher voreilig; allein einige Wahr-

Sie scheint es indels durch den neulichen Aufsatz von Haidinger S. 131 des vorigen Hefts.

P.

scheinlichkeiten anzuführen, kann ich mich doch nicht enthalten.

Das Wärme-Leitungsvermögen scheint sich am meisten nach der Krystallform zu richten. So findet sich beim Topas, Bournonit, Arragonit und schwefelsaurem Antimon (svafelsyradt antimon), welche Prismen mit rhombischer Basis bilden, das größere Leitungsvermögen längs der kleinen Diagonale, und denkt man sich die monoklinoëdrischen Krystalle als rechtwinkliche Prismen mit rhomboïdischer Basis, so fällt auch hier das größere Leitungsvermögen näher an die kleine Diagonale.

Die größte Härte und die kleinste Ausdehnung richten sich am meistens nach den Blätterdurchgängen, wenn solche im Krystall vorhanden sind; zu gewissem Grade bestimmen sie auch die Elasticität des Aethers.

Denkt man sich einen Strahl polarisirt in einer Ebene winkelrecht auf der größten oder kleinsten thermischen Axe, so scheint derselbe, wenn die Temperatur steigt, die kleinste oder größte Veränderung in seiner Schnelligkeit zu erleiden. So beim Gyps, Feldspath, Arragonit und Kalkspath.

X.

Endlich und als Hauptresultat dieser Untersuchung, glaube ich auf experimentellem Wege bewiesen zu haben, dass die gewöhnliche Annahme von drei rechtwinklichen Elasticitätsaxen in Krystallen für die monoklinoëdrischen Krystalle unrichtig ist, dass im Gegentheil nicht allein die Form dieser Krystalle, sondern auch ihre optischen, thermischen und akustischen Erscheinungen unwillkührlich auf das Daseyn schieswinklicher Elasticitätsaxen, Conjugataxen, hindeuten.

III. Studien über Thermometrie und verwandte Gegenstände von Plücker und Geissler.

(Mitgetheilt von Plücker.)

§. 1.

Ueber Thermometer, welche, in Beziehung auf die Ausdehnung des Glases, compensirt sind.

- 1. Der Gedanke liegt nah und ist auch nicht neu, eine Glaskugel oder einen Glascylinder theilweise mit Quecksilber zu füllen, um die Ausdehnung des Glases durch die viel stärkere Ausdehnung des Quecksilbers zu compensiren. Der nicht mit Quecksilber angefüllte Raum bleibt alsdann, wie auch die Temperatur sich ändern mag, constant, wobei nur vorausgesetzt werden muß, daß die Ausdehnungs-Coëfficienten für Glas sowohl, als für Quecksilber, für die Temperaturen, innerhalb welcher wir beobachten, dieselben bleiben.
- 2. Die Construction der compensirten Thermometer, welche, auf meine Veranlassung, Herr Geißler hierselbst angefertigt hat, ist indes in wesentlichen Punkten eine eigenthümliche.

Erstens. Zur Anfertigung seiner schönen Thermometer nimmt Hr. Geißler überhaupt nicht die gewöhnlichen Thermometerröhren mit dicker Wandung, sondern zieht zu diesem Zwecke selbst Haarröhrchen aus. Von diesen wählt er solche Stücke, die, in Folge einer sorgfältigen Calibrirung, vermittelst Quecksilber, sich in ihrer ganzen Länge als gleich weit erweisen, oder deren unvermeidliche kleine Ungleichheiten bei größerer Länge, nach bekannter Methode, durch die Theilmaschine sich corrigiren lassen. Diese schmelzt er an den das Quecksilber aufnehmenden Cylinder an. An denselben Cylinder wird eine weitere, das Haarröhrchen umschließende Glasröhre angeschmolzen, welche die Scale trägt. Diese ist von weißlichem, durchscheinenden Milchglase und auf ihr liegt das Haarröhrchen

unmittelbar auf. Das Ablesen des Standes des Quecksilbers in dem Haarröhrchen wird hierdurch sehr bequem, und, ohne besondere Vorsicht, genau.

3. Zweitens. Die Flüssigkeit, welche in den constanten Raum über das zur Compensation dienende Quecksilber gebracht wird und deren wahre Ausdehnung unmittelbar abgelesen werden soll, steigt nicht selbst in die Capillarröhre, sondern drückt, da diese Röhre mit ihrem untern Ende (e) bis nahe auf den Grund in das Quecksilber hineintaucht, nur auf dieses, so dass dasselbe, wenn die Flüssigkeit, in Folge der zunehmenden Temperatur, sich ausdehnt, in der Capillarröhre ansteigt. Man überzeugt sich bald von dem Vorzuge dieser, von Hrn. Geissler herrührenden, Einrichtung, nach welcher, statt des Standes einer leicht verdunstenden und die Röhre benetzenden Flüssigkeit, der Stand des Quecksilbers beobachtet wird.

Um zu verhindern, dass das zur Compensation dienende Quecksilber in dem Cylinder herumgeworfen werde und die Flüssigkeit oberhalb desselben in das Haarröhrchen dringe, befindet sich dasselbe in einem besondern Cylinder, der innerhalb des bereits erwähnten angebracht ist und bloss an seinem obern Theile mit diesem durch eine feine Oeffnung (s) in Verbindung steht. Ein Blick auf Fig. 11 Taf. II. macht die ganze Einrichtung sogleich klar.

4. Drittens. Bei der in Rede stehenden Compensation wird nur die Ausdehnung des Quecksilbers als bekannt vorausgesetzt. Die Ausdehnung des Gefäses, welche von einer Glassorte zur andern und, in geringerem Maasse, von einer Form des Gefäses zur andern sich ändert, wird nicht, ein für alle Mal, aus der linearen Ausdehnung der angewandten Glassorte abgeleitet, sondern für jedes besondere Instrument auf directem Wege bestimmt. Nachdem zu diesem Ende zuvor schon bei der Calibrirung der Capillarröhre das Gewicht des Quecksilbers, welches eine an einer willkührlichen gläsernen Scale gemessene Länge dieser Röhre, bei einer bestimmten Temperatur, füllte, ge-

wogen worden ist, wird nun erstlich die Quecksilbermenge bestimmt, die bei 0° den ganzen Apparat und die Capillarröhre bis zu einem bezeichneten Punkte ihres untern Endes füllt und dann ferner die Menge desjenigen Quecksilbers, das über diesen Punkt steigt, wenn der Apparat in eine während längerer Zeit constante Temperatur gebracht wird. Es bedient sich bei diesen Abwägungen Hr. Geifsler eine seiner Glaswaagen, die noch für 0 geben.

Nennen wir das Gewicht der ganzen Quecksilbersäule G, das Gewicht des über den bezeichneten Punkt ansteigenden g, und die entsprechende Temperatur t^0 , den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers für einen Centesimalgrad q, und endlich das Gewicht des zur Compensation nothwendigen Quecksilbers x, so ergiebt sich unmittelbar

$$(G-x)tq=g$$

und hieraus

$$x = G - \frac{g}{tq}$$
.

Nebenbei erhalten wir, wenn die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in dem Glascylinder durch p und die cubische Ausdehnung des innern Raumes dieses Cylinders durch r bezeichnet wird,

$$p = \frac{g}{tG},$$

$$r = q - p.$$

5. Um g zu bestimmen, wurde der Cylinder des Apparates in Wasser getaucht, welches in fortwährender Bewegung erhalten wurde und dessen Temperatur, an einem feinen Normalthermometer gemessen, längere Zeit constant blieb und eine solche war, die das Quecksilber bis nahe an das Ende der Capillarröhre trieb. Das Steigen des Quecksilbers wurde in Theilen der willkührlichen Scale zugleich mit der Temperatur t^o beobachtet und daraus der Werth von g abgeleitet. Bei dieser Ableitung war auf die Temperatur keine Rücksicht zu nehmen, wenn die Capillarröhre und das in derselben befindliche Quecksilber nahe

nahe dieselbe Temperatur als bei der vorhergegangenen Calibrirung hatten.

Neben dieser Bestimmungsweise wurde bei den späteren Apparaten eine andere ausschließlich oder gleichzeitig angewendet, welche, namentlich bei sehr empfindlichen Apparaten, welche nur wenig Grade umfassen, mehr Sicherheit giebt. Nachdem auf dem Haarröhrchen der feste Punkt bezeichnet, wurde der Cylinder in die constante Siedhitze des Wassers gebracht, und das Quecksilber, welches auslief, gewogen und so, nach naheliegenden unbedeutenden Correctionen, der Werth von g für t=100 gefunden.

Nachdem der, einer bestimmten Temperatur to entsprechende, Werth von g gefunden worden war, wurde das Quecksilber wieder herausgetrieben und-diejenige Menge desselben (x), welche zur Compensation dient, abgewogen, in den innern Cylinder durch die Capillarröhre hineingebracht und diese dann zugeschmolzen. Dann wurde eine kurze Röhre (m), welche seitwärts an den äußern Cylinder angeschmolzen und in ein langes Haarröhrchen ausgezogen worden war, geöffnet und der constante vom Quecksilber übrig gelassene Raum mit derjenigen Flüssigkeit, deren wahre Ausdehnung beobachtet werden sollte, gefüllt. War diese Flüssigkeit zum Beispiel Wasser, so wurde dasselbe längere Zeit in dem Apparate gekocht, dann der Apparat, während fortdauernd das zur Füllung dienende Haarröhrchen in Wasser eintauchte, in schmelzenden Schnee gebracht. Wenn die Quecksilbersäule alsdann den bezeichneten Stand hatte, wurde das Haarröhrchen in (m) abgeschmolzen.

6. Schließlich wurde die wilkührliche Scale durch eine andere ersetzt, deren Nullpunkt der bezeichnete Punkt war und deren Theile $_{\tau \sigma \sigma^{\dagger} \sigma \sigma \sigma}$ des compensirten Volumens (V-x) betrugen. In analoger Weise wie Réaumur seine Thermometergrade dadurch bestimmte, daß sie der scheinbaren Ausdehnung von $_{\tau \sigma^{\dagger} \sigma \sigma}$ des in der Glaskugel eingeschlossenen Alkohols entsprachen, so entsprechen die

Digitized by Google

Theile unserer Scale der wahren Ausdehnung von 100000 der den compensirten Raum einnehmenden Flüssigkeit. Füllen wir insbesondere den Apparat ganz mit Quecksilber, so beträgt hiernach ein gewöhnlicher Centesimalgrad etwas mehr als 18 unserer Theile.

§. 2.

· Ueber die Ausdehnung des Wassers in der Nähe seiner größten Dichtigkeit.

7. Die im vorigen Paragraphen beschriebenen, in Beziehung auf die Ausdehnung des Glases compensirten Thermometer geben unmittelbar die Ausdehnung der in den constanten Raum oberhalb des Ouecksilbers gebrachten Flüssigkeit. Die beiden ersten dieser Apparate wurden mit ausgekochten destillirtem Wasser gefüllt und gaben, innerhalb weiterer Temperaturgränzen, die Ausdehnung des Wassers durch blosses Ablesen bis auf Tuounun übereinstimmend. Um diese Uebereinstimmung, wie befriedigend sie auch war, noch größer zu machen, traten uns anfänglich praktische Schwierigkeiten entgegen. Diese wurden aber beseitigt, und so entstanden zwei neue, etwas modificirte Apparate, an welchen jeder Scalentheil eine Ausdehnung von Toutour des Volumens bei 0° unmittelbar angab und so groß war, dass noch Zehntel desselben bequem geschätzt werden konnten. Indem diese Apparate die Ausdehnung des Wassers von - 4° bis + 12°, den Gränztemperaturen, die beobachtet werden können, bis auf Tooboog übereinstimmend anzeigen, legen sie von der Genauigkeit, mit welcher Hr. Geissler seine Bestimmungen ausgeführt hat, das beste Zeugniss ab. Ich meinerseits fand darin die Aufforderung, die Ausdehnung des Wassers nochmals zu bestimmen: eine Arbeit, die ich, bei dem besonderen Interesse, das die Ausdehnung des Wassers, namentlich in der Nähe seiner größten Dichtigkeit, bietet, auch nach den bereits vorliegenden sorgfältigen Arbeiten über denselben Gegenstand, nicht für werthlos halte.

8. Die bezeichneten Schwierigkeiten bestanden erstens in der Capillarwirkung zu enger Röhren, zweitens in der Langsamkeit und Ungleichmäßigkeit, mit welcher das Wasser, namentlich in der Nähe seiner größten Dichtigkeit, die Temperatur seiner Umgebung annimmt, und drittens in der verschiedenen Compression, welche die steigende Quecksilbersäule auf die eingeschlossenen Flüssigkeiten und durch diese auf die innere Wandung des Glasgefäßes ausübt.

Was den ersten Punkt, die Capillarität betrifft, so stellte sich heraus, dass die angewandten Röhren nicht viel feiner genommen werden durften. Eine Capillarröhre. welche Milliontel abzulesen gestattete, während der constante mit Wasser angefüllte Raum nicht größer war, als dass er nicht ganz 10er Quecksilber fasste, gab einen merklich verschiedenen Stand der Quecksilbersäule, je nachdem diese gestiegen oder gesunken war und dieser ließ sich auch nicht durch Erschütterung der Röhre auf einen festen Stand bringen. Eine größere Genauigkeit konnte daher nur durch größere Dimensionen des Behälters erreicht werden. Hierbei erschien es aber, mit Rücksicht auf die zweite Schwierigkeit, nothwendig, ein Thermometer in den Behälter selbst hineinzubringen, welches die Temperatur des sich ausdehnenden Wassers direct anzeigte. In dem zuletzt angefertigten Apparate (A) Fig. 12 Taf. II.) befindet sich das Thermometer (a), dessen Behälter die Form eines langen dünnen Cylinders hat, innerhalb eines zweiten, oben offenen, Cylinders (γ), umgeben von dem zur Compensation dienenden Quecksilber. Dieser zweite Cvlinder wird seinerseits ganz von dem Wasser, dessen Ausdehnung beobachtet werden soll, umgeben und ist, damit das in demselben befindliche Quecksilber nicht umher geworfen werde, mit einer gläsernen, cylinderförmigen Kappe U bedeckt, welche mit dem obern Halse des äußern Cylinders W zusammengeschmolzen ist.

Auf diese Weise wird eine gleichmässigere Erwärmung dieses Wassers durch die bessere Leitungsfähigkeit des Quecksilbers erreicht und die Temperatur sicherer bestimmt,

Digitized by Google

als wenn, wie bei dem Apparate (B) Fig. 13 Taf. II., das Thermometer (b) bis zu einer bestimmten Tiefe in das Wasser hineinreicht und das Quecksilber den untern Raum des Behälters einnimmt.

Drittens ist es von Vorne herein klar, dass das Ansteigen der Quecksilbersäule eine Zusammendrückung des Wassers und des Ouecksilbers in dem Glasbehälter, so wie eine Ausdehnung dieses letztern hervorbringen muss und dass, in Folge dieser übereinstimmenden Wirkung, bei höherm Stande der Quecksilbersäule die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme zu niedrig abgelesen wird. Der hauptsächlichste Theil dieser Wirkung kommt auf die Zusammendrückbarkeit des Wassers, und diesen können wir, in der Voraussetzung, dass die Capillarität den Druck der Quecksilbersäule bei jedem Stande derselben in constanter Weise modificire, direct bestimmen. nämlich für einen Atmosphärendruck die Zusammendrückbarkeit des Wassers gleich 0,000048 des Volumens bei 0°. so erhalten wir für jedes Ansteigen unserer Säule um 100mm eine Verminderung des Volumens von 6,52 unserer Scalentheile, was für die ganze Länge unserer Scalen, die Correction bis auf 20 Theile (20 Milliontel des Volumens bei 0°) bringen würde.

Hierbei wird von demjenigen Stande des Wassers, wie er bei 0° und verticalem Stande stattfindet, als dem ursprünglichen ausgegangen 1).

Die vorstehende theoretische Bestimmung verlangt eine experimentale Bestätigung. Wir haben diese einstweilen dadurch beseitigt, dass wir an unsern Apparaten die Röhre, in welcher das Quecksilber ansteigt, umgebogen haben und immer in horizontaler Lage beobachten.

- 10. Unbeachtet darf hiernach auch die Veränderung des Druckes auf das freie Ende der Quecksilbersäule nicht bleiben. Bei der horizontalen Lage derselben wäre es nicht rathsam diesen Druck durch Luftleermachen der Röhre ganz fortzuschaffen; denn alsdann wäre die Cohäsion des Quecksilbers die einzige Kraft, welche den Faden desselben zurückführte. Wir könnten die Röhren oben offen lassen, dann bestände die Veränderung bloss in den Schwankungen des Barometerstandes. Statt dessen ist an unsern Apparaten ein größerer Behälter (u) angeschmolzen, groß genug, damit das Vorrücken der Quecksilbersäule keine merkliche Compression der eingeschlossenen Luft hervorbringe. Diese Luft ist verdünnt, damit die steigende Temperatur den absoluten Druck derselben weniger vermehre. Eine desfallsige Correction ist für die später mitzutheilenden Beobachtungen nicht erforderlich.
- 11. Nur über die Bestimmung des Apparates A füge ich einige ausführlichere Bemerkungen bei. Nachdem der Apparat so weit vollendet war, dass nur noch in d das calibrirte Haarröhrchen augesetzt, und dieses mit einer anzuschmelzenden weitern Glasröhre umgeben, und mit einer Scale versehen zu werden brauchte, wurde der ganze innere Raum mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht. Dann
 - 1) VVenn, bei verschiedenen Apparaten, die Haarröhrehen, in welchen das Quecksither in Folge der Ausdehnung des VVassers ansteigt, gleich weit sind, so müssen dieselben, welches auch ihr constanter Rauminhalt seyn möge, in verticaler Lage (so wie in horizontaler) übereinstimmend gehen. Dann ist nämlich $\frac{k-h}{k}$ für alle Apparate gleich und also die Correction dieselbe.

wurde die feine Oeffnung (m) zugeschmolzen und der Apparat in Schnee gestellt, während das in den unteren Theil des Cylinders mündende Haarröhrchen cd mit seinem obern Ende d so lange in Quecksilber eintauchte, bis der Apparat die Temperatur vollständig angenommen hatte. In siedendes Wasser gebracht, lief dann aus d eine gewisse Quecksilbermenge aus, deren Gewicht (g) bestimmt wurde. Der Apparat wurde hierauf nochmals in Schnee gebracht, wieder vollständig bei 0° gefüllt und die vorige Operation wiederholt. Es ergab sich hierbei

 $g = 4^{gr}, 1087$ = 4,1092 Mittel = 4,1090.

Die Temperatur, bei welcher das Wasser siedete, wurde durch ein Barothermometer, dessen Grade in 200 Theile getheilt waren, zu

990,92

bestimmt. Auf t=100 reducirt, ergiebt sich hiernach $g=4^{gr},1123$.

Das Quecksilber wurde hierauf vollständig wieder aus dem Apparate hinausgetrieben und das Gewicht G derjenigen Quecksilbermenge, welche denselben bei 0° füllte, bestimmt. Es fand sich

 $G = 268^{sr}, 4853.$

(Die Wägung war einigermaßen und für unsere Zwecke vollständig durch eine frühere controlirt, indem eine bestimmte Menge Quecksilber ursprünglich gewogen und wieder gewogen wurde, nachdem aus ihr der Apparat gefüllt worden war. Aber bei der Füllung gingen einige Tropfen Quecksilber verloren, die zu 0⁵⁷,2 geschätzt wurden. Das Gewicht derselben ist aber von dem gefundenen Werthe

 $G = 268^{gr},705$

abzuziehen.)

Für den Ausdehnungs-Coëfficienten des Quecksilbers wurde, nach Regnault, angenommen

q = 0.00018153

und hiernach gab die Rechnung für den constanten Raum

(G-x) und für das zur Compensation erforderliche Quecksilber x:

$$G-x=\frac{g}{100 \cdot q}=226^{gr},536$$

 $x=41^{gr},949.$

Der Inhalt des in d anzublasenden Haarröhrchens, das sich, in Gemäßheit der Calibrirung, als überall gleich weit erwiesen hatte, wurde ebenfalls zweimal bestimmt. Es wogen, an einer willkührlichen Scale gemessen,

1156 Theile Quecksilber 0^{sr},1122 808 » 0 .07838.

Dieses giebt auf jeden Theil

0,0009706 0,00097005 Mittel 0,0009703.

Ogr,00226536

Quecksilber, und somit ist das Verhältniss der Theile dieser und der willkührlichen Scale

$$\lambda = \frac{226536}{9703} = 23,553.$$

Da endlich 100^{mm} gleich 342 Theile der willkührlichen Scale sind, so ist hiernach jeder Theil der Scale unseres Apparates gleich

6^{mm},89.

12. Die oben bestimmte zur Compensation erforderliche Quecksilbermenge (x) wurde durch die Oeffnung bei d in den zu ihrer Aufnahme bestimmten Cylinder γ hineingebracht, das calibrirte Haarröhrchen dz, so wie die dasselbe umgebende weitere Röhre angeschmolzen und, nachdem beide Röhren zusammen umgebogen, in letztere die willkührliche Scale hineingesteckt. Dann wurde durch den kleinen Ansatz m, der wieder zu einem feinen Haarröhrchen ausgezogen wurde, der Apparat mit Wasser gefüllt, dieses Wasser längere Zeit hindurch gekocht und endlich,

bei gehöriger Wiedererkaltung, die Spitze aus dem Wasser herausgezogen und zugeschmolzen. Der Apparat mußte so oft von Neuem geöffnet und, nach Hineinlassung oder Herauslassung von Wasser, vermittelst schicklicher Aenderung der Temperatur, wieder zugeschmolzen werden, bis, nach Erkaltung auf 0° , das Quecksilber etwa bei 0 stand. Dann war der Nullpunkt der Scale, welche die willkührliche schließlich ersetzte, und somit die Scale selbst vollkommen bestimmt. Sie erstreckte sich von -15 bis +40. Das Thermometer a ist in $\frac{1}{3\cdot 0}$ Grade getheilt und läßt Hundertel-Grade mit Sicherheit ablesen. Es geht von -4.5° bis $+14^{\circ}$.

13. Die Bestimmung des Apparates B ergab bei gleicher Bezeichnung:

$$g = 5^{s}, 1589$$

 $G = 336, 123$
 $G - x = 284, 190$
 $x = 51, 933$

und

$$\lambda = 22$$
 ,157.

14. Bei den Beobachtungen, die mit den Apparaten A und B angestellt wurden, kam es hauptsächlich auf eine genaue Temperatur-Bestimmung an. Zu diesem Ende wurde eine Bütte 440mm weit und 300mm tief mit Wasser angefüllt und dieses durch eine schickliche Vorrichtung in fortwährender Bewegung erhalten, wodurch namentlich eine Mischung der verschiedenen horizontalen Schichten erreicht wurde. Außer den beiden genannten Apparaten, die auf einem Brettchen sich so befestigen ließen, daß die Scale immer genau dieselbe horizontale Lage annahm, tauchten noch zwei Thermometer in das Wasser ein. Diese beiden Thermometer, von welchen das eine in 0°,01, das zweite in 0°,04 Grade getheilt war, gingen unter einander und mit dem Thermometer a des Apparates A, bis auf 0°,01 genau, überein.

Es war leicht, wenn die Temperatur der Umgebung nicht zu sehr von der Temperatur des Wassers abwich,

diese eine Viertel-Stunde lang und länger constant zu erhalten. Die Beobachtungen wurden gemacht, wenn diese Constanz erreicht war, und dann erst, wenn das Thermometer a anzeigte, dass auch das Wasser innerhalb des Apparates A dieselbe Temperatur angenommen hatte. Durchgehends war die Uebereinstimmung des innern und der beiden äussern Thermometer eine vollständige. betrug der Unterschied mehr als 0°,01; war ein solcher vorhanden, so wurde die Temperatur, die das erstgenannte Thermometer (a) anzeigte, als die richtige genommen. Leider war das Thermometer (b) des Apparates B unbrauchbar geworden und konnte nicht, ohne den ganzen Apparat von Neuem zu bestimmen, wieder in Stand gesetzt werden. Es waren aber die beiden Apparate A und B dicht neben einander gleichmässig ins Wasser eingesenkt, und wenn auch der Apparat B in der Annahme der Temperatur etwas zurückblieb, so konnte dieses durchgehends doch nur eine verschwindende Größe seyn.

15. Es versteht sich von selbst, dass auf die Verrückung des Nullpunktes bei allen Apparaten fortwährend Rücksicht genommen worden ist. Sie blieben so viel als möglich während der ganzen Zeit, dass die Versuche dauerten, in Wasser eingetaucht und es wurde vermieden, diesem plötzlich eine andere Temperatur zu geben. Es stellte sich hierbei auffallender Weise heraus, dass der Nullpunkt des Thermometers a, seit der Anfertigung des Apparates bis mehrere Monate nachher auch nicht um 0°.01 hinaufrückte. Dagegen veränderte sich das Glas des äußern Cylinders des Apparates A, wie gewöhnlich, wodurch der Nullpunkt der horizontalen Scale fortwährend stieg. Dieses Steigen des Nullpunktes erwies sich — der Apparat war seit zwei bis drei Wochen geblasen und gefüllt - während der Versuchswoche als ziemlich regelmäßig, und betrug täglich 0,5 Theile unserer Scale, das heisst, wenn der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt gewesen wäre, 353 Centesimalgrad.

16. In jeder der sieben angestellten Beobachtungs-

reihen waren die Temperaturgränzen, innerhalb welcher beobachtet wurde, wenig von einander entfernt. Die stufenweise Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur des Wassers in der Bütte bewirkten wir dadurch, das größere Mengen desselben durch nur um wenig wärmeres oder um wenig kälteres Wasser ersetzt wurden. Das Wetter zur Zeit der Beobachtungen gestattete die Temperatur der Umgebung passend zu wählen. Ich habe die Versuchsreihen nach der, zum Theil durch die Umstände bestimmten Aufeinanderfolge, in der sie angestellt wurden, bezeichnet; ich theile sie in dem Nachstehenden, ohne irgend eine Correction als die durch die Verrückung der Nullpunkte gebotene, nach den Temperaturen geordnet, mit.

Beobachtungs-Reihe IV.

Die Bütte mit Wasser wurde für die tiefern Temperaturen durch eine 250mm weite und 300mm tiefe mit Alkohol angefüllte Glasglocke ersetzt, und der Alkohol in derselben in fortwährender Bewegung gehalten. Anfänglich wurde die Glocke mit den beiden Apparaten A und B und einem Thermometer ins Freie gestellt. Der Alkohol nahm eine immer tiefere Temperatur an, die zuletzt sehr langsam sank und ein Minimum erreichte, das sich längere Zeit er-Hier wurden die ersten Beobachtungen gemacht; Vorher aber, bei etwa - 3°,60 gefror ein Theil des Wassers in dem Apparate B, wobei das Quecksilber mit großer Gewalt in den Behälter drang, welcher der Capillarröhre angeschmolzen war. Der Apparat B wurde herausgenommen und erst später, nachdem die Temperatur gestiegen war, wieder eingesetzt. Aus dem Freien wurde die Glocke mit den Apparaten in eine ungeheizte Stube mit offenen Fenstern gebracht, deren Temperatur durch allmäliges Schließen der letztern stieg. Der kalte Alkohol wurde bei den spätern Bestimmungen theilweise durch Alkohol von 0° ersetzt und auf diesem Wege ergaben sich auf längere Zeit constante Temperaturen. Nach längern Intervallen wurde einige Mal bei nahe liegenden Temperaturen beobachtet, und dann das Mittel genommen.

	Ι.		1
Therm.	Apparat	Apparat	Bemerkungen.
a.	A .	В.	4
— 3°,87	+386,5		1
3 ,82	379,5		Acussere Temperatur
3 ,76	372,5		- 4° bis - 3°,9.
3 .74	368,5	,	,
3 ,72	364,5	. (Die Beobachtungen wurden in
3 ,70	362,5	1	umgekehrter Ordnung gemacht.
3 ,68	359,5		}
3 ,64	354,5	•	/
Mittel	960 5		1
-3,74	368,5		A 6 m
— 3°,02	+274,5		Acusere Temp. -3° bis -2° ,7.
2 ,84	252,5	. 044	D 4 D 1 1' T
2,77 Mittel	246,5	+-244	Der Apparat B hatte die Tem-
— 2 ,88	254,3	1	peratur noch nicht ganz angenom- men.
		101	
- 2°,28	+191,5 190	+191 190	Aculsere Temp. — 2°,3.
2 ,26 Mittel	130	150)
— 2 ,27	190,7	190,5*	Hier ist ein offenbarer Ablesungs-
- 2 ,21	100,1	1 100,0	fehler von 10 Theilen corrigirt.
- 1°.95	+158	+158	l lone von 20 1 notice corrigiti
-1,36	+103,5	+104	
1 ,34	102	102	
Mittel aus de		ten Bestimmur	ogen.
—1 ,35	102,7	103	
— 0°,93	+ 64,5	+ 66	Aculsere Temp. — 0°,46.
- 0 ,87	63,5	64	_
Mittel			
0 ,90	64	65	<u> </u>
- 0°,48	+ 33,5	+ 34,5	Acussere Temp 0°,06.
		Beobachtungsr	eihe VII.
0°	1 0	0	l
+0°,55	- 33	_ 32,5	Alle folgenden Bestimmungen
1,00	55,5	54,4	in der großen VVasserbütte.
1 ,54	76,7	76,5	In del grosses viascibutte.
2,00	91,8	91,5	
2,60	105	105,5	
3 ,00	111,5	111,5	
•	,	•	•
		Beobachtungs	reihe I.
+-2°,60	_ 104,5	104,5	Die Beobachtungen dieser Reihe
2,79	107,8	108,6	wurden in umgekehrter Ordnung
2,99	110,5	110,8	angestellt.
3 ,195	112,6	113,1	·
3 ,40	113,7	114,6	•
3 ,60	114,1	115,6	
3 ,80	114,3	115,5	
4 ,00	114,3	115,5	

Therm. a.	Apparat A.	Apparat B.	Bemerkungen.	
		Beobachtungs	preihe II.	
+4°,00 4,20 4,40 4,60 4,80 5,02 5,21 5,41	- 114,2 113,6 111,8 109,5 106,5 103,2 99,3 94	-114,0 113,8 111,6 109,5 107,0 103,0 99,6 94,5		
	÷	Beobachtungs	reihe VI.	
+5°,02 5 ,52 6 ,02 6 ,52 7 ,02	— 103,2 91,5 78,5 57,5 35,9	-103,6 92,7 77,5 58,0 35,8	Die Beobachtungen dieser Reihe wurden in umgekehrter Ordnung gemacht.	
		Beobachtungsr	eiche III.	
+7°,00 7°,21 7°,40 7°,50 7°,81 8°,015 8°,22 8°,41	- 36 - 25,1 - 15 - 5 + 7 + 19 + 33 + 46	- 36,9 - 25,5 - 15,7 - 4,8 + 7,1 + 18,7 + 32,2 + 45,2		
Beobachtungsreihe V.				
+8°,42 9 ,02 9 ,52 10 ,02 10 ,52 11 ,02 11 ,52 11 ,90	+ 46,5 88,5 128,7 171,5 217,5 268,2 320,3 366,5	+ 46,5 88 129 171,3 217,5 266,2 -	Die Röhre des Apparates B hörte auf calibrirt zu seyn.	

17. Nach längerer Zeit wurden nachträglich noch zwei Bestimmungen wiederholt. Die erste betraf die Temperatur Δ° , bei welcher das Wasser wieder genau dieselbe Dichtigkeit annimmt, die es bei 0° hat. Nach der Beobachtungsreihe III liegt der Werth von Δ zwischen 7,60 und 7,81 und wir finden, wenn wir interpoliren, übereinstimmend für beide Apparate A und B,

 $\Delta = 7.69$.

Die neuen mit dem Apparate A angestellten Beobachtungen ergaben

Thermometer a.	Apparat A .
+ 7°,94	+ 15
7 ,72	+ 3,5
7 ,50	- 7

wobei die unmittelbar darauf gemachte Correction des Nullpunkts aufgenommen ist. Interpoliren wir, so kommt $\Delta = 7.65$.

18. Die zweite Bestimmung betraf die größte Dichtigkeit. Es ergab sich

Thermometer a.	Apparat A.	Apparat B.
3°,70 3 ,83 3 ,96	116 116 116	115

Diese Bestimmung wurde in etwas modificirter Weise gemacht. Wenn man nämlich die Glasröhre mit der Scale des Apparates A in dem einen oder andern Sinne um etwa 30° neigt, so kommt die Quecksilbersäule nicht mehr auf den frühern Stand zurück, selbst nicht nach wiederholten Erschütterungen des Apparates. Die unmittelbare Beobachtung gab die folgenden doppelten Ablesungen

Aus diesen ist das Mittel genommen worden, welches nach der unmittelbar vorher in gleicher Weise bestimmten Correction des Nullpunktes, die — 13,5 betrug, das vorstehende Resultat gab. Der Apparat B hatte während der ganzen Zeit der Beobachtung seine feste Lage behalten.

Das Mittel aus den beiden frühern und den beiden vorstehenden Bestimmungen

— 114,3 — 115,5 — 116 — 115 giebt der größten Dichtigkeit entsprechend: — 115,5.

- 19. Die kleinen Abweichungen liegen hauptsächlich in der Art, wie die Bestimmungen gemacht wurden. Diese muß vor Allem eine gleichmäßige seyn. Störend ist ebenfalls die fortwährende Veränderung des Nullpunktes der Scale. Wenn diese nach Jahr und Tag unmerklich geworden seyn wird, ist eine Wiederholung der Versuche, namentlich in der Nähe der größten Dichtigkeit, gewiß erwünscht. Der Vortheil der von uns angewandten Bestimmungsweise liegt hauptsächlich auch darin, daß die Apparate bleiben, die gemachten Beobachtungen in jedem Augenblicke bestätigt und die Fehler durch Vervielfältigung der Beobachtungen so gut wie ganz eliminirt werden können.
- Die Temperatur der größten Dichtigkeit ist eine 20. Constante, die aus der Discussion aller Beobachtungen in ihrer Nähe durch Rechnung abgeleitet werden muss; sie kann mit einiger Genauigkeit direct nicht beobachtet werden. Sie scheint nahe bei 3°,80 zu liegen; für practische Zwecke ist hier ein weiterer Spielraum gegeben, unbeschadet der Genauigkeit kann sie auch bei 4º angenommen werden. Um uns hiervon zu überzeugen, können wir, in der Nähe des Punktes der größten Dichtigkeit, diejenige Curve, welche die Ausdehnung des Wassers als Function der Temperatur darstellt, annäherungsweise als eine Parabel betrachten, die sich, von jenem Punkte aus, symmetrisch nach beiden Seiten hin erstreckt, und wir können diese Parabel durch diejenigen beiden Punkte, in welchen die Ausdehnung Null ist, vollständig bestimmen. wir Milliontel des Volumens und Hundertel-Grade als Einheiten, so ergiebt sich hiernach für die Gleichung dieser Curve:

$$y^2 = \frac{(383,5)^2}{115,5}$$
. $x = 1274x$

hieraus berechnet sich, für eine Zunahme oder Abnahme der Temperatur der größten Dichtigkeit von 0°,1, eine Aenderung des Volumens von noch nicht 0,1, und für eine Temperaturänderung von 0°,35 nach jeder der beiden Seiten hin beträgt diese Aenderung noch keine ganze Einheit. 21. Die vorstehenden Beobachtungen verlangen eine Correction, die darin begründet ist, dass der, in Beziehung auf Ausdehnung durch die Wärme, compensirte Raum dann nicht mehr vollständig compensirt bleibt, wenn in Folge dieser Ausdehnung ein Theil des Quecksilbers aus dem innern Behälter herausgetrieben wird. Bezeichnen wir wie bisher, das Volumen des Wassers bei 0° durch 1000000, so giebt unsere Scale durch unmittelbare Ablesung für jede Temperatur t° die Volumentheile e, um welche der compensirte Raum sich verändert hat. Der beobachtete Stand e erleidet folglich die Correction de = eqt und wird

$$e(1+qt)$$
.

Wir erhalten hiernach

Temperatur t.	Ausdehnung e.	Correction de
— 3°,87	-+ 386,5	0,28
0°	0	oʻ
+ 40	— 115,5	0,08
+ Δ°	0	0
+ 4° + Δ° + 11°,90	-+- 366,5	-+- 0,78

Die fragliche Correction ist also, innerhalb der Gränzen unserer Beobachtungen, fast zu vernachlässigen.

22. Wenn wir die Menge des Quecksilbers in unsern Apparaten, wie bisher, durch x bezeichnen, so giebt, auch wenn diese eine ganz beliebige, nicht die gerade zur Compensation erforderliche ist, der beobachtete Stand, für eine bestimmte Temperatur t, die Summe der Ausdehnungen des Quecksilbers x und des Wassers (G-x), vermindert um die Ausdehnung des innern Raumes G. Es ist, indem wir die frühere Bezeichnung beibehalten und überdieß die Ausdehnung des Wassers von 0° bis t° durch W, bezeichnen:

$$xtq+(G-x)W_t-Gtr=e$$
 (1.)

In dieser Gleichung können wir die Volumina x, (G-x) G und e durch Quecksilbergewichte ausdrücken, oder auch durch eine beliebige Einheit. Wenn wir für diese letztern insbesondere $\frac{G-x}{1000000}$ nehmen, so wird e in Theilen unserer

Scalen unmittelbar abgelesen. Wir wollen die zur Compensation erforderliche Quecksilbermenge durch z' unterscheiden, und

$$x'-x=dx$$

setzen, indem wir den Unterschied klein annehmen.

Dann ergiebt sich, wenn der entsprechende Stand durch e' bezeichnet wird

$$t(x'q - Gr) = 0$$

$$(G - x') W_t = e'.$$

Die Gleichung (1) geht hiernach in folgende über:

$$e' = e + (tq - W_i) dx$$

und giebt

$$de = (tq - W_i) dx \quad (2)$$

für die Correction des beobachteten Standes e, der einem Fehler dx in der Bestimmung der zur Compensation dienenden Quecksilbermenge entspricht. Diese Gleichung ergiebt sich unmittelbar, wenn wir die Gleichung (1) differentiiren und dabei e als Function von x betrachten.

23. Der Fehler, welchen wir in der Abwägung von x begehen, kann hier ganz vernachlässigt werden. Die Berechnung des Werthes von x beruht aber auf der Gleichung:

$$G - x = \frac{g}{t} \cdot \frac{1}{g} \qquad (3)$$

und hängt von Constanten ab, deren Bestimmung Fehler einschließt.

Betrachten wir zunächst den Fehler in der Abwägung derjenigen Quecksilbermenge g, die aussließt, wenn der ganze mit Quecksilber angefüllte Apparat von 0° bis 100° erwärmt wird, so kommt, wenn wir die vorstehende Gleichung, in der hier t=100 zu setzen ist, in Beziehung auf d und g differentiiren

$$dx = -\frac{dg}{100g} = -55,08dg.$$

Die doppelte Abwägung hat uns die Sicherheit gegeben, dass dq < 05.001

oder

oder in unsern Einheiten ausgedrückt und abgesehen vom Zeichen,

für den Apparat
$$A < 4.41 \left(= \frac{1}{0.226531} \right)$$

"
 $B < 3.87 \left(= \frac{1}{0.284190} \right)$.

Der entsprechende Fehler in der Bestimmung von x giebt hiernach bezüglich

$$dx < 243$$

$$dx < 213$$

24. Ferner machen wir einen Fehler in der Bestimmung des Fundamental-Abstandes. Differentiiren wir hiernach die Gleichung (3) in Beziehung auf t, so kommt

$$dx = \frac{g}{tq} \frac{dt}{t} = (G - x) \frac{dt}{t} = 10000 dt$$

also für einen Fehler von 0°,01, den wir wahrscheinlich nicht machen:

$$dx = 100.$$

Innerhalb unserer Beobachtungsgränzen finden wir

Bei den höchsten von uns beobachteten Temperaturen, wo auch die Beobachtungsfehler am größten sind, ist hiernach für einen Fehler von 0°,01 bei der Bestimmung der Siedtemperatur der Beobachtungsfehler de für beide Apparate

für den größten Fehler in der Abwägung von g jedenfalls für den Apparat A < 0.44" B < 0.38.

Die Genauigkeit unserer Bestimmungsweise lässt also nichts zu wünschen übrig: unsere Apparate geben, richtig Poggendorst's Annal. Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

abgelesen, Milliontel der Ausdehnung des Wassers mit Sicherheit an.

25. Eine letzte Fehlerquelle liegt endlich in der Be stimmung des Ausdehnungs-Coëfficienten des Quecksilbers. Wir haben nach Regnault

q = 0,00018153

gesetzt. Dulong und Petit hatten q = 0.00018018

gefunden, wonach

$$dq = -0.00000135$$
,

wenn wir vom ersten Werthe zum zweiten übergehen.

Vermittelst des Werthes von q erhalten wir den Ausdehnungs-Coëfficienten r für den innern Raum unserer Apparate, nachdem wir zuvörderst den Coëfficienten der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in diesem Raum bestimmt haben. Nach den Formeln:

$$p = \frac{g}{G} \quad r = q - p$$

finden wir:

p. r.
Apparat A 0,00015317 1,00002836
" B 0,00015348 1,00002805.

Wenn wir die Fehler der Abwägung von g, mit Einschlus des Fehlers der Temperaturbestimmung gleich 0sr,01 setzen, so hat dieser Fehler nur auf die letzte Decimale einen Einsluss. Die scheinbare Ausdehnung würde dadurch nämlich in den beiden Apparaten bezüglich um

$$\frac{1}{4112}$$
 und $\frac{1}{5159}$

geändert. Wir können daher den Fehler als nicht vorhanden ansehen; somit ist

$$dr = dq$$

wonach der Fehler in der Bestimmung von q sich unmittelbar auf die Bestimmung von r überträgt.

26. Differentiiren wir den Werth von e (1) vollständig in Beziehung auf q, indem wir berücksichtigen, dass auch x Function von q ist, so kommt

$$de = td.xq - W_{i}dx$$

Es giebt aber die Gleichung (3)

$$dx = \frac{g}{100q} \cdot \frac{dq}{q} = (G - x) \frac{dq}{q}$$
= 5508000000 dq
$$d.xq = G dq,$$

und wenn wir diese Werthe in die letzte Gleichung einsetzen:

$$de = (Gt - 5508000000 W_t) dq$$

$$= \left(\frac{G}{G-x} \cdot t - 5508 W_t\right) 1000000 dq.$$

Es ist ferner

$$1000000 W_{i} = e$$

und

$$\frac{G}{G-x} = \frac{q}{p} = 1,184.$$

Bei der Evaluirung des letzten Ausdrucks haben wir die Ausdehnung des Glases unserer beiden Apparate gleich vorausgesetzt und für p den mittleren Werth genommen. Es kommt hiernach, indem wir

$$dq = 0.000001$$

nehmen

$$de = 1,184 \cdot t - 0,005508 e$$
.

Es ergiebt sich innerhalb unserer Beobachtungsgränzen bei der Ausdehnung des Glases unserer Apparate

Wir ersehen hieraus, wie eine geringe Aenderung des angenommenen Ausdehnungs-Coöfficienten des Quecksilbers oder, was ganz auf dasselbe hinausläuft, eine gleiche Aenderung des Ausdehnungs-Coöfficienten des Glases, namentliche Abweichungen in der Bestimmung der Ausdehnung des Wassers hervorbringt, Abweichungen, die unvergleichlich größer sind, als diejenigen, welche den Feh-

lern in der Bestimmung unserer Apparate und den Fehlern unserer Beobachtungen entsprechen.

27. Wir haben früher denjenigen Werth von t, bei welchem das Wasser wiederum dasjenige Volumen einnimmt, welches es bei 0° hatte, durch Δ bezeichnet. Dieser Werth ändert sich zugleich mit dem für q angenommenen Werth. Um diese Aenderung, $d\Delta$, zu bestimmen, wollen wir e als Function von t betrachten. Dann können wir aus den Beobachtungen in der Nähe der fraglichen Temperatur den Werth von $\frac{de}{dt}$, welcher dieser Temperatur entspricht, bestimmen, oder diesen Werth auch aus der graphischen Darstellung dieser Function durch Messung ableiten. Wir wollen, für unseren nächsten Zweck mit ausreichender Annäherung,

$$\frac{de}{dt}(t=\Delta)=55$$

setzen. Dann ergiebt sich, wie wir leicht einsehen,

$$d\Delta = -\frac{de}{55} = -0.01818.de.$$

Da die Temperatur der größten Dichtigkeit annäherungsweise durch die Hälfte des Werthes von Δ angezeigt wird, so finden wir für die Aenderung derselben auch nahe die Hälfte von $d\Delta$ also

-0,00909.de.

Für

dq = 0.000001

ist hiernach

$$d\Delta = -0^{\circ},165$$

und die Temperatur für das Maximum der Dichtigkeit ändert sich um

 $--0^{\circ},0825.$

Für

dq = -0.00000135

ist

$$d\Delta = +0^{\circ},223.$$

Die Temperatur für das Maximum der Dichtigkeit des Was-

sers steigt also in der Annahme der ältern Ausdehnungs-Coëfficienten des Quecksilbers um

0°,11.

28. Ein zufälliger Umstand bietet uns die Gelegenheit die vorstehenden Resultate der Rechnung der Prüfung durch die Beobachtung zu unterwerfen. Die zuerst angefertigten Apparate, von der in Fig. 11 Taf. II. dargestellten Form, waren unter Zugrundelegung des von Dulong und Petit gefundenen Ausdehnungs-Coëfficienten

$$q = 0,00018018$$

bestimmt worden. Dahin gehörten die beiden zu Anfang dieses Paragraphen erwähnten, übereinstimmend gehenden Apparate. Für diese ergab sich, unter Beibehaltung der bisherigen Bezeichnung,

Apparat I. $g = 0^{\text{sr}},3584$ G = 23,375 G - x = 19,8917 x = 3,483 $\lambda = 1$,274 Apparat II. $g = 0^{\text{sr}},3166$ G = 20,630 G - x = 17,5728 x = 3,057

und

und

 $\lambda = 2$,596.

Der Apparat II wurde in dieselbe Bütte, in welcher die Apparate A und B eingesenkt waren, durch seitwärts angebrachte Oeffnungen in einer Korkfassung so eingesteckt, dass die Scalen in horizontaler Lage auswendig abgelesen werden konnten. In derselben Lage wurde der Nullpunkt der Scale bestimmt, der sich (der Apparat war etwa sechs Monate alt) im Laufe einer Woche nicht merklich änderte. Der Gang dieses Apparats (sowie zweier

andern III und IV., die gleichmäsig eingesteckt waren) sollte, zum Behuf späterer Bestimmungen, mit dem Gange der Apparate A und B verglichen werden und darum waren sämmtliche Apparate gleichzeitig beobachtet worden. Die vollständigen Versuchsreihen hier mitzutheilen, hätte keine Bedeutung; ich entnehme, für unsern Zweck, nachstehend nur einige Bestimmungen.

t.	Apparat A.	Appa	rat II. ø beobachtet.	Fehler.
Größte Dichtigkeit	— 115,5	-121,6 $+12,14$ $+304$	— 121	+0,6
7°,69	0		— 13	+0,6
11 ,52	+320,5		300	-4,5

Apparat A . Δ .	Apparat II. Δ berechnet. $ \Delta $ beobachtet.		Fehler.
7°,69	7°,912	7°,96	+-0°,037

Die Fehler sind sämmtlich als verschwindend klein zu betrachten, indem wir berücksichtigen, dass am Apparat II die Milliontel des Volumens des Wassers bei 0° nur geschätzt werden konnten.

29. Die letzten Erörterungen erklären großentheils die bedeutenden Abweichungen in der Bestimmung der Ausdehnung des Wassers aus Fehlern, die in dem angenommenen Ausdehnungs-Coëfficienten des Glases gemacht Wir finden sogar unzweifelhafte Abweiworden sind. chungen in der Ausdehnung des innern Raumes der aus derselben Glasröhre angefertigten Apparate, woraus folgt, dass wir selbst dann einen, wenn auch kleinen, Fehler begehen, wenn wir die cubische Ausdehnung von Glasbehältern aus der linearen der Röhren, die das Material dazu geliefert haben, ableiten. Unsere Röhren, alle von derselben Glassorte, sind aus derselben Hütte in Thüringen bezogen. Wir haben für den Coëfficienten der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in den Glasbehältern verschiedener Apparate, die überall in gleicher Weise und

mit gleicher Genauigkeit bestimmt worden ist, die nachstehenden Werthe gefunden:

```
0,00015333
                    (App. I.)
       0,00015348
                    ( » II.)
       0,00015306
                         III.)
       0.00015365
                    ( » IV.)
       0,00015356
       0,00015338
       0.0001544
       0,0001541
       0,00015316
       0,00015304
       0.00015317
                        (A)
       0.00015348
                        (B)
       0,00015260
       0,00051477
       0.00015226
       0.00015224
Mittel
       0,000153355.
```

Die Abweichungen betragen 0,0000025 und eben so viel betragen die Schwankungen in der cubischen Ausdehnung der von uns angewendeten Glassorte. Wir ersehen hieraus die Nothwendigkeit für jeden Apparat den Ausdehnungs-Coëfficienten besonders zu bestimmen. Den obigen Fehlergränzen entsprechen in der Bestimmung der größten Dichtigkeit und der zugehörigen Temperatur bezüglich 11,35 Theile und 0°,206.

- 30. Viel größer aber sind dieselben Schwankungen für die verschiedenen gewöhnlichen Glassorten. Als durchschnittlichen Ausdehnungs-Coëfficienten für die unserige er-
 - Zwei Apparate, um die Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gase durch das Auslaufen von Quecksilber zu bestimmen. Beide aus derselben Glasröhre angefertigt.
 - 2) Vier Eisapparate (siehe den folgenden Paragraphen); die beiden letztern aus derselben Röhre und fast gleicher Ausdehnung.

halten wir, den Regnault'schen Werth für q als richtig vorausgesetzt,

0,00002818.

Verglichen mit den von Hrn. Regnault für verschiedene Glassorten bestimmten 1), giebt er eine verhältnismässig starke Ausdehnung. Als Gränzen, zwischen welchen die Ausdehnungs-Coëfficienten schwanken, können wir

0,000021 und 0,000030

annehmen. Wenn wir also, wie es die ältern Experimentatoren thaten, irgend eine sorgfältige Bestimmung der Ausdehnung des Glases auf die gerade angewandte Glassorte ohne Weiteres übertragen, so können wir leicht in der Bestimmung der größten Dichtigkeit um 40 bis 50 Milliontel und in der Bestimmung von Δ um einen halben Grad fehlen.

Die mit dem Apparate A gemachten und oben 31. mitgetheilten Bestimmungen schließen sich, wenn wir die Function zwischen der Ausdehnung e und der Temperatur t in bekannter Weise graphisch darstellen, einem einzigen Curvenzuge - auch bei Anwendung eines größern Maasstabes — ungezwungen an. In der Fig. 1 Taf. III. sind neben dieser Curve noch zwei andere gezeichnet. Die eine ist die Curve Hällström's, die zweite diejenige, welche den Beobachtungen von Despretz entspricht. Es ist hier meine Absicht nicht, die oben mitgetheilten Beobachtungen zu discutiren. Eben so wenig liegen mir die Original-Arbeiten von Hällström und Despretz vor. Ich knüpfe daher bloss noch die Bemerkung an, dass durch die Annahme eines Fehlers in dem Ausdehnungs-Coëfficienten des Glases die Curve des Hrn. Despretz, nicht aber die Curve von Hällström, bis auf unbedeutende Unregelmässigkeiten, mit der unserigen zur Uebereinstimmung gebracht werden kann, und dass, nahe in der Mitte zwischen unserer Curve und derjenigen von Despretz diejenige hindurchgeht, die unsere erste Apparate geben,

1) Mémoires de l'Institut 1847.

welche auf Grund des älteren Ausdehnungs-Coëfficienten für Quecksilber construirt sind.

§. 3.

Bestimmung des Ausdehnungs-Coëfficienten des Wassers beim Gefrieren und des Ausdehnungs-Coëfficienten des Eises.

- 32. Zu denjenigen Constanten, welche in der allgemeinen Physik eine größere Bedeutung haben, gehört ohne Zweifel auch der Ausdehnungs-Coëfficient des Wassers im Momente des Festwerdens. Eine mit aller Sorgfalt ausgeführte Bestimmung desselben schien mir daher besonders wünschenswerth. An diese Bestimmung knüpft sich eine zweite, die Bestimmung des Ausdehnungs-Coëfficienten des Eises. Der Apparat (Fig. 14 Taf. II.), welcher zu beiden Zwecken diente, ist, nach gemeinsamer Besprechung, von Hrn. Geifsler in folgender Weise ausgeführt worden.
- 33. Der innere Cylinder M, welcher zur Aufnahme des Wassers bestimmt war, war unten offen und etwas verengt; tief in denselben hineinreichend, war am obern Ende ein Haarröhrchen eingeschmolzen, das auch durch den äufsern Cylinder N hindurchging und den innern M trug. Am untern Theile des äußern Cylinders war eine enge Röhre angeschmolzen und dann umgebogen worden. Sie ging bis zum Punkte o. Der ganze innere Inhalt wurde mit Quecksilber gefüllt, und dieses zum Austreiben aller Luft längere Zeit gekocht. Nachdem der Apparat dann in Eis gebracht worden, wurde das Gewicht des Quecksilbers bei 0° bestimmt (G), und endlich, während er in siedendem Wasser sich befand, das auslaufende Quecksilber (g) gewogen. Um den Cylinder M mit Wasser zu füllen, wurde die Oeffnung bei o geschlossen und an das Haarröhrchen in c eine größere Glaskugel, die oben in eine Röhre ausgezogen war, angeschmolzen. In diese Kugel wurde destillirtes Wasser gebracht, und nachdem dieses in ihr eine halbe Stunde gekocht hatte, wurde die Spitze der ausgezogenen Röhre zugeschmolzen, so dass

über dem Wasser ein luftleerer Raum sich bildete. Hierauf wurden, nach der Erkaltung, gleichzeitig die eben zugeschmolzene Spitze abgebrochen und die Röhre bei o geöffnet. Ein Theil des ausgekochten Wassers drang dann durch das Haarröhrchen bei c in den Cylinder M. während Quecksilber bei o ausfloss. Das Gewicht dieses bei 0° ausfliessenden Quecksilbers (W) gab das Volumen des eingedrungenen Wassers. Dieses füllte beinah den ganzen innern Cylinder, wobei jedoch das freie Ende e des Haarröhrchens immer noch ins Quecksilber hineinreichte. Oeffnung bei o wurde wieder abgesperrt und nachdem, durch gelinde Erwärmung, das Wasser aus dem Haarröhrchen durch das nachsteigende Quecksilber verdrängt worden war, wurde die Kugel mit dem noch übrigen Wasser abgeschmolzen und die Oeffnung bei c geschlossen. Endlich wurde die Steigröhre in o angesetzt und die Menge des Quecksilbers im Apparate so regulirt, dass es, wenn das Ganze im Eise genau die Temperatur 0° angenommen hatte, in der Röhre bei o stand, und dieser Stand wurde bezeichnet. Die Steigröhre selbst war aus zwei Theilen zusammengesetzt. Der obere Theil war eine engere Röhre, die sich bei der Calibrirung überall gleich weit erwiesen Der untere Theil hatte in d eine Erweiterung. Diese, so wie die Weite des obern Theiles, wurden - . auf Grund einer vorläufigen Bestimmung vermittelst eines ähnlichen mit einer weitern Steigröhre versehenen Apparates - so bestimmt, dass das Wasser, nachdem es gefroren, bei der Temperatur von 0° das Quecksilber bis in den obern Theil der Röhre, nach k hinaufdrückte und dass die Quecksilbersäule bei einer Erkältung des Apparates bis - 25° noch nicht bis zur Erweiterung bei d heruntersank.

34. Es wurden zuerst zwei Apparate, a und b, in der beschriebenen Weise hergestellt. Der Versuch gelang; nur wurden wir, erst bei Anstellung desselben, darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung der Ausdehnung und Zusammenziehung des Eises ein nicht mehr genau zu cor-

rigirender Fehler dadurch entstehen mußte, daß, statt der einzigen Erweiterung, vier verschiedene Erweiterungen au verschiedenen Stellen der Steigröhre angebracht waren, und die Hälfte derselben der tiefen Temperatur nicht ausgesetzt werden konnte. Es wurden daher noch zwei neue Apparate, c und d, angefertigt und der bezeichnete Uebelstand vermieden. Die mit diesen vier Apparaten gemachten Bestimmungen finden wir in dem Nachstehenden zusammengestellt.

- 35. Bei einer Lufttemperatur von 0° wurde in ein leeres Standgefäs auf Watte ein weiterer Glas-Cylinder, und in diesen ein zweiter, welcher Alkohol enthielt, gestellt und zwischen den beiden Cylindern schichtweise gestossenes Eis und Chlorcalcium gebracht. In den auf diese Weise abgekühlten Alkohol wurde der Eisapparat eingesenkt, wobei dem in demselben enthaltenen Wasser von allen Seiten regelmäsig Wärme entzogen wurde und dasselbe unter 0° erkaltete. Der Anfang der Eisbildung kündigte sich durch ein plötzliches Steigen des Quecksilbers an, wobei offenbar eine größere Menge des Wassers, indem die Temperatur stieg, plötzlich in Eis sich verwandelte ¹). Von diesem Momente an schritt die Eisbildung,
 - 1) Wasser, das in einen Glasbehälter eingeschlossen ist, gefriert bei sehr verschiedener Temperatur. Als Bedingung, dass diese Temperatur eine sehr niedrige sey, giebt man gewöhnlich die vollkommene Ruhe der Wassertheilchen gegen einander an. Ich meinerseits glaube, dass dieselbe mehr noch in einer gleichmässigen Erkaltung der ganzen Wassermasse zu suchen sey, und darin, dass die innere Wandung keine, die Eisbildung befördernde, leichter erkaltende Erhabenheiten darbiete. Während das Wasser im Apparate B bei - 3°,60 gefror (16.), blieb es im Apparate A, wo die Erkaltung offenbar viel regelmässiger vor sich ging, bei einer tiesern Temperatur noch flüssig. Am Apparate II. . (Fig. 12) wurde die Erkaltung des Wassers bis unter - 8° beobachtet, wobei der Cylinder desselben in Alkohol eingetaucht und dieser der freien VVinterkälte ausgesetzt war; der Apparat wurde fortwährend bewegt und hierbei auch, durch die Bewegung eines Quecksilberkügelchen, das am Boden sich befand, die VVassertheilchen gegen einander verrückt. Der Apparat gefror hierbei nicht. Eben so wenig gefror das VVasser in einem ähnlichen Apparate, bei einer gleichen, durch Schweseläther

angezeigt durch das fortwährende Steigen des Quecksilbers, regelmässig fort, der Menge der dem noch übrigen Wasser entzogenen Wärme entsprechend. Das Zerplatzen des innern Cylinders erfolgte erst später, nachdem etwa neun Zehntel des Wassers gefroren waren. Dasselbe kündigte sich dadurch an, dass man durch das Quecksilber hindurch einen hellen Klang hörte und zugleich die Quecksilbersäule in Folge eines Stosses ansteigen sah '). Dieser Klang und das gleichzeitige ruckweise Ansteigen wiederholte sich fortwährend, aber schwächer, fast so lange als das Gefrieren fortdauerte. Der innere, dünne Glascylinder erhielt offenbar immer neue Sprünge. Nachdem die Quecksilbersäule zuletzt sehr unregelmässige Schwankungen gemacht, wurde der Stand ein fester, und blieb, indem der Alkohol in steter Bewegung erhalten wurde, einige Zeit hindurch ein solcher. Die Temperatur wurde durch ein gleichzeitig mit dem Eisapparate in den Alkohol gesenktes Thermometer bestimmt, wobei kleine Fehler allerdings nicht vermieden werden konnten.

36. Der Stand des Quecksilbers in dem ersten Eisapparate wurde beobachtet, nachdem die Temperatur des Alkohols ein Minimum geworden war. Dann wurde der zweite Apparat eingesenkt, während der erste in Schnee

hervorgebrachten Erkältung des Cylinders, wobei das VVasser sich um 1300 Milliontel ausdehnte. Als aber in demselben Apparat der innere Cylinder abgebrochen und herabgefallen und das Quecksilber theilweise in den äußern Cylinder ausgeschüttet war, gefror das VVasser und zwar in sehr constanter VVeise bei einer Temperatur von etwa — 4°, angezeigt durch eine Ausdehnung von 400 Milliontel. Endlich zersprang ein Apparat, der in eine Kältemischung eingetaucht wurde, als bei einer Ausdehnung von nahe 1800 Milliontel (bei etwa — 12°) die Eisbildung eintrat. Die Gefahr des Zerspringens ist offenbar um so größer, je schwieriger VVasser entweichen kann, und je tiefer das VVasser vor dem Gefrieren erkaltet war.

 Bei dem Apparate (d) war die Gewalt dieses Stofses so grofs, dass Quecksilber aus der Erweiterung bei d in den obern Theil der längern Röhre hineindrang und durch den Druck der dadurch abgesperrten Luft herausgeschleudert wurde. gestellt wurde, wo dann die Quecksilbersäule bis zu einem constanten Punkte k anstieg, der wie der frühere Stand bezeichnet wurde. (Es wurde hierzu wohl eine halbe Stunde erfordert, was auf die schlechte Leitungsfähigkeit des Eises hindeutet. Bei den kleinen Abweichungen in solchen Beobachtungen ist der höhere Stand der richtigere. Nachdem der Apparat zuletzt mehrere Stunden in Eis gestanden, sank das Quecksilber merklich unter den höchsten Stand herab: einen Anfang des Aufthauens anzeigend.) Ebenso wurde der zweite Apparat behandelt, und dann wurden beide Apparate, ohne dass in der Zwischenzeit ein Aufthauen stattfand, mehrmals von Neuem eingesenkt und bei weniger niedriger Temperatur beobachtet.

Endlich liess man die beiden Apparate austhauen und brachte sie in schmelzenden Schnee, wo dann genau der frühere Nullpunkt sich wiedersand.

Dasselbe Verfahren wurde später mit den beiden Apparaten (c) und (d) wiederholt. Bei dem letztern fand sich zuletzt der Nullpunkt tiefer als vorher.

Schliefslich wurden die Steigröhren unter o abgeschnitten, und die verschiedenen Inhalts-Bestimmungen vermittelst Quecksilber vorgenommen.

37. In den nachfolgenden Zusammenstellungen bedeutet G das ganze innere Volumen, W das Volumen des Wassers und Q das Volumen des Quecksilbers. Alle Volumina sind bei 0° genommen und durch das Gewicht des sie ausfüllenden Quecksilbers ausgedrückt. g bedeutet die Menge desjenigen Quecksilbers, welche bei einer Erwärmung von 0° bis 100° aus dem ganz mit Quecksilber angefüllten Apparate ausfließt, w die Ausdehnung des Wassers von 0° nach dem Gefrieren zu Eis von 0°, t die Temperatur, welche das Eis bei den verschiedenen Bestimmungen unter 0° annimmt, l die Anzahl der Scalentheile, um welche die Quecksilbersäule bei dieser Erkaltung unter dem höchsten Stande heruntersinkt. Diese Anzahl entspricht einem Quecksilbergewichte k, das sich aus der Calibrirung

des obern Theiles der Röhren ergiebt. Die angewandte Scale ist eine willkührliche, 342 ihrer Theile finden sich gleich 100^{mm}.

Aus diesen Daten berechnet sich der Ausdehnungs-Coëfficient des Wassers beim Gefrieren $f = \frac{w}{W}$, der Coëfficient der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers $p = \frac{g}{G}$ und der der kubischen Ausdehnung des Glases r = q - p; ferner die wirkliche Ausdehnung oder Zusammenziehung des Eises für eine Erwärmung oder Erkaltung von einem Grade

$$\lambda = \frac{k}{t} - Qq + Gr$$

und endlich der Ausdehnungs-Coëfficient des Eises

$$e = \frac{\lambda}{W+w}$$
.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die ganze Quecksilbermasse der beobachteten Temperatur ausgesetzt bleibe. Nimmt das über den Nullpunkt vor dem Gefrieren später tretende Quecksilber die constante Temperatur von 0° der Umgebung an, so muss Q durch Q' = Q - w ersetzt werden, wonach λ und e ihren Werh in λ' und e' ändern.

38. Apparat (a).

433 Scalentheile der obern Röhre wiegen 0sr,3620

 $G = 102^{sr},724$ W = 51,500 Q = 51,224 g = 1,590w = 4,733.

$t = -24^{\circ}, 1$	e = 433	k = 0er,3620
-16 ,1	280	0 ,2340
-12,6	225	0 ,1881
– 9 ,1	159,5	0 ,13335
- 7.0	125	0 .1045.

```
Hieraus ergiebt sich
```

$$\begin{array}{c} p = 0,00015477 \\ r = 0,00002676 \\ \hline \frac{k}{t} = 0,01502 \\ = 0,01453 \\ = 0,01493 \\ = 0,01493 \\ \hline \text{Mittel } \frac{k}{t} = 0,01481 \\ \hline Gr = 0,00274 \\ Qq = 0,00929 \\ Q'q = 0,00844 \\ \hline \lambda = 0,00925 \\ \lambda' = 0,00911 \\ \hline e = 0,000162 \\ \hline \text{Mittel } = 0,0001545. \end{array}$$

Endlich ist

$$f = 0.09192.$$

39. Apparat (b).

499 Scalentheile wiegen 057,1947.

$$G = 71^{c},52$$

 $W = 40$,27
 $Q = 31$,25
 $g = 1$,0914
 $w = 3$,7037

$$t = -19^{\circ}, 4$$
 $l = 499$ $k = 0^{\circ}, 1947$
 -18 , 6 482 0, 18807
 -17 , 7 462 0, 18026
 -12 , 6 318 0, 12407
 -7 , 1 175 0, 06828.

Hieraus ergiebt sich

p = 0,00015260r = 0,00002893.

$$\frac{k}{t} = 0^{\text{sr}},01004$$

$$= 0 ,01011$$

$$= 0 ,00984$$

$$= 0 ,009962$$

$$\frac{k}{t} = 0 ,00996$$

$$\frac{Gr}{Q} = 0 ,00500$$

$$\frac{Q'}{Q} = 0 ,00500$$

$$\frac{Q'}{Q} = 0 ,00500$$

$$\frac{Q'}{Q} = 0 ,000145$$

$$\frac{Q'}{Q} = 0 ,000161$$

$$\frac{Q'}{Q} = 0 ,000167$$

Endlich ist

$$f = 0.09197.$$

40. Apparat (c).

877 Scalentheile wiegen 05,2660

$$G = 75^{\circ},700$$

 $W = 51,8155$
 $Q = 23,8845$
 $g = 1,1526$
 $w = 4,7903$

Hieraus ergiebt sich

$$p = 0,00015226$$

 $r = 0,00002927$

 Diese Beobachtung ist besser nicht zu berücksichtigen, weil sie während bedeutender Schwankungen gemacht und als ungewiß bezeichnet wurde. Die beobachtete Temperatur ist jedenfalls zu tief.

$$\frac{k}{t} = 0^{er},01051$$

$$= 0 ,01052$$

$$= 0 ,01063$$

$$= 0 ,01085$$
Mittel $\frac{k}{t} = 0 ,01063$

$$Gr = 0 ,002216$$

$$Qq = 0 ,004342$$

$$\lambda = 0 ,008504$$

$$e = 0 ,000156$$

$$f = 0 ,09245$$

Endlich ist

41. Apparat (d). 485 Scalentheile wiegen 05,2136 $G = 68^{sr},490$, später $68^{sr},460$ W = 47,826Q = 20 .635.

Der Werth von Q ist bei den bisherigen Apparaten als die Differenz von G und W bestimmt worden und diese Bestimmung, was nur bei dem Apparate (c) nicht möglich war, dadurch controlirt, dass, nach der Anstellung der Versuche, das in dem Apparate befindliche Quecksilber herausgenommen und direct gewogen wurde. Beim Apparate (d) konnte nur diese letzte Bestimmung gelten. Es fand sich, dass der Nullpunkt, nachdem das Eis wieder geschmolzen war, sich gesenkt hatte. Durch Calibrirung der an dem frühern Stande fehlenden Strecke ergab sich, daß

Oer,030

dasjenige Quecksilber wog, welches, der Beobachtung zufolge, herausgesprungen war. Hiernach geht die Uebereinstimmung in den verschiedenen Abwägungen bis auf 05,001.

$$g = 1^{sr},0427$$
 $w = 4$,4005
 $t = -18^{\circ},4$ $l = 443$ $k = 0,19510$
 -17 ,1 412 0,18144
 -7 ,9 160

Poggendorff's Annal, Bd, LXXXVI.

Digitized by Google

Die ganze Sorgfalt und längere Zeit war auf die beiden ersten Beobachtungen verwandt worden; die dritte lassen wir ganz fallen, weil sie wahrscheinlich einen Ablesungsfehler in den ganzen Graden enthält.

Hieraus ergiebt sich

$$p = 0,00015224$$

$$r = 0,00002929$$

$$\frac{k}{t} = 0^{cr},010603$$

$$= 0 ,010611$$

$$Mittel \frac{k}{t} = 0 ,010607$$

$$Gr = 0 ,002006$$

$$Qq = 0 ,003746$$

$$\lambda = 0 ,008867$$

$$e = 0 ,000170.$$
Endlich ist
$$f = 0 ,09195.$$

- 42. Die verschiedenen Werthe für $\frac{k}{t}$, welche wir für verschiedene Temperaturen mit jedem der Apparate erhalten haben, weichen zwar merklich, aber immerhin doch nur wenig von einander ab, und diese Abweichungen vertheilen sich so, daß wir sie Beobachtungsfehlern in den Temperatur-Bestimmungen zuschreiben können und müssen, wonach wir zu dem Schlusse berechtigt sind, daß, sobald einmal das Wasser in Eis übergegangen ist, dieses sich regelmäßig zusammenzieht und wieder ausdehnt.
- 43. Um constante Beobachtungsfehler zu vermeiden, haben wir, so viel als möglich, dafür Sorge getragen, daß, bevor eine Beobachtung gemacht wurde, die Temperatur um die beobachtete hin und her schwankte. Berechnen wir die Beobachtungsfehler in den Temperaturen für die einzelnen Bestimmungen, nach dem mittleren Werthe von $\frac{k}{t}$, so finden wir die folgende Zusammenstellung

Apparat (a).

• •	• •
Temperatur = -24°,1	Fehler $= +0^{\circ},34$
16 ,1	- 0 ,30
— 12 ,6	+0,10
. 9 ,1	- 0 ,10
— 7 ,0	+ 0 ,6.

Apparat (b).

Temperatur = - 19°,4	Fehler $=+0^{\circ},16$
— 18 ,6	+ 0 ,28
— 17 ,7	+0,38
— 12 ,6	- 0 ,11
– 7 ,1	— 0 ,24 .

Apparat (c).

Temperatur $= -14^{\circ},1$	$Fehler = -0^{\circ},15$
— 11 ,5	— 0 ,12
— 8 ,7	0
– 7 ,1	+0,15.

Die beiden einzigen Beobachtungen am Apparate (d) stimmen überein.

44. Für die größten Abweichungen in dem Werthe von $\frac{k}{t}$, die sich auf λ und λ' unmittelbar übertragen, ergiebt sich, daß $\frac{1}{2}(e+e')$ für den Apparat (a) zwischen

0,000149 und 0,000158

für den Apparat (b) zwischen

0,000145 und 0,000156

schwankt, so wie endlich der Werth von e für den Apparat (c) zwischen

0,000154 und 0,000160.

Es ist nicht unwahrscheinlich, das bei den beiden einzigen Beobachtungen mit dem Apparate (d) ein constanter Fehler sich eingeschlichen habe. Diese Vermuthung wird dadurch noch unterstützt, das fast mit Gewisheit anzunehmen ist, das bei der verworfenen Beobachtung 7°,9

statt 6°,9 abgelesen wurde. Dann würde für diese Beobachtung λ um 0,00040 größer, und dem entsprechend fände man e = 0.000162.

45. Wenn wir die gefundenen Mittelwerthe von e zusammenstellen, so kommt:

0,000155 0,000153 0,000156 0.000170

und wenn wir hieraus wiederum das Mittel nehmen, finden wir für den Coëfficienten der kubischen Ausdehnung des Eises, indem wir das Volumen desselben bei 0° zu Grunde legen:

e = 0.0001585 (1).

Hiermit stimmt endlich auch derjenige Werth 0,000157

den wir aus dem vorläufigen Versuche bei -20° und unter Vermeidung der bei den Apparaten (a) und (b) erwähnten Uebelstände, mit aller Sorgfalt, aber unter Anwendung einer weitern Steigröhre, abgeleitet haben.

Die Uebereinstimmung ist so groß, als sie, bei der Unsicherheit in der Bestimmung der tiefen Temperaturen, so wie bei den ungewissen Angaben über die Leitungsfähigkeit des Eises, sich erwarten ließ. Nur unter günstigen Umständen, namentlich bei einer bedeutenden Winterkälte, ist eine größere Genauigkeit erreichbar. Dann konnte man den Apparat, im gefrorenen Zustande, Tage lang wie ein Thermometer beobachten und jedesmal dabei die Temperatur so lange Zeit constant erhalten, daß die Langsamkeit, mit welcher das Eis die umgebende Temperatur annimmt, nicht mehr störend einwirkt.

46. Die durch die Gleichung (1) bestimmte Ausdehnung des Eises ist größer als die Ausdehnung der übrigen, genauer untersuchten festen Körper, 6 Mal größer als die Ausdehung des Platins, 13 Mal größer als die Ausdehnung des Zinks, 5 3 Mal größer als die Ausdehnung unseres Glases ').

¹⁾ Vergl. Brunner, Ann. Bd. 64, S. 113.

Sie übertrifft noch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefäsen und stimmt mit der Ausdehnung des Wassers überein, wenn dieses eine Temperatur zwischen — 4° und — 5°, oder eine Temperatur von etwa + 13° hat.

Die frühere Bestimmung der Ausdehnung des Eises, die von Placidus Heinrich herrührt und aus den Schriften der Münchener Akademie in die Lehrbücher übergegangen ist, giebt

e = 0,00073536.

Hiernach wäre die Ausdehnung des Eises 43 Mal größer als die unserige, also 26 Mal größer als die Ausdehnung des Platins und käme beinahe der Ausdehnung des Weingeistes gleich.

47. Die verschiedenen Werthe, welche wir für den Ausdehnungs-Coëfficienten des Wassers, wenn es zu Eis von 0° gefriert, erhalten haben, sind die folgenden:

0,09192 0,09197 0,09245 0,09195.

Wenn wir von der dritten Bestimmung absehen, so beträgt die größte Abweichung von dem Mittelwerthe

f = 0.09195

nicht 30'00. Zur Ausschließung dieser Bestimmung, bei welcher die wiederholte Calibrirung der Steigröhre genau denselben Inhalt als früher gab, liegt kein anderer Grund vor, als daß wir nicht im Stande waren, die frühere Inhalts-Bestimmung des Cylinders, — der bei einem nachträglichen Gefrier-Versuche zerplatzte —, sowie den frühern Nullpunkt zu controliren.

Wir haben versäumt, wozu uns die Versuche allerdingsdie Gelegenheit boten, annäherungsweise die Zusammendrückbarkeit des Eises zu bestimmen. Wenn diese derjenigen des Wassers gleich ist, so würde die desfallsige
Correction des gefundenen Ausdehnungs-Coöfficienten innerhalb der Beobachtungsfehler fallen und blofs die letzte

Decimale um etwa eine Einheit vermehren. Unsere Bestimmungsweise garantirt hiernach, wenn wir uns gegen Ablesungsfehler durch eine wiederholte Bestimmung schützen, die Genauigkeit der Resultate bis auf die genannte Decimale.

- 48. Das Eis hat also immer genau dieselbe Dichtigkeit, wenigstens dann, wenn es unter denselben Verhältnissen gefroren ist. Dafür, dass dieses geschähe, haben wir bei unsern Versuchen Sorge getragen. Der Cylinder, welcher das Wasser enthielt, war ganz von Quecksilber umgeben. und die Temperatur des Wassers sank namhaft unter 00 bevor es zu gefrieren anfing. Bei einer ähnlichen Erstarrung schießen Nadeln, von dem Umfange ausgehend durch die ganze Wassermasse an und von diesen geht die weitere Eisbildung fort. Es konnte diese bei den Verşuchen selbst nicht beobachtet werden. Das Eis wurde erst beim Aufthauen sichtbar, federwolkenartig aussehend, nicht wasserhell, aber doch so durchsichtig, dass man das Haarröhrchen in seiner Mitte ganz deutlich sehen kounte. Das aus dem zerplatzten Apparate (c) genommene Eis zeigte sich ganz homogen und consistent.
- 49. Beim Aufthauen des Eises traten zuletzt, wenn nur noch wenig Eis an dem Haarröhrchen haftete, kleine, nur einem guten Auge sichtbare, Bläschen auf, die gleich nachher wieder verschwanden. Offenbar bestätigte sich hierin die bekannte Beobachtung, das beim Gefrieren auch die letzte Spur von Luft, die vom Wasser absorbirt ist, sich ausscheidet: Luft, die bei unseren Versuchen augenblicklich wieder vom Wasser verschluckt wurde. Aller Sorgfalt ungeachtet, war also noch Luft in unserm Wasser geblieben, freilich in so verschwindender Menge, das wohl schwerlich unsere Bestimmungen irgendwie davon afficirt werden. Nur im Apparate (c) konnten solche Luftbläschen nicht wahrgenommen werden.
- 50. Die Fig. 2 Taf. III. veranschaulicht die relative Größe der Ausdehnung des Wassers in Folge der Erstarrung, und der Ausdehnung des Wassers und des Eises durch die Wärme.

Ob Eis, wenn es einerseits sehr langsam und regelmäßig oder andererseits bei freiem Lustzutritt krystallisirt, eine andere Ausdehnung erhalte, sind Fragen, welche auserhalb der Gränzen dieser Arbeit liegen.

Bonn, den 5. April 1852.

(Wird fortgesetzt.)

1V. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung von S. 117.)

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, dass auch aus den kohlensauren Salzen, deren Basen zu den allerstärksten gehören, das Wasser Kohlensäure austreiben kann. Unter gewissen Verhältnissen äussert sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser gegen diese Basen eine stärkere Verwandtschaft als die Kohlensäure.

Es ist bekannt, dass die wasserfreien alkalischen Erden, wenn sie einer nicht zu hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind, mit großer Begierde Wasser aufnehmen, und sich unter sehr starker Wärmeentwicklung in Hydrate verwandeln.

Aber die trocknen alkalischen Erden absorbiren bei der gewöhnlichen Temperatur keine Kohlensäure, wenn diese von aller Feuchtigkeit vollständig befreit worden war. Ich habe frisch gebrannte Kalkerde in getrocknetem Kohlensäuregas sehr lange über Quecksilber stehen lassen. Es wurden nur sehr wenige Cubikcentimeter des Gases davon absorbirt, und diess gleich anfangs, was unstreitig von der Gegenwart einer geringen Menge von Feuchtigkeit herrührte, aber in 4 Wochen darauf wurde das Volumen des Gases gar nicht verändert. So wie ich aber Wasser zu der Kalkerde treten liess, wurde das Kohlensäuregas

vollständig von derselben absorbirt, und das Quecksilber erfüllte den Raum des großen Cylinders vollständig.

Eben so wie trockne Kalkerde verhält sich trockne Baryterde gegen trocknes Kohlensäuregas. Innerhalb vier Wochen zeigte sich keine Absorption des Gases, aber diese erfolgte nach kurzer Zeit als Wasser zu der Baryterde gebracht wurde.

Bei erhöhter Temperatur verbindet sich indessen trockne Kalkerde und trockne Baryterde mit trocknem Kohlensäuregas. Leitet man das Gas über die in einer Glasröhre befindlichen Erden, so braucht man diese nur wenig, weit unter der Rothgluht zu erhitzen, wenn sie die Kohlensäure aufnehmen sollen. Die Absorption geschieht jedoch etwas langsam, und selbst durch langes Erhitzen und langes Darüberleiten des Gases konnten die Erden nicht ganz vollständig mit Kohlensäure gesättigt werden. Die Baryterde nahm die Kohlensäure in etwas größerer Menge auf als die Kalkerde, vielleicht weil diese minder stark erhitzt werden durfte, als jene.

Es ist bemerkenswerth, wie verschieden Kohlensäure und Wasser gegen Alkalien, gegen Baryterde und gegen Kalkerde unter verschiedenen Umständen sich verhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur nehmen beide alkalische Erden mit großer Begierde Wasser auf, aber absorbiren keine Kohlensäure, mit welcher sie sich erst bei erhöhter Temperatur verbinden. Wenn sie sich aber mit Kohlensäure und mit Wasser verbunden haben, so werden beide schwache Säuren mit großer Verwandtschaft festgehalten. Wie wir weiter unten sehen werden, kann Kohlensäure das Wasser aus den Hydraten der Alkalien und der alkalischen Erden austreiben, andrerseits aber treibt bei sehr erhöhter Temperatur das Wasser die Kohlensäure nicht nur aus der kohlensauren Kalkerde, sondern auch aus der kohlensauren Baryterde und den kohlensauren Alkalien aus, aber bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei der Kochhitze vermag das Wasser nicht die beiden kohlensauren Erden zu zerlegen, auch nicht einmal einen kleinen Theil der Kohlensäure auszutreiben, selbst wenn es in bedeutenden Mengen angewandt wird, denn wenn die Auflösungen der neutralen Salze der beiden Erden, auch wenn sie sehr verdünnt sind und kochend angewandt werden, durch Auflösungen neutraler kohlensaurer Alkalien zerlegt werden, so erhält man neutrale kohlensaure Baryterde und Kalkerde.

Solche Widersprüche finden sehr häufig statt, wenn schwache Verwandtschaften thätig sind; und wir treffen sie weit weniger bei Zersetzungen an, die in Folge starker Verwandtschaften entstehen. Denn in diesem Falle werden die Nebeneinflüsse leicht mehr oder weniger vollständig überwunden; sie äußern aber ihre Wirkungen, wenn Körper von schwacher Verwandtschaft mit einander in Berührung kommen und sich gegenseitig zersetzen. Diese Nebeneinflüsse können gewöhnlich schwer bestimmt werden, und lassen sich oft so wenig beurtheilen, daßs man die Resultate einer solchen Zersetzung schwer voraussehen kann, und diese können oft verschieden ausfallen, wenn man auch meint, dieselbe Operationsmethode eingeschlagen zu haben.

Bei jenem Einwirken des Wassers und der Kohlensäure auf Baryterde und Kalkerde ist namentlich ein Moment noch hervorzuheben, welcher das Resultat der Processe mit bedingen kann. Es ist dieß die Verwandtschaft des Carbonats zum Hydrate, worauf ich im Anfange dieser Abhandlung und bei mehreren anderen Gelegenheiten aufmerksam gemacht habe. Diese Verwandtschaft ist die Ursach, daß reine Baryterde und Kalkerde nur bei Gegenwart von Wasser Kohlensäure anziehen; und eine Verbindung von Kalkerdehydrat mit kohlensaurer Kalkerde verwandelt sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht vollständig in neutrale kohlensaure Kalkerde. Fuchs ') fand, daß gebrannte Kalkerde, welche drei Jahre hindurch der Luft, also der vereinten Wirkung der Kohlensäure und des Wassers ausgesetzt worden war, noch Kalkhy-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 27, S. 603.

drat enthielt. Wird nach seinen Versuchen gebrannte Kalkerde 3 Monate hindurch der Luft ausgesetzt, so hört nach dieser Zeit die Gewichtsvermehrung, die in den ersten Tagen sehr merklich, dann immer langsamer von statten geht, ganz auf und es bildet sich eine Verbindung aus gleichen Atomen kohlensaurer Kalkerde und Kalkhydrat (Ča Č + Ča H) bestehend.

Diese Erfahrungen stimmen mit denen von John und von d'Arcet überein, welche fanden, dass die Kalkerde im gewöhnlichen Lustmörtel, selbst wenn er sehr alt geworden ist, nie vollständig mit Kohlensäure gesättigt sey. Nur wenn der Mörtel Jahrhunderte oder Jahrtausende alt geworden ist, wie in den Bauten der alten Römer, scheint die Kalkerde sich ziemlich vollständig mit Kohlensäure gesättigt zu haben '). Auch in der Natur kommt die kohlensaure Kalkerde, in so großen Massen sie sich auch findet, nicht mit Kalkerdehydrat verbunden vor.

Die Verwandtschaft der Baryterde und der Kalkerde zum Wasser ist bedeutend verschieden, je nachdem jene Basen einer größeren oder geringeren Hitze ausgesetzt gewesen sind. Wenn man reine kohlensaure Kalkerde bei zu starker Hitze gebrannt hat, so verbindet sie sich weit langsamer mit Wasser, und erwärmt sich weit später durch dasselbe, als wenn sie einer minder starken Hitze ausgesetzt gewesen ist. Die größte und plötzlichste Hitze erzeugt sich durch Kalkerde mit Wasser, wenn dieselbe aus der kohlensauren Kalkerde durch ein so schwaches Erhitzen erhalten worden ist, dass sie noch bedeutende Mengen von Kohlensäure enthält. Ich habe durch eigene Erfahrungen wenigstens nicht die Aussage eines berühmten Chemikers bestätigen können, dass, wenn kohlensaurer Kalk in mässiger Rothglühhitze gebrannt wird, und er ungefähr nur die Hälfte der Kohlensäure verloren hat, er sich mit Wasser nicht löscht, sondern damit erhärtet und eine Verbindung von Carbonat und Hydrat bildet 2).

¹⁾ Ann. de Chimie Bd. 74, S. 313.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 27, S. 604.

Andererseits bin ich auch der Ansicht, dass der sogenannte todtgebrannte Kalk die Eigenschaft, sich nicht unter Erhitzung mit Wasser zu verbinden, wenigstens zum Theil fremden Bestandtheilen verdankt.

Baryterde, wenn sie durch Zersetzung von salpetersaurer Baryterde vermittelst einer zu starken Hitze erzeugt worden ist, verbindet sich sehr langsam mit Wasser, während sie, wenn sie durch geringere Hitze aus demselben Salze erzeugt worden ist, bei Behandlung mit Wasser augenblicklich eine sehr bedeutende Wärme entwickelt, durch welche das überschüssige Wasser sogleich in Dampf verwandelt wird.

Durch die höhere Temperatur werden die Erden in einen dichtern Zustand versetzt und sintern mehr zusammen, weshalb sie dann der Einwirkung des Wassers mehr widerstehen. Ein noch auffallenderes Beispiel als die beiden alkalischen Erden bietet, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe 1), in dieser Hinsicht die Magnesia dar. Wenn diese durch die gelindeste Glühhitze aus dem kohlensauren Magnesiahydrat bereitet wird, so erwärmt sie sich nicht im Mindesten mit Wasser; wird sie aber aus der wasserhaltigen neutralen kohlensauren Magnesia durch eine lange dauernde Erhitzung bei nur 300° C. erhalten, so erwärmt sie sich, in Berührung mit Wasser gebracht, sehr stark. Andererseits erhält die Magnesia, wenn sie der heftigsten Hitze des Porcellanosens ausgesetzt gewesen ist, eine solche Dichtigkeit, dass sie unlöslich in Säuren zu seyn scheint; nur nach langer Behandlung mit denselben wird sie aufgelöst; zur vollständigen Auflösung gehört indessen sehr lange Zeit 2).

Das Verhalten der Hydrate des Kalis und Natrons gegen trocknes Kohlensäuregas zeigt einige Eigenthümlichkeiten, und beide Hydrate verhalten sich in dieser Hinsicht wesentlich verschieden.

Es ist bekannt, dass beide Hydrate nur dann schnell

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 83, S. 450.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 74, S. 438.

und leicht bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlensäuregas absorbiren, wenn man sie befeuchtet, oder wenn man sie in einem Hydrat anwendet, welches mehr Wasser enthält, als die Hydrate im geschmolzenen Zustand.

Dann absorbirt besonders das befeuchtete Kalihydrat das Kohlensäuregas mit Schnelligkeit, und mit Recht benutzt man dasselbe vorzugsweise bei Analysen von Gasarten zu diesem Zwecke.

Auffallend langsamer absobirt das befeuchtete Natronhydrat die Kohlensäure. Während vom befeuchteten Kalihydrat in einem Cylinder das Kohlensäuregas in wenigen Stunden vollständig absorbirt worden war, gebrauchte eine entsprechende Menge des befeuchteten Natronhydrats mehr als 24 Stunden Zeit, um in einem gleich großen Cylinder das Kohlensäureges zu absorbiren.

Frisch geschmolzenes Kalihydrat absorbirt ganz trocknes Kohlensäuregas gar nicht. Unmittelbar nachdem dasselbe in das Gas gebracht worden, stieg das sperrende Quecksilber um 1 bis 2 Kubikcentimeter, wohl nur weil eine Spur von Feuchtigkeit zugegen war, dann aber 5 Wochen hindurch nicht im Mindesten.

Natronhydrat im frisch geschmolzenen Zustande hingegen scheint anfänglich das getrocknete Kohlensäuregas ebenfalls gar nicht zu absorbiren, aber nach und nach stieg das sperrende Quecksilber, zwar äußerst langsam aber nach mehreren Tagen war die ganze Menge des Kohlensäuregases von dem Alkali absorbirt worden.

Dieser Versuch, der mit demselben Erfolge wiederholt wurde, muste die Vermuthung erregen, dass das frisch geschmolzene Natronhydrat mehr als ein Atom Wasser enthalte, und dem Kalihydrat (KH) nicht analog zusammengesetzt wäre. Aber eine Analyse des geschmolzenen Natronhydrats, nach der Methode von Schafgotsch vermittelst geschmolzenen Borax ausgeführt, bestätigte diese Vermuthung keinesweges. 2,361 Grm. des Natronhydrats zeigten einen Wassergehalt von 0,531 Grm. oder von

22,50 Proc. Der berechnete Wassergehalt im Natronhydrat ist 22,40 Proc.

Bei der Behandlung des Kalihydrats mit Kohlensäure muß also, wenn letztere absobirt werden soll, noch Wasser hinzugefügt werden, damit sich eine Verbindung von kohlensaurem Kali mit einem Kalihydrat bilden kann, das mehr Wasser, als das geschmolzene enthält, oder vielleicht damit ein wasserbaltiges kohlensaures Kali sich mit Kalihydrat verbinden kann.

Wenn indessen geschmolzenes Kalihydrat bei erhöhter Temperatur mit Kohlensäuregas behandelt wird, so verwandelt es sich leicht unter Abscheidung von Wasser in Das frisch geschmolzene Kalihydrat kohlensaures Kali. wurde in einem Schiffchen von Silber in einer Glasröhre erhitzt, während ein Strom von gut getrocknetem Kohlensäuregas darüber geleitet wurde. Schon beim schwachen Erhitzen fand die Verwandlung statt, aber die ganze Menge des Hydrats konnte nicht in Carbonat verwandelt werden, weil das unter dem gebildeten Carbonat noch liegende Hydrat durch dieses gegen die Einwirkung der Kohlensäure geschützt wurde. 1,503 Grm. des Kalihydrats vermehrten sich durch schwaches Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas, nur um 0,188 Grm., welche Gewichtsvermehrung durch ein stärkeres Erhitzen, das bis zur Rothgluth gesteigert wurde, nicht zunahm. Wäre die vollständige Verwandlung des Carbonats in Hydrat erfolgt, so hätte die Gewichtszunahme 0,366 Grm. betragen müssen.

Aehnlich dem Kalihydrat verhält sich das geschmolzene Natronhydrat gegen Kohlensäuregas bei erhöhter Temperatur. Durch schwaches und darauf stärkeres Erhitzen nahm es lange nicht die zur Bildung von kohlensaurem Natron nöthige Menge von Kohlensäure auf.

Dass aber in diesen Fällen keine chemischen Verbindungen von Hydrat mit Carbonat erzeugt wurden, welche mit einer gewissen Hartnäckigkeit der Einwirkung der Kohlensäure bei erhöhter Temperatur widerstehen, sondern das nur das gebildete geschmolzene Carbonat das noch

unzersetzte geschmolzene Hydrat gegen die fernere Einwirkung der Kohlensäure geschützt hat, ergab sich einfach daraus, daß, als das erhaltene Product zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser behandelt wurde, zuerst die Auflösungen mit Silberoxydlösung einen rein weißen Niederschlag hervorbrachten; zuletzt aber erzeugten sich Lösungen, in welchen braune Fällungen sich bildeten, selbst auch wenn ein Ueberschuß der Silberoxydlösung hinzugefügt wurde.

Da wir das gegenseitige Verhalten der Kohlensäure und des Wassers, wegen der schwachen Verwandtschaft, welche sie gegen andere Substanzen äußern, in sehr vielen Fällen nicht genügend zu erklären vermögen, so müssen wir uns für jetzt begnügen, die Thatsachen zu erwähnen, welche gegenwärtig oft paradox erscheinen mögen, welche aber für künftige Forschungen Material zur Erörterung liefern können.

Es ist auffallend, dass oft Substanzen, welche die Kohlensäure mit Begierde anziehen, dieselbe nicht bei Abwesenheit von Wasser zu absorbiren im Stande sind. Wir haben gesehen, dass bei gewöhnlicher Temperatur die trocknen alkalischen Erden, und das Kalihydrat KH diess nicht zu thun vermögen; aber auch selbst bei erhöhter Temperatur nehmen manche Substanzen die Kohlensäure nicht auf, und verbinden sich nur bei Gegenwart von Wasser mit derselben.

Zu diesen Substanzen gehört der sogenannte neutrale Borax, NaB, der schon im krystallisirten wasserhaltigen Zustande, noch schneller in der Auflösung, Kohlensäure auszieht, und dann gewöhnlichen Borax NaB² und kohlensaures Natron bildet. Es ist schwer, die Krystalle des Salzes zu entwässern, ohne das es nicht während des Entwässerns Kohlensäure anzieht. Hat man aber vollständig das Wasser verjagt, so zieht es keine Kohlensäure an, wenn dieselbe ihm vollkommen wasserfrei dargeboten wird. Ich habe über das trockne Salz bei der Rothgluth lange

trocknes Kohlensäuregas geleitet, ohne dass es dadurch an Gewicht zunahm, was wir auch sehr erklärlich finden müssen, da bei der Rothgluth aus dem kohlensauren Natron Köhlensäure durch Borax ausgetrieben wird, aber auch bei der gewöhnlichen Temperatur nimmt das vollkommen trockne Salz nach langer Zeit nur dann Kohlensäure auf, wenn diese nicht vollkommen trocken ist.

Erklärlicher ist es, dass das phosphorsaure Natron Na⁸P unter denselben Umständen wie der neutrale Barax trockne Kohlensäure nicht absorbirt. Dieses Salz ist noch schwerer zu entwässern, ohne dass es nicht während des Entwässerns etwas Kohlensäure anzieht als dies bei dem neutralen Borax der Fall ist. Aber vollständig entwässert zieht es keine Kohlensäure an, wenn diese im trocknen Zustand bei der Rothgluth über dasselbe geleitet wird, und bei gewöhnlicher Temperatur muss die Kohlensäure nicht vollkommen trocken seyn, wenn sie absorbirt werden soll. Es scheint aber dieses Salz nur dann kohlensaures Natron erzeugen zu können, wenn zugleich sich auch Na²H P bildet; die Anwesenheit des Wassers ist daher bei der Zersetzung durchaus nothwendig.

Wenn Wasser und Kohlensäure sich gegenseitig aus ihren Verbindungen austreiben und als Säuren auftreten, so unterscheiden sich beide wesentlich in einer Hinsicht. Das Wasser gehört zu den Oxyden, welche gegen starke Basen die Rolle der Säure spielen, aber mit starken Säuren verbunden, als Base betrachtet werden muß. Ich habe früher gezeigt, daß wenn es als Base auftritt, es andere schwache Basen aus ihren Verbindungen mit Säuren abscheiden kann. — Die Kohlensäure ist zwar jedenfalls eine der schwächsten Säuren, aber nie, auch nicht gegen die stärksten Säuren tritt sie als Base auf.

Daher verbindet sich die Kohlensäure nicht mit Wasser zu einer chemischen Verbindung. Sie zeigt vorzugsweise diese Eigenschaft, und theilt sie nur mit solchen unorganischen Säuren, die auf nassem Wege gleich schwache

Säuren wie die Kohlensäure sind, namentlich mit der Borsäure und der Kieselsäure, die wenigstens ihren Wassergehalt leicht verlieren, und sich dann in ihren chemischen Eigenschaften nicht wesentlich verändern. Die meisten von den Metalloxyden, die nur selten als Basen und öfterer als schwache Säuren auftreten, zeigen dieselbe Eigenschaft. Auch unter den organischen Säuren finden wir etwas Aehnliches. Nur die schwächsten von ihnen können wasserfrei dargestellt werden, wie z. B. die verschiedenen Gerbsäuren, die man als wasserfrei betrachten kann, obgleich auch sie von einigen Chemikern für wasserhaltig gehalten werden, und mehrere Harze, namentlich die, welche viel Sauerstoff enthalten.

Es giebt indessen Verbindungen, in welchen man in der That die Kohlensäure als mit Wasser verbunden annehmen kann. Es sind diess die alkalischen Bicarbonate von Kali und von Natron.

Es ist bekannt, dass beide nicht ohne Wasser dargestellt werden können, und dass, wenn das zweite Atom von Kohlensäure, das in diesen Salzen nur schwach gebunden ist, durch erhöhte Temperatur ausgetrieben wird, es gemeinschaftlich mit dem Wasser entweicht.

Betrachtet man die Kohlensäure als eine sogenannte einbasische Säure, so sind die Bicarbonate der Alkalien saure Salze, oder man kann sie betrachten, wie so viele saure Salze als neutrale Doppelsalze, in welchen die Säure mit zwei Basen, von denen die eine Wasser, verbunden ist.

Bei letzterer Annahme aber müßte das Wasser Base gegen Kohlensäure seyn, eine Ansicht, welche durch die Versuche, welche in dieser Abhandlung mitgetheilt sind, nicht bekräftigt werden kann.

Es schien mir möglich durch Versuche zu entscheiden, ob in den Bicarbonaten der Alkalien eine chemische Verbindung von Wasser und Kohlensäure angenommen werden kann.

Das

Das krystallisirte zweifach-kohlensaure Kali im zerriebenen Zustande, erleidet, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe '), im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure und über trocknem Kalihydrat nur einen unbedeutenden Verlust, 0,05 bis 0,21 Proc. im ersten und 0,49 Proc. im zweiten Falle.

Wurde das Salz einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so betrug der Gewichtsverlust 0,20 Proc. Bis zu 130° C. erhitzt, war der Gewichtsverlust 8,26 Proc. und bei 150° 15.30 Proc. Bei andern Versuchen war der Gewichtsverlust bei diesen Temperaturen größer oder geringer, je nachdem das Salz derselben längere oder kürzere Zeit ausgesetzt worden war. Bei 160° C. betrug der Gewichtsverlust 30,83 Proc., und auch nach einem Erhitzen von vielen Stunden bei dieser Temperatur verminderte sich das Gewicht des Salzes nicht mehr. Aber der Gewichtsverlust bei 160° beträgt ganz nahe so viel, wie der Gehalt des Wassers und des zweiten Atoms der Kohlensäure. Wurde das Salz darauf schwach geglüht, so erlitt es nur noch einen Gewichtsverlust von 0,20 Proc. -Das angewandte zweifach-kohlensaure Kali hatte also durchs Erhitzen an Wasser und Kohlensäure genau so viel verloren, wie es nach der Berechnung erfolgen soll, denn es besteht nach dieser im Hundert aus:

Einfach kohlensaures Kali 69,04 Kohlensäure und Wasser 30,96 100,00.

Das zweifach-kohlensaure Kali verliert also schon bei 160° das Wasser und das zweite Atom der Kohlensäure. Nach Jacquelain fängt das Bicarbonat von Kali erst bei 190° C. an sich zu zersetzen 2).

Das zweifach-kohlensaure Kali wurde bei einem neuen Versuche mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 130° C. ausgesetzt. Ein Theil des Rückstands wurde der Untersuchung unterworfen; er bestand nach den Versu-

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. 32, S. 209. Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.



¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 34, S. 149.

chen des Hrn. Weber, der auch sämmtlich die folgenden quantitativen Untersuchungen angestellt hat, im Hundert aus:

		Sauerstoff
Kali	54,52	9,25
Kohlensäure	38,26	27,83
\mathbf{W} asser	7,22	6,41
	100,00.	

Das Uebrige wurde darauf zehn Stunden hindurch bei einer Temperatur von 130° bis 140° C. erhitzt, und ein Theil wiederum zur Untersuchung angewandt. Er bestand aus:

		Sauerstoff.
Kali	58,28	9,89
Kohlensäure	35,76	26,01
Wasser	5,96	5,30
-	100,00.	·

Der erhaltene Rückstand wurde nun mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 150°C. ausgesetzt. Er zeigte dann in einem Theile sich folgendermaßen zusammengesetzt:

		Sauerstoff.
Kali	63,82	10,83
Kohlensäure	34,26	24,92
Wasser	1,92	1,71
•	100,00.	•

Wäre das Uebrige einer Temperatur von 160° ausgesetzt worden, so würde man, wie aus dem oben beschriebenen Versuche sich ergiebt einfach-kohlensaures Kali erhalten haben, welches im Hundert besteht aus:

		Sauerstoff
Kali ·	68,18	11,57
Kohlensäure	31,82	23,14
-	100,00.	

Berechnet man die erhaltenen Resultate auf die Menge des Kali's, welches im unzersetzten zweifach-kohlensauren Salze enthalten ist, so erhält man folgende Zusammensetzungen:

Unzersetztes a	weifach-	Nach dem ersten Er- hitzen.	Nach dem zweiten Er- hitzen.	Nach dem dritten Er- hitzen.	Einfach- kohlens. Kali.
Kali	47,07	47,07	47,07	47,07	47,07
Kohlensäure	e 43,93	33,03	28,88	25,27	21,97
Wasser	9,00	6,23	4,81	1,41	
-	100,00	(86,33)	(80,76)	(73,75)	(69,04).
	rchs Erhitzer erjagte:	n			
Ko	hlensäure	10,90	4,15	3,61	3,30
W	asser	2,77 ·	1,42	3,40	1,41
		100,00	86,33	80,76	73,75.

Wäre im zweifach-kohlensauren Kali das zweite Atom der Kohlensäure mit dem Wasser als eine chemische Verbindung enthalten gewesen, in denen die Bestandtheile mit einer gewissen Innigkeit verbunden sind, so würden aus dem Bicarbonate durchs Erhitzen Kohlensäure und Wasser gleichförmig verflüchtigt worden seyn. Dass diess aber nicht der Fall gewesen ist, ergiebt sich aus den Resultaten der beschriebenen Versuche. Durch allmäliges Erhitzen entweichen aus dem Bicarbonate Quantitäten von Kohlensäure und von Wasser, die in gar keinem bestimmten Verhältnisse zu einander stehen; denn die Mengen des Wassers verhielten sich zu denen der Kohlensäure nach den angegebenen Versuchen folgendermassen:

I. 1:3,94 II. 1:2,92 III. 1:1,06 IV. 1:2,37.

Es folgt hieraus, dass wenn man das Bicarbonat als eine Verbindung von einfach-kohlensaurem Kali mit Kohlensäure und Wasser ansieht, letzteres gleichsam als Krystallwasser enthalten gewesen seyn muss.

Das zweifach-kohlensaure Natron verliert das Wasser und das zweite Atom der Kohlensäure bei einer niedrigeren Temperatur als das zweifach-kohlensaure Kali. Wird das Salz im zerriebenen Zustande einer Temperatur von nur

Digitized by Google

19 *

100° C. ausgesetzt, so kann es vollständig in einfachkohlensaures Natron verwandelt werden. Eine Quantität
von 5,150 Grm. des Bicarbonats mußten aber drei Tage
bei dieser Temperatur erhalten werden; sie wogen danu
3,277 Grm., und hatten also einen Gewichtsverlust von
36,37 Proc. erlitten. Der Verlust muß 36,84 Proc. betragen, wenn das zweite Atom der Kohlensäure und das
Wasser entwichen waren. Durch ein gelindes Glühen
wurde das Gewicht des Salzes zu 3,270 Grm. vermindert;
der Gewichtsverlust war also dann 36,50 Proc.

Das zweifach kohlensaure Natron verliert also im trocknen Zustande das Wasser und das zweite Atom der Kohlensäure schon bei der Kochhitze des Wassers, obgleich
außerordentlich langsam. Jedenfalls scheint es nicht rathsam, das Salz bei seiner Bereitung im Großen zum Trocknen dieser Temperatur auszusetzen, wenigstens nicht lange,
wie ich es an Orten gesehen habe, wo man das Bicarbonat fabrikmäßig bereitet.

Das Natron-Bicarbonat wurde so lange der Temperatur von 100° C. ausgesetzt, bis es über 22 Proc. verloren hatte. Die Untersuchung zeigte dann folgende Zusammensetzung im Hundert:

		Sauerstoff.
Natron	48,58	12,97
Kohlensäure	46,66	33,94
Wasser	4,76	4,23
-	100,00.	

Berechnet man das erhaltene Resultat auf die Menge des Natrons, welche im Bicarbonate enthalten ist, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Unzersetztes zweifach -		Nach dem Er	
kohle	ensaures Natron.	hitzen.	
Natron	37,04	37,04	
Kohlensäure	52,27	35,57	
Wasser .	10,69	3,63	
	100,00.	76.24.	

Durchs Erhitzen	•	
verjagte		Sauerstoff.
Kohlensäure	16,70	12,14
Wasser	7,06	6,27
-	100,00.	

Beim Erhitzen des Natron-Bicarbonats sind bei diesem Versuche Kohlensäure und Wasser beinahe, aber doch nicht ganz zu gleichen Atomen, wie sie mit dem einfachkohlensauren Salze verbunden angenommen werden können, verslüchtigt worden. Diess mag aber, wenn man von dem Verhalten des Kali-Bicarbonats auf das des Natron-Bicarbonats schließt, wohl mehr Zufall seyn.

Anhang.

Ueber die Niederschläge, welche in den Auflösungen der Salze der alkalischen Erden durch zweifach-kohlensaure Alkalien entstehen.

Es ist in diesen Untersuchungen nicht von der Einwirkung der zweifach-kohlensauren Alkalien auf die Salze der alkalischen Erden gehandelt worden. Die Angaben, die man darüber in den Lehrbüchern findet, sind oft in etwas widersprechend; es mußte mir aber viel daran liegen, diese Einwirkung genau kennen zu lernen, um die zweifach-kohlensauren mit den zweifach-borsauren Alkalien oder vielmehr mit dem gewöhnlichen Borax in ihrem Verbalten zu den Salzen der alkalischen Erden vergleichen zu können.

Darin stimmen die meisten Chemiker überein, dass durch die zweisach-kohlensauren Alkalien nicht zweisach-kohlensaure alkalische Erden im sesten Zustande, sondern nur in Auslösungen erhalten werden können. Aber Boussing ault giebt an '), dass man durch Fällung von Auslösungen von Chlorbaryum und von anderthalbsach-kohlensaurem Natron (dem natürlichen, in Süd-Amerika unter dem Namen Urao sich sindenden) eine anderthalbsach-kohlensaure Baryterde erhalte, die merklich löslich in Wasser sey, denn obgleich ein Ueberschus des Natronsalzes zur Fällung angewandt

¹⁾ Ann. de Chimie et de Phisique Bd. 29, S. 287.

wurde, so trübte sich das Wasser durch hinzugefügte Schwefelsäure. Bei der Fällung konnte keine Entwicklung von Kohlensäure wahrgenommen werden. Der Niederschlag hatte die Zusammensetzung 2Ba + 3 C.

Ein solches Salz musste leichter als durch anderthalbfach- durch zweifach-kohlensaures Alkali erhalten werden können, aber obgleich eine Chlorbaryumauflösung in verschiedenen Verhältnissen mit demselben behandelt wurde, so konnte nur einfach-kohlensaure Baryterde dargestellt werden. Es wurden folgende Versuche angestellt:

I. Gleiche Atomgewichte von Chlorbaryum und von zweifach-kohlensaurem Kali, jedes der Salze in 20 Theilen kalten Wassers gelöst, wurden so mit einander gemischt, dass die Lösung des Kalisalzes nach und nach zu der des Chlorbaryums gesetzt wurde. Zuerst entstand nur eine geringe Trübung, die aber sich vollständig wieder auflöste; nachdem ungefähr ‡ der Kalilösung verwandt worden war, ohne dass ein Niederschlag sich erzeugt hatte, konnte erst durch den Rest eine Fällung, aber in nicht bedeutender Menge, erhalten werden, die sich durchs Stehen nicht sichtlich vermehrte. Es war bei der Fällung keine Kohlensäure-Entwicklung zu bemerken, erst nachdem der Niederschlag eine halbe Stunde hindurch gestanden hatte, fingen an kleine Gasblasen in die Höhe zu steigen. Nach dieser Zeit wurde er filtrirt und ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliesspapier gepresst.

Durch Salpetersäure wurden aus ihm 15,41 Proc. Kohlensäure ausgetrieben; die salpetersaure Auflösung gab mit Silberoxydlösung versetzt, nur eine Opalisirung. Durchs Glühen blieben 58,3 Proc. kohlensaure Baryerde zurück, welche in schwefelsaure Baryterde verwandelt 57,07 Proc. gaben. Das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Baryterde in dem seuchten Niederschlage war daher solgendes.

Baryterde 57,07 5,95 Kohlensäure 15,41 11,21. Der Verlust besteht in Wasser, sowie in geringen Mengen von Chlor und von Kali.

Die von der ausgeschiedenen kohlensauren Baryterde getrennte Flüssigkeit enthielt noch sehr viel Baryterde aufgelöst. Sie wurde vier Wochen hindurch bei Seite gesetzt; während dieser ganzen Zeit bildeten sich auf der Obersläche derselben deutlich krystallinische Ueberzüge, und auch an den Wänden des Gefäses setzten sich krystallinische Krusten ab. Die Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit nur Spuren von aufgelöster Baryterde.

Das Ausgeschiedene bestand, außer undeutlich krystallinischen Massen, größtentheils aus deutlichen prismatischen Krystallen, wie dieß besonders die mikroskopische Untersuchung zeigte. Nachdem sie nur ein wenig mit kaltem Wasser abgespült worden, wurden sie zwischen Löschpapier gepreßt. Die Untersuchung der noch etwas feuchten Masse, durch Hrn. Weber, welcher auch die andern Analysen angestellt hat, ergab folgende Zusammensetzung:

 Baryterde
 73,55
 7,69

 Kohlensäure
 19,96
 14,52.

Die Menge der Baryterde ist gegen die der Kohlensäure, um etwas größer, als in der einfach-kohlensauren Baryterde, was aber nur von etwas noch eingemengtem unzersetztem Barytsalze herrühren kann.

II. Eine etwas concentrirte Chlorbaryumlösung wurde durch einen Ueberschuss einer Lösung von zweisach-kohlensaurem Kali zersetzt. Bei der Fällung fand eine starke Kohlensäure-Entwicklung statt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach dem Filtriren, ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliesspapier gepresst, und blieb 24 Stunden hindurch zwischen Fliesspapier liegen. Durchs Glühen erlitt er nur einen Verlust von 1,05 Proc., welche aus Feuchtigkeit bestanden. Also auch dieser Niederschlag bestand aus neutraler kohlensaurer Baryterde.

III. Ein Atomgewicht von Chlorbaryum und fast zwei des zweifach-kohlensauren Kalis, jedes der Salze in 20 Theilen kalten Wassers gelöst, wurde so mit einander gemischt, dass die Lösung des letztern in die des erstern gegossen wurde. Es entstand anfangs nur ein geringer Niederschlag, der sich aber durchs Stehen vermehrte. Das Ganze blieb während 14 Tage stehen, während welcher Zeit ununterbrochen kleine Gasbläschen aus dem Niederschlage und der Flüssigkeit ausstiegen. Der Niederschlag wurde nach dem Filtriren, ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliesspapier gepresst. Bei der mikroskopischen Besichtigung zeigte er sich nicht deutlich krystallinisch. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt keine Baryterde.

Durchs Glühen des Niederschlags erlitt dieselbe einen Verlust von 5,6 Proc. von Feuchtigkeit; durch Salpetersäure wurden 21,96 Proc. Kohlensäure entbunden. Das Verhältnis zwischen Baryterde und Kohlensäure war daher folgendes:

Baryterde 74,05 Sauerstoff. 7,74 Kohlensäure 21.96 15.97.

Es glückte also nicht aus Lösungen des Chlorbaryums durch Behandlung mit zweifach-kohlensaurem Kali eine kohlensaure Baryterde zu erhalten, die mehr Kohlensaure als das einfach-kohlensaure Salz enthält. Versuche durch das etwas schwerlöslichere zweifach-kohlensaure Natron, statt des zweifach-kohlensauren Kalis ein anderes Resultat zu erhalten, wurden nicht angestellt.

Aehnliche Versuche, aber mit gleichem ungünstigen Resultate, wurden mit Kalkerdesalzen angestellt.

I. Gleiche Atomgewichte von krystallisirtem Chlorcalcium und von zweifach-kohlensaurem Kali, jedes der Salze in 20 Theilen von kaltem Wasser aufgelöst, wurden mit einander vermischt. Die ersten Quantitäten der zur Chlorcalciumlösung gegossenen Kalilösung, brachten keine Trübung hervor; erst als ungefähr das letzte Achtel derselben hinzugefügt war, bildete sich ein geringer Niederschlag,

der durchs Stehen sich nicht vermehrte. Eine Kohlensäure-Entwicklung konnte dabei nicht bemerkt werden. Nach einer halben Stunde wurde die kleine Menge der erhaltenen Fällung filtrirt, und ohne sie auszuwaschen zwischen Fließpapier gepresst.

Durch Salpetersäure wurden 35,00 Proc. Kohlensäure entwickelt; die Auflösung gab mit Silberoxydlösung nur eine Opalisirung. Durch Glühen und nachherige Behandlung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak wurden 78,40 Proc. kohlensaure Kalkerde erhalten, die 44,00 Proc. Kalkerde entsprechen. Die unmittelbare Bestimmung ergab also folgendes Verhältnis:

_		Sauerstoff,
Kalkerde	44,00	12,51
Kohlensäure	35.00	25,45.

Der Verlust besteht in Wasser und in einer geringen Menge von Kali und Chlormetall, welche durch Pressen nicht entfernt werden konnten.

Die filtrirte Lösung setzte nach langem Stehen nur einen außerordentlich geringen Niederschlag ab.

II. Ein Atomgewicht des Chlorcalciums und zwei des zweifach-kohlensauren Kalis, jedes der Salze in 20 Theilen kalten Wassers gelöst, gaben anfänglich fast keine Fällung und erst nach mehreren Tagen hatte sich ein deutlich krystallinischer Niederschlag erzeugt. Das Ganze wurde 14 Tage hingestellt, während welcher Zeit ununterbrochen Gasblasen sich entwickelten. Der Niederschlag wurde ohne auszuwaschen zwischen Fliefspapier getrocknet. Durchs Auflösen in Salpetersäure wurden daraus 41,24 Proc. Kohlensäure entwickelt; durchs Glühen und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak wurden 95,88 Proc. kohlensaure Kalkerde erhalten. Das Verhältnis zwischen Base und Säure ist daher folgendes:

Kalkerde 53,92 Sauerstoff.
Kalkerde 53,92 15,33
Kohlensäure 41,24 30,00.

Das Fehlende bestand in Feuchtigkeit, und den gerin-

gen Mengen der Salze, die durchs Trocknen vermittelst Fliesspapier nicht völlig entfernt werden konnten.

Bei der mikroskopischen Besichtigung zeigte sich der Niederschlag aus großen und deutlichen Rhomboëdern bestehend. Schon mein Bruder hat vor längerer Zeit solche rhomboëdrischen Krystalle der kohlensauren Kalkerde erhalten, als er eine Auflösung der kohlensauren Kalkerde in kohlensaurem Wasser der Luft aussetzte!). Er erhielt sie zuweilen so groß, dass man ihre Form nicht allein mit blossen Augen erkennen, soudern auch ihre Winkel vermittelst des Reslexionsgoniometers messen konnte.

Die von dem krystallinischen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur sehr geringe Mengen von Kalkerde.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die alkalischen Erden, wenigstens Baryterde und Kalkerde, sich zu festen Verbindungen mit Kohlensäure nur als einfach-kohlensaure Salze verbinden, und dass die Verbindungen, welche mehr Kohlensäure enthalten nur aufgelöst bestehen können.

Ueber Albumin und Casein: von N. Lieberkühn. (Schluss von S. 130.)

Ueber die in der Milch vorkommende beim Kochen coagulirende Substanz.

In der Milch soll außer dem beschriebenen, an Alkali gebundenen, Körper ein anderer vorkommen, welcher die charakteristische Eigenschaft hat, durch Erhitzen zu gerinnen. Scherer hat gefunden, dass in der Flüssigkeit der sauer gewordenen Milch beim Erwärmen »eine dem Eiweis sich gleich verhaltende « Substanz niederfällt. C. G. Mitscherlich giebt in seinem Lehrbuch der Arzeneimittellehre (neueste

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 42, S. 353.

Auflage) an, dass Quevenne das Eiweis als constanten Bestandtheil der Milch nachgewiesen habe; Ouevenne trennte durch sehr dichtes Filtrirpapier die frische Milch in einen unlöslichen Theil, welcher auf dem Filtrum zurückblieb, und in einem löslichen, welcher ablief und eine opalisirende Flüssigkeit bildet, die beim Erhitzen sich trübt, wie eine verdünnte Auflösung von Eiweiß. Es gelang mir, diese Beobachtung bestätigt zu sehen, indem ich ein doppeltes Filtrum von besonders dichtem Papier anwandte. Lehmann hält es nicht für richtig, die coagulirbare Substanz, wie sie zuweilen in der Milch vorzukommen scheine. für eine in blosser Hitze coagulirbare Modification des Caseins zu nehmen, sondern glaubt, dass die Säure nur einen Theil des in der Lösung befindlichen Caseinnatrons in ein saures Salz verwandelt habe, und dass durch Erhitzen die sauern in Lösung gebliebenen Salze zersetzt werden und Casein herausfalle. Die Versuche, welche hier entscheiden, zerfallen in zwei Reihen, in die, wo Säure enthaltende, und in die, wo frische Milch angewandt wird. ist leicht, sich von der Richtigkeit der Scherer'schen Beobachtungen zu überzeugen; man lässt Milch sauer werden und filtrirt, oder man fällt frische Milch durch Essigsänre im Ueberschufs. Das Filtrat zeigt in beiden Fällen durch Erhitzen eine deutliche Coagulation. Möglicherweise könnte auch folgender Versuch über die Gegenwart des Eiweiss Aufschluss geben. Neutral reagirende Milch wurde bei 40° C. auf dem Wasserbade eingedampft; der weiße Rückstand wurde pulverisirt, mit wenig Wasser zu einem Brei zusammengerieben und so auf ein Filtrum gebracht; das opalisirende Filtrat gerann beim Erhitzen in Flocken, und wenn es vorher mit etwas Wasser verdünnt war, trübte es sich stark, ohne Flocken abzusetzen, gerade wie das nach Ouevenne gewonnene Serum der frischen Milch. Auch bei diesem Eindampfen zeigt die Milch zuletzt eine Beide Versuche gestatten die Annahme saure Reaction. von löslichem Eiweiss in der Milch nicht; denn 1) giebt gekochte Milch, mit Milchsäure oder Essigsäure zur Coa-

gulation gebracht, in der vom Niederschlag absiltrirten Flüssigkeit dieselbe Erscheinung, wie die ungekochte, und 2) lässt sich auch aus neutraler, bei 100° C. abgedampfter Milch in der vorhin angeführten Weise die coagulirbare Substanz darstellen. Wäre diese aber lösliches Eiweifs. so hätte sie bei der angewandten hohen Temperatur unlöslich werden müssen. Die Erscheinung findet ihre Erklärung durch einen Vergleich mit dem Alkalialbuminat; versetzt man eine neutrale Lösung desselben mit wenig Essigsäure und erhitzt, so tritt sogleich Coagulation ein; es darf nicht zu viel Säure hinzugefügt werden, sonst gelingt der Versuch nicht, die Flüssigkeit muß eben sauer reagiren und der beim Zusatz sich bildende Niederschlag vollständig aufgelöst seyn. Der Process, der hier vor sich geht, ist anscheinend der, dass die Säure zuerst das Kali sättigt und das Albumin ausscheidet und im geringsten Ueberschuss es wieder auflöst, so dass sich in der Auflösung essigsaures oder milchsaures Kali, etwas freie Säure und Eiweiss befindet, welches beim Erwärmen herausfällt. Denn fällt man solche Auflösung mit absolutem Alkohol, so bekommt man coagulirtes Eiweiss als Niederschlag. Beiläusig sey nur hier eines auffallenden Verhaltens des Kalialbuminats gegen die Salpetersäure (oder Salzsäure) erwähnt, welches an den von Bence Jones analysirten Körper erinnert, den er in dem Harne eines an Knochenerweichung leidenden Menschen auffand. Versetzt man eine Lösung desselben mit wenig Salpetersäure, so entsteht ein Niederschlag, der im geringen Ueberschuss der Säure verschwindet und auf Zusatz von noch mehr wieder erscheint. aber beim Kochen der Flüssigkeit sich auflöst, um beim Erkalten als gelatinöse Masse wieder herauszufallen. Die blosse Gerinnbarkeit lehrt also über die Gegenwart von uncoagulirtem Eiweiss in einer sauren Flüssigkeit gar Nichts. Wie ist es aber nun mit der neutralen Lösung, wie sie Quevenne anwandte? Mitscherlich nimmt ohne weiteres die Existenz des löslichen Eiweiss in der Milch an. Quevenne's Versuch giebt hierüber keinen Aufschluss,

so sehr er auch anderweitig von Interesse ist: denn es lässt sich aus der bei 100° C. eingedampsten frischen, eben dem Organismus entzogenen Milch eine neutrale Flüssigkeit gewinnen, welche durch Erhitzen gerinnt. Frische noch warme Milch von deutlicher Alkalescenz wurde auf dem Wasserbade eingedampst, der weise Rückstand pulverisirt und mit wenig destillirtem Wasser zu einem. Brei angerieben, der keine Spur einer sauren Reaction zeigte: die durch Filtration abgesonderte opalisirende Flüssigkeit gerann beim Erwärmen. Diess kann aber nicht von uncoagulirtem Eiweiss herrühren. Möglicher Weise ist es jedoch dieselbe Substanz, oder das Casein in demselben Zustande, wie es in der frischen Milch, nach Quevenne's Versuch, die Gerinnung veranlasst. Dass auch neutrale Lösungen beim Erhitzen gerinnen können, die kein uncoagulirtes Eiweiss enthalten: diess zeigt die wässerige Lösung des Kalialbuminats, wenn man sie mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium versetzt und nun kocht; es tritt dann sogleich eine starke Coagulation ein.

Um mit Sicherheit festzustellen, ob lösliches Eiweiss in der normalen Milch vorhanden sey, giebt es nur ein Mittel: diess ist die Behandlung derselben nach der Methode von Wurtz. Frische Milch wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der ausgesüste Niederschlag, mit Wasser angerührt, längere Zeit einem Strome von Kohlensäure ausgesetzt.

In dem Filtrat fand sich jedoch auch nicht eine Spur einer durch Erwärmen coagulirbaren Substanz vor. Auch aus dem Albuminbleioxyd, welches durch Fällung einer Kalialbuminatlösung mittelst basisch essigsaurem Bleioxyd gewonnen ist, läfst sich durch einen Strom von Kohlensäure das coagulirbare Eiweiß nicht wieder abscheiden, während dieß doch so leicht gelingt, wenn das Albuminbleioxyd durch Fällung einer einfachen Lösung von dem Eiweiß der Eier dargestellt ist. Dadurch, daß das Eiweiß mit dem Kali in Verbindung getreten ist, hat es sein Verhalten verändert. Nach den angeführten Versuchen sind

wir nicht berechtigt, Eiweifs als normalen Bestandtheil der Milch anzunehmen.

Die in der Milch vorkommenden Formen des Caseins.

Die Formen, in denen wir bisher das Casein betrachtet haben, waren 1) in seiner Verbindung mit Alkali, wo es bisjetzt mit dem Kalialbuminat vollkommen übereinstimmende Eigenschaften zeigte; 2) nach der Einwirkung der Milchsäure im äußerst geringen Ueberschuss, wo es die Eigenschaften des in den Lehrbüchern beschriebenen löslichen Caseins darbot und durch Eindampfen nicht ganz frischer Milch gewonnen wurde. Auch das Kalialbuminat gab, mit etwas Milchsäure oder Phosphorsäure versetzt, beim Eindampsen eine sich gerade so verhaltende Substanz; 3) nach Einwirkung der Milchsäure oder Essigsäure in größerem Ueberschuss, wo es beim Erhitzen gerinnt. Auch diese Erscheinung konnte in dem Kalialbuminat durch einen Ueberschuss von Essigsäure und Erwärmen hervorgerusen werden; 4) in seiner coagulirbaren Form in neutralen Lösungen; so tritt es auf, wenn die Milch nach Quevenne's Methode filtrirt und das Filtrat gekocht wird, oder wenn man eben gemolkene Milch zur Trockne eindampft und mit kaltem Wasser den pulverisirten Ruckstand extrahirt. Das Kalialbuminat ist durch Erhitzen coagulirbar, wenn es mit einer wäßrigen Auflösung Chlorcalcium oder Chlorbarvum versetzt wird. In der ersten und vierten Form findet sich das Casein in der frischen Milch constant vor. außer diesen aber noch in einer, deren wir noch nicht Erwähnung gethan haben und deren wesentlichste Eigenschaft erst durch Quevenne's Versuch klar geworden Man erhält es in dieser, wenn man die Milch mit Essigsäure oder überhaupt einer solchen Säure fällt, welche das Kalialbuminat oder das Caseinnatron zwar niederschlägt. im geringsten Ueberschuss aber wieder vollständig auflöst. Was dann in der Milch ungelöst zurückbleibt, ist diese

Form. Sie wird auch auf die Weise als eigenthümlich erkannt, dass man in concentrirter Essigsäure einen Tropfen Milch fallen lässt, es bleibt dann eine zusammenhängende weisse Substanz zurück, die sich nur schwierig auflöst; nimmt man aber einen Tropfen Serum, nach Ouevenne dargestellt, oder einen Tropfen einer Kalialbuminatlösung. so verschwindet die Fällung sofort. Eine zweite Darstellungsmethode beruht darauf, dass das Caseinalkali, wie das Kalialbuminat, mit ätherhaltigem Weingeist gefällt und sogleich mit heißem Spiritus oder Wasser behandelt, sich ganz wieder auflöst; das Zurückbleibende ist dieses Casein; es hinterlässt bekanntlich eine neutral reagirende Asche. Endlich erhält man es direct nach Quevenne als Rückstand auf dem Filtrum, wenn man durch dichtes Filtrirpapier die in der Milch gelösten Substanzen entfernt werden. Daraus ersieht man das ihm besonders Eigenthümliche, dass es in der Milch nicht gelöst existirt, wie die andern Formen. Man könnte vielleicht daran denken, dass es trotzdem in der Milch aufgelöst wäre und die Poren des Filtrums es an dem Durchlaufen verhinderten, so wie man diess wohl am löslichen Eiereiweiss beobachtet, welches nur durch besondere Vorrichtungen filtrirbar wird: aber es ist leicht, sich vom Gegentheil zu überzeugen, man muß dann nur wenig Milch auf das Filtrum bringen, das Ablaufende reagirt noch alkalisch, wenn diess auch vorher geschah, und das Zurückbleibende lässt sich mit Wasser auswaschen; beim Eiweiss wird die erwähnte Eigenschaft nur durch die beigemengte sogenannte Zellensubstanz bewirkt; denn nach Wurtz dargestelltes uncoagulirtes Eiweiss geht ebenso leicht durchs Filtrum, wie andere wässrige Lösungen. Diese letzte Form des Caseins ist also dadurch charakteristisch, dass es sich bei Behandlung der Milch mit einem Ueberschuss von Essigsäure oder Milchsäure nicht mit auflöst, wie das an Natron gebundene, dass es sich ebenso verhält bei der Behandlung mit Weingeist und dass es ungelöst in der Milch existirt.

Ueber den Einfluß einiger Salze und Säuren auf das. Casein.

Es ist viel darüber verhandelt worden, ob die das Casein begleitenden Kalksalze auf dasselbe einen solchen Einfluss ausüben, dass dadurch die Einwirkung der Reagentien und Lösungsmittel modificirt werde. durch Wurtz's Versuche außer Zweisel gestellt ist, dass das lösliche Eiweiss ausschließlich vom Wasser gelöst erhalten, und seine Coagulirbarkeit durch keine andere Substanz bedingt ist, so gilt auch jetzt für das Alkalialbuminat und damit auch für das Caseinnatron, dass auf seine bekannten Eigenschaften die Kalksalze nicht influiren: obgleich es nicht gelingt, es in seiner löslichen Form von ihnen zu befreien, so findet sich doch beim Kalialbuminat alles analog vor und diess ist frei von jeder erheblichen Beimengung. Dass aber bei dem Casein eine so große Wandelbarkeit des Verhaltens existirt, davon liegt die Ursache, so weit wir es bis jetzt und zwar ausschließlich an der Milch der Kühe, beobachtet haben, in der steten Vermehrung der Milchsäure, der die Milch außerhalb des Organismus durch fortwährende Umbildung des Milchzuckers unterworfen ist. Hervorzuheben ist hier besonders, worauf Lehmann in seinem Lehrbuch der physiologischen Chemie aufmerksam macht, dass einmal eine säuerliche Caseinlösung, wenn sie trüb ist, durch Erhitzen völlig klar wird, ein ander Mal dagegen das Casein sich vollständig ausscheidet; hiervon ist einzig und allein die Ursache der größere oder geringere Gehalt an Säure. Denn versetzt man frische Milch mit so viel Essigsäure, dass sie eben coagulirt, filtrirt ab und kocht das Filtrat, so gerinnt es stark: versetzt man dagegen dieselbe Milch mit einer grössern Quantität dieser Säure, und kocht nun das Filtrat, so gerinnt es gar nicht, oder giesst man zu ersterem Filtrat noch etwas Essigsäure, so gerinnt es durch Erwärmen nicht mehr. Lehmann führt ferner an, dass Essigsäure in der Milch der Kühe sowohl als anderer Thiere nicht selten eine geringe Fällung bewirke, ein eigentliches CoaCoagulum sich aber erst beim Kochen ausscheide. Bei den Untersuchungen der Kuhmilch ist mir diese Erscheinung bis jetzt nicht vorgekommen; nur so viel steht fest, dass das Caseinalkali bei Zusatz von Essigsäure oder Milchsäure in nicht zu großem Ueberschuß durch Erhitzen gerinnt, und dass die frische Milch, wenn sie durch wenig Essigsäure nur theilweise coagulirt, stets einen stärkern Niederschlag absetzt, wenn man sie zugleich kocht; wurde sie nicht gekocht, sondern von Neuem Essigsäure in genügender Menge hinzugeführt, so gerann sie auch dann vollständiger; letzteres kann nur von dem eigenthümlichen Verhalten des nicht an Alkali gebundenen Caseins herrühren: denn das an Alkali gebundene löst sich im Ueberschuß der Säure sogleich wieder auf.

Durch die angeführten Versuche wird auch zugleich klar, wie unter gewissen Umständen die Essigsäure das Casein leichter, und unter andern wieder schwerer löst; es mag hier nur noch der Thatsache Erwähnung geschehen, dass concentrirte Essigsäure das getrocknete Casein wenig angreist, mag es dargestellt seyn, wie es will; die einzelnen Stücke werden durchscheinend und quellen aus; dasselbe gilt eben so vom coagulirten Eiweis: Kalialbuminat wurde mit Essigsäure bis zur schwach sauern Reaction versetzt, so dass sich der Niederschlag eben wieder auflöste, und nun durch Alkohol gefällt und das gewonnene Eiweis auf einem Filtrum ausgewaschen; noch seucht löste es sich leicht in concentrirter Essigsäure auf, getrocknet dagegen nicht.

Im Verlauf der gegenwärtigen Untersuchungen hat sich die Zahl der dem Albuminalkali und dem Caseinalkali gemeinsamen Eigenschaften um ein Bedeutendes vermehrt, bisher unbekannte Abweichungen treten aber nirgends auf, und es wäre wohl fraglich, ob man ehedem beide Substanzen mit verschiedene Namen belegt hätte, wenn man in Besitz dieser Thatsachen gewesen wäre. Trotzdem vermögen wir es doch noch nicht, die Identität beider zu behaupten, selbst wenn sie auch identisch wären. Dem

20

steht entgegen der bisher gefundene Unterschied im Schwefelgehalt und das Verhalten gegen die Schleimhaut des Magens. Auf Letzteres will man nicht mehr großes Gewicht legen, weil der dabei vorgehende Process ein völlig unbekannter ist, wie die Versuche von Selmi erst recht deutlich dargethan haben. Aber dennoch könnte gerade diess ein wahrhaft wissenschaftliches Unterscheidungsmerkmal werden, wenn das Dunkel ausgeklärt würde. Die Frage muss daher unerledigt bleiben; für jetzt wäre nur noch sestzustellen, welche Formen des Caseins dadurch zur Gerinnung gebracht werden. Auch der Werth der abweichenden Schweselbestimmung ist problematisch, deum für die Reinheit und Integrität des Caseins giebt es keine genügende Bürgschaft.

Das Natronalbuminat des Blutes.

Das Natronalbuminat des Blutes gewinnt man durch Fällen des Serums mit ätherhaltigem Weingeist und durch Extraction des Niederschlages mit kochendem Wasser oder Spiritus; versetzt man letzteren mit Aether, bis die flockige Fällung entsteht und trocknet dieselbe, so erhält man das Natronalbuminat in der unlöslichen Form; seine Lösungen weichen von denen des schon beschriebenen nicht weiter ab, als dass die Flüssigkeit niemals klar zu erhalten ist, und die Reinheit der Substanz nicht erzielt werden kann, daher wir auf eine nähere Untersuchung Verzicht leisten müssen.

Das Globulinnatron der Krystalllinse.

Aus Krystallinsen erhält man durch Auflösen derselben in Wasser, Fällung der filtrirten Lösung mit Alkohol und Aether, Extraction dieses Niederschlages mit kochendem Weingeist und Fällung der klaren Flüssigkeit mit Aether eine Substanz, welche sich mit kochendem Wasser und Weingeist nicht mehr auflöst, sobald sie an der Luft getrocknet wird, während sie auch vorher alle Eigenschaften des Kalialbuminat zeigt. Dieselbe lieferte 1,44 Proc.

in Wasser fast ganz löslicher, stark alkalisch reagirender Möglicher Weise nehmen die Lösungen des Globulinnatrons einen bedeutenden Theil des durch die Wärme coagulirbaren Globulin in sich auf und könnte daher der geringe Alkaligehalt kommen. Das durch Kochen coagulirte und rein ausgewaschene Globulin hinterlässt bekanntlich keinen alkalisch reagirenden Aschenrückstand. Lehmann hat die vom geronnenen Globulin abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft und viel kohlensaures Alkali (16,71 Proc.) in der Asche gefunden, was er in der gesammten Krystalllinsenlösung nicht beobachtete. Er nimmt an, dass das Alkali nicht an das Globulin, sondern an irgend eine organische Säure, wahrscheinlich Milchsäure, gebunden sey. Nach den von mir angestellten Versuchen ist diese Hypothese wohl nicht mehr gestattet. Das getrocknete fein pulverisirte Globulinnatron konnte nämlich wiederholt mit Wasser gekocht werden, ohne Etwas vom Natron zu verlieren; milchsaures Alkali hätte dabei jedenfalls, wenn auch nur theilweise, entfernt werden müssen; indessen blieb sich die Quantität des Aschenrückstandes gleich, mochte die fein gepulverte Substanz mit kochendem Wasser behandelt seyn oder nicht.

Die vorstehenden Untersuchungen haben im Wesentlichen Folgendes ergeben. Durch Behandlung einer Eiweisslösung mittelst concentrirter Kalilauge entsteht ohne Anwendung der Wärme eine gallertartige, elastische Substanz, welche um so consistenter wird, je concentrirter man das Eiweis anwendet; es ist ein Kalialbuminat, aus dem durch destillirtes Wasser, wenn auch nicht ohne Vermeidung von Verlust, das überschüssige freie Alkali ent-Die zurückbleibende Substanz löst fernt werden kann. sich in kochendem Wasser und Weingeist leicht auf. Aus den neutralen Lösungen lassen sich die Salze des Eiweisses in einem zur Analyse genügend reinen Zustande gewinnen. Das Verhalten gegen Reagentien und Lösungsmittel weicht von dem des löslichen Casein nicht ab. Vielmehr lässt 20 *

Digitized by Google

sich das Caseinalkali in einem analogen Zustande herstellen, wenn man seine weingeistige Lösung aus eben dem Organismus entlehnter Milch gewonnen, mit Aether fällt und den Niederschlag an der atmosphärischen Luft trocknet. Dasselbe gilt auch vom Natronalbuminat des Blutes und dem Globulinnatron der Krystalllinsen. Wie das Kalialbuminat beim Eindampsen auf dem Wasserbade durch beständige Zersetzung in die unlöslichen Häute von coagulirtem Eiweiss und in Kali zerfällt und der Rückstand fast unlöslich wird, so zerfällt auch die entsprechende Verbindung der Milch bei gleicher Behandlung in die unlöslichen Häute von coagulirtem Casein und in Alkali, und falls nicht ein besonderes Lösungsmittel im Rückstande vorhanden ist, löst sich in kochendem Wasser nur eine Spur von demselben auf. So ist es bei der ganz frischen Milch; später eingedampste, wenn auch noch neutral reagirende, hinterlässt einen schwach sauern, anscheinend etwas mehr löslichen Rückstand, welcher in der weingeistigen oder wäßrigen Auflösung dieselben Reactionen zeigt, wie das in den Lehrbüchern beschriebene lösliche Casein. diess gilt von einer Substanz, die man aus dem Kalialbuminat erhält, wenn man eine Auflösung desselben mit etwas Milchsäure oder Phosphorsäure versetzt, so zwar, dass der sich bildende Niederschlag wieder verschwindet, und nun eindampft und den schwach sauren Rückstand mit kochendem Wasser extrahirt. Das lösliche Casein in dieser Form ist daher ein Zersetzungsproduct und kommt als solches niemals im Organismus vor. In der Milch ist kein Eiweiss oder eine demselben analoge Form von freiem, durch Erwärmen gerinnenden, Casein nachweisbar; denn 1) die von Scherer entdeckte coagulirbare Substanz, welche sich dem Eiweiss gleich verhalten soll, gewinnt man nicht bloß, wenn frische Milch mit viel Milchsäure oder Essigsäure versetzt und das Filtrat erhitzt wird, sondern auch aus dem eben so dargestellten Filtrat der gekochten:

2) die gekochte und eingedampfte Milch liefert ebenso

wie die frische, bei 40° C. eingedampste, bei der Extraction mit kaltem Wasser eine durch Kochen coagulirende Flüssigkeit;

- 3) dass das nach Quevenne dargestellte neutrale, beim Erhitzen gerinnende, Serum freies Albumin enthalte, läst sich deshalb nicht behaupten, weil eben dem Organismus entnommene Milch, auf dem Wasserbade bei 100° C. eingedampst, und mit wenig kaltem Wasser extrahirt, gleichfalls eine neutrale coagulirbare Flüssigkeit liesert. Auch gerinnt das Kalialbuminat beim Kochen in seiner wäsrigen Lösung, wenn man es zuvor mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum versetzt. Demnach lehrt auch die Gerinnbarkeit einer neutralen Flüssigkeit Nichts über die Gegenwart von uncoagulirtem Eiweiss.
- 4) Die Milch liefert, nach Wurtz Methode behaudelt, nicht einmal Spuren von löslichem Eiweiss. Die in der frischen Milch vorkommende stickstoffhaltige Substanz zeigt folgende Formen: die dem Kalialbuminat entsprechende, eine beim Erhitzen gerinnende, eine durch Filtration vom Serum trennbare.

Bei den bisherigen Untersuchungen sind meistentheils diese drei Formen zugleich in Angriff genommen worden. Ob Albumin und Casein identisch sind, diess zu entscheiden, fehlen noch genauere Schwefelbestimmungen des letzteren in seinen verschiedenen Formen und die Aufklärung des bei der Fällung durch die Magenschleimhaut vorgehenden Processes. Phosphor enthalten beide Körper nicht.

VI. Bemerkungen über das mechanische Aequivalent der VV ärme; von A. F. Kupffer.

(Aus dem Bulletin de la classe physico-math. de l'acad. de St. Petersb. T. X p. 193.)

Wenn man einen an seinem oberen Ende besestigten senkrechten Draht an seinem unteren Ende mit einem Gewicht beschwert, so dehnt er sich um eine gewisse Größe aus. Man denke sich z. B. einen Draht, dessen Länge und Radius (ich setze voraus, daß sein Querschnitt ein Kreis sey) der Einheit gleich sind, von der Gewichtseinheit ausgedehnt, und nenne die Ausdehnung, die er dadurch erleidet, δ; wir wollen diese Größe die elastische Constante nehnen.

Wenn man denselben Draht vom Frierpunkt des Wassers bis zu seinem Kochpunkt erhitzt, so erleidet er auch eine Ausdehnung, die wir mit a bezeichnen wollen.

Die Wärmemenge, die diese Ausdehnung hervorbringt, läst sich nur vergleichungsweise bestimmen; man kann sich einen Wassercylinder denken, dessen Höhé und Radius bei 0° ebenfalls der Einheit gleich sind, und die Wärmemenge, die diesem Cylinder mitgetheilt werden mus, um ihn von 0° bis 100° zu erwärmen, der Einheit gleich setzen. Alsdann ist

m.S

die Wärmemenge, die dazu nöthig ist, um den oben genannten Draht von 0° bis 100° zu erhitzen; hier bedeutet m die specifische Wärme des Metalls, aus dem der Draht gemacht ist, und S sein specifisches Gewicht, auf Wasser bezogen.

Da nun die Ausdehnungen, die ein Draht erleidet, den angewandten Kräften proportional sind, so sieht man gleich, dass die Werthe von a und δ uns eine Vergleichung der ausdehnenden Kraft der Wärme mit der dehnenden Kraft eines Gewichts darbieten, oder mit anderen Worten, das jene Werthe uns ein Mittel an die Hand geben, das me-

chanische Aequivalent der Wärme zu bestimmen. Man muß hier nicht vergessen, daß die Wärme gleichmäßig nach allen Seiten wirkt, wie ein Druck: nun hat aber Poisson gezeigt, daß ein Gewicht, welches einen Draht um δ ausdehnt, als nach allen Seiten gleichmäßiger Druck angewandt, eine lineare Ausdehnung von $\frac{1}{2}\delta$ hervorbringen würde. Wir haben also

 $\frac{2a}{\delta}$

als das Verhältnis der mechanischen Wirkung der bezeichneten Wärmemenge zur mechanischen Wirkung eines Pfundes anzusehen. Um dieses Verhältnis in Zahlen auszudrücken, darf man nur für irgend eine Substanz die elastische Constante, den specifischen Wärmestoff und das specifische Gewicht, sowie auch ihre Ausdehnung durch die Wärme kennen.

In einer Abhandlung, die sich in den Denkschriften der St. Petersburger Academie der Wissenschaften 1) abgedruckt findet, habe ich die elastischen Constanten mehrerer Metalle bestimmt, aus der Schwingungsdauer 10 Fuss langer und eine Linie dicker Drähte, die an ihrem oberen Ende besestigt waren, an ihrem unteren aber einen mit Gewichten beschwerten horizontalen Hebel trugen, dessen Trägheitsmoment bekannt war. Diese Methode, die eine große Genauigkeit zuläst, gab mir folgende elastische Constanten (3), denen ich die specifischen Gewichte (S) der angewandten Drähte hinzustüge:

	δ.	S.
Eisendraht	0,00000001110	7,5536
Messingdraht	2139	8,4760
Platindraht	1269	20,9624
Silberdraht	2854	10,4845

Dieselben Metalle haben folgende specifische Wärmestoffe (m) und Ausdehnungen durch die Wärme (a):

¹⁾ Mémoires VI. Série Sc. math. et phys. T. V. p. 233 bis 302.

	specifische VVärmestoffe m.	Ausdehnung von 0° bis 100° C. a.
Eisen	0,11379	0,001182
Messing	0,09391	0,001878
Platin	0,03243	0,0008842
Silber	0,05701	0,001910.

Alle diese Werthe müssen der Gleichung

$$c.m.S.\frac{1}{2}\delta = a$$

entsprechen, in welcher c eben das mechanische Aequivalent der Wärme bedeutet, welche dazu nöthig ist, um die Temperatur des oft bezeichneten Cylinders von Wasser vom Frierpunkt bis zum Kochpunkt zu erheben; oder den Druck, in Pfunden ausgedrückt, den diese Wärmemenge ausübt.

Setzt man die obigen Werthe in die obige Gleichung, so erhält man:

für	den	Eisendraht	c = 2	247800
für	den	Messingdraht	c = 2	20600
für	den	Platindraht	c = 2	205050
für	den	Silberdraht	c = 2	23900
		Mittel	c=2	224325
		dessen le	og = \$	5,35088

Wenn man mit diesem Werthe von c die Ausdehnungen der. Metalle durch die Wärme berechnet, so erhält man

	a berechnet.	a beobachtet.
für Eisen	0,001070	0,001182
für Messing	0,001909	0,001878
für Platin	0,000968	0,000854
für Silber	0,001918	0,001910.

Eine genauere Uebereinstimmung war nicht zu erwarten, bei Größen, die von so verschiedenen Beobachtern und an so verschiedenen Individuen bestimmt worden sind, und auf welche der jedesmalige durch ihre Bearbeitung herbeigeführte Zustand der Metalle einen gewiß nicht unbedeutenden Einfluß ausübt. Ich bin eben damit beschäftigt, zwei der in Frage stehenden Größen, nämlich erst die

elastische Constante und dann die Ausdehnung durch die Wärme, an denselben Drähten zu bestimmen, und hoffe dann erst zu genaueren Resultaten zu gelangen.

Der Druck von 224325 rußsischen Pfunden wirkt auf die Oberfläche von π Quadratzollen, man hat also für 1 Quadratzoll

71441 Pfund

oder mehr als 4327 Atmosphären.

Das mechanische Aequivalent der Wärme kann auch auf eine andere Art ausgedrückt werden.

Der oben angeführte Metallcylinder wird durch die Schwerkraft eines Pfundes um die Größe δ ausgedehnt; das Gewicht $p=\frac{1}{\delta}$ würde ihn also um 1 Zoll verlängern; man kann also die elastische Kraft des Cylinders damit bezeichnen, daß man sagt, sie hebe das Gewicht p um 1 Zoll in die Höhe; denn sie hält der Kraft p, die um 1 Zoll herabgesunken ist, das Gleichgewicht.

Erhitzt man denselben Cylinder um 100° C., so dehnt er sich um die Größe a aus: nach der obigen Hypothese würde er sich um die Größe 2a ausdehnen, wenn die Wärme nur in einer Richtung wirkte, wie das Gewicht p; die Wärmemenge, die diese Ausdehnung hervorbringt, ist w.mS, wenn wir die Wärmemenge, die dazu gehört, um einen Cylinder Wasser von einer Höhe = Radius = 1 vom Frierpunkt bis zum Kochpunkt zu erhitzen, mit w bezeichnen.

Hieraus folgt, dass

$$\frac{w.m8}{2a}$$

die Wärmemenge ist, die eine Ausdehnung von 1 Zoll hervorbringen würde; oder da die Kräfte, die gleiche Wirkung hervorbringen, gleich seyn müssen, so ist

$$p = \frac{w \cdot m S}{2a}.$$

Wir haben aber auch

$$p = \frac{1}{\delta}$$
 und $\frac{m8\delta}{2a} = c$, also $w = c$.

Die Menge Wärme, die dazu nöthig ist, um einen Wassercylinder, dessen Höhe = Radius = 1 ist, vom Frierpunkt bis zum Kochpunkt zu erhitzen, ist also fähig 224325 russische Pfunde auf 1 Zoll Höhe zu heben.

Ein Wassercylinder, dessen Höhe = Radius = 1 ist, wiegt 0,1134 eines englischen Pfundes (bei der Temperatur der größten Dichtigkeit); die Anzahl der Fahrenheit'schen Grade, die zwischen dem Frier- und Kochpunkt enthalten sind, ist 180, und 1 rußisches Pfund = 0,9028 des engl. Pfundes; man hat also

$$\frac{c.0,9028}{0,1134.180} = 9921$$

für die Anzahl engl. Pfunde, welche die Wärme, welche dazu nöthig ist, um 1 engl. Pfund Wasser vom Frierpunkt bis zum Kochpunkt zu erhitzen, auf die Höhe von 1 Zoll zu erheben im Stande ist.

Joule fand durch Versuche über die Wärme, die durch Reibung entsteht

10680.

Durch Versuche über die Wärme, die bei Compression der Luft entwickelt wird, fand er

9876 und 9540.

Alle diese Zahlen weichen nicht sehr von einander ab.

Aus dem Verhältnis des Meters zum englischen oder russischen Zoll, und des Kilogramms zum russischen Pfund findet man leicht, dass die Wärme, die dazu nöthig ist, um 1 Kilogramm Wasser von 0° bis 1° zu erwärmen, eine Kraft ausübt, welche hinreichend ist, um 453 Kilogramm auf die Höhe von 1^m zu heben.

VII. Ueber die Systeme, in welchen die rechtsund linkskreisenden Schwingungen nicht in gleicher VVeise geschehen; von Hrn. A. Bravais.

(Compt. rend. T. XXXII. p. 166.)

Die so merkwürdige Drehung der Schwingungsebene eines Pendels, welche neuerlich Hr. Foucault entdeckt hat, bietet mit der Drehungs-Bewegung der Polarisationsebene eines längs der Axe eines Quarzkrystalls fortgehenden homogenen Lichtstrahls eine Aehnlichkeit dar, die mir der Beachtung der Physiker würdig zu seyn scheint. Das Drehungs-Phänomen des Quarzes hatte bisher unter den wohl bestimmten natürlichen Bewegungen nicht sein Analogon; aber es findet es in dem schönen Versuch des Hrn. Foucault.

Die einzige Verschiedenheit besteht darin, dass beim Quarz, zusolge der Wellentheorie, jedes in der Axe des Strahles liegende Aethermolecul seine, successive abgeänderte Bewegung dem, im Sinne der Fortpslanzung auf ihn solgenden Molecule mittheilt, um darauf in den Ruhestand zurückzukehren, bis eine neue Erschütterung es wieder herausreisst, — während beim Pendel die schwingende Masse als isolirt, fortdauernd Ort und Stelle schwingt, ohne ihre Verschiebung auf benachbarte Massen zu übertragen.

Ich will nun den Fall untersuchen, wo die Schwingung kreisförmig wird. Fresnel hat gezeigt, dass eine kreisförmige Schwingung als aequivalent zweien geradlinigen Schwingungen von gleicher Amplitude und einem Phasenunterschied von 90° betrachtet werden kann. Davon ausgehend, hat er nachgewiesen, dass wenn die Ebene jeder der beiden componirenden Schwingungen sich mit einer gewissen gemeinschaftlichen Geschwindigkeit dreht, die Fortpflanzung der entsprechenden Kreisbewegung abgeändert wird, in plus oder minus, je nach dem die Schwingungen eine rechts- oder linkskreisende (dextrogyre ou

lévogyre) ist. Daraus schloss er dann, dass der Quarz diese beiden Schwingungsarten nicht mit gleicher Geschwindigkeit sortpflanzen könne, was er auch durch directe Versuche bestätigte.

Dieselbe Schlussfolgerung auf lineare und sehr kleine Schwingungen eines Pendels angewandt, sieht man, dass, wenn die Schwingung kreisförmig wird, wie es bei dem konischen Pendel statthat, die Dauer derselben nicht gleich seyn kann, falls sie im Sinne der Drehung der Ebene der geradlinigen Schwingungen, d. h. von Ost nach West, oder im umgekehrten Sinne geschieht. Im ersten Falle wird sie verkürzt, im zweiten verlängert, welcher Ursache man übrigens auch die, von Hrn. Foucault beobachtete, Verschiebung der Schwingungsebene zuzuschreiben genöthigt seyn möge. Man hat also an der Dauer der kreisförmigen Pendelschwingungen eine Berichtigung anzubringen, deren Zeichen verschieden ist nach dem Sinn, in welchem dieselben vor sich gehen.

Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man a priori discutirt, welchen Effect die Rotationsbewegung der Erde auf die Dauer der kreisförmigen Pendelschwingungen ausübe.

Ist t die Dauer der vollständigen linearen Schwingung eines Pendels (zwei Sekunden, im Fall eines Sekundenpendels) und T die Dauer eines Sterntages so wird der Drehungswinkel der Erde, in der Zeit t, am Pol: $2\pi \frac{t}{T}$, und unter der Breite λ : $2\pi \frac{t}{T} \sin \lambda$.

Wenn nun dasselbe Pendel kreisförmig schwingt, wird seine scheinbare Drehung in der Zeit t, wenn dieselbe von Osten nach Westen geschieht:

$$2\pi + 2\pi \frac{t}{T}\sin \lambda$$

und wenn sie von Westen nach Osten vor sich geht:

$$.2\pi - 2\pi \frac{t}{T}\sin \lambda.$$

Die nach Verlauf der Zeit T durch die Rotation der Erde bewirkte Winkeländerung wird also seyn: $\pm 2\pi \sin \lambda$. Der Phasenunterschied zwischen den beiden Bewegungen, links- und rechtsherum, ist folglich, nach 24 Stunden Sternenzeit, gleich dem Product zweier vollständigen Schwingungen in den Sinus der Breite. Daraus folgt, dass das konische Sekundenpendel, wenn es sich von Osten nach Westen dreht, zu Paris täglich um etwa drei Sekunden schneller geht als wenn es sich von Westen nach Osten dreht, eine Größe, welche die von den Astronomen als zu vernachläßigend betrachteten bedeutend übertrifft.

Dieser Unterschied würde bei sehr langen Pendeln noch beträchtlicher seyn; bei dem Pendel, von 11 Metern, welches Hr. Foucault jetzt auf der Pariser Sternwarte herstellt, würde er sich wenigstens auf täglich zehn Sekunden belaufen.

Man begreift, dass es vielleicht möglich wäre, diese Ungleichheit direct zu beweisen, wenn es gelänge, gleichzeitig, aber im entgegengesetzten Sinn, zwei isochrone Pendel schwingen zu lassen, so dass man ihre Coïncidenzen auf einem und demselben Durchmesser beobachten könnte; denn die Drehung dieses Durchmessers muß dieselbe seyn wie die der Schwingungsebene eines geradlinig schwingenden Pendels.

Die Schwingungen stets als sehr klein vorausgesetzt, ist es erlaubt, auf die elliptischen Schwingungen anzuwenden, was oben von den kreisförmigen gesagt worden, und auch den Effect des Widerstandes der Luft zu vernachlässigen; allein in der Praxis könnte es nöthig seyn, sowohl darauf, wie auf die Winkel-Amplitude der Schwingungen Rücksicht zu nehmen.

Nach obigen Bemerkungen steht zu hoffen, das die Eigenschaft gewisser Substanzen, namentlich der unter elektro-magnetischem Einflus stehenden, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen und die rechts- und linkskreisenden Aetherschwingungen mit ungleicher Geschwindigkeit fortzupflanzen, eine vollständigere Erklärung finden werde.

VIII. Ueber den Einfluss der Rotation der Erde auf die Bewegung eines konisch schwingenden Pendels; von Hrn. A. Bravais.

(Compt. rend. T. XXXIII. p. 195.)

Am 10. Febr. 1851 (d. h. in der vorhergehenden Notiz) hatte ich die Ehre, der Akademie zu melden, dass mir die ungleiche Dauer der rechts- und linkskreisenden konischen Pendelschwingungen eine nothwendige Folge von Hrn. Foucault's schönem Versuch über die Abweichung der Schwingungsebene zu seyn scheine.

Da Hr. Arago die Güte hatte, den großen Meridian-Saal der Sternwarte zu meiner Verfügung zu stellen, so konnte ich an einem 10 Meter langen Pendel die zur Prüfung dieses Satzes erforderlichen Versuche machen, und dadurch nicht allein den von der Theorie vorausgesehenen Effect bestätigen, sondern auch mit einem Grade von Genauigkeit messen, den ich vorher nicht erwartet hatte.

Ich wandte zweierlei Methoden an, die der directen Beobachtung und die der Coïncidenzen. Bei der directen Methode beobachtete ich die Dauer von 900 bis 1200 linksherum (von West durch Süd nach Ost) gehenden Pendelschwingungen, und gleich darauf die Dauer von eben so vielen rechtskreisenden Schwingungen desselben Pendels. Der Abstand des Aufhängepunkts vom Mittelpunkte des Gewichts ging von 10187 bis 10197 Millimeter. Die beobachtete Dauer war folgende.

1851.	Linksherum.	Rechtsherum.	Unterschied.
5 Mai	6",39887	6",39823	0",00064
11 Mai	6 ,39925	6 ,39849	0 ,00076
16 Mai, Faden <i>A</i>	6 ,39815	6 ,39751	0 ,00064
18 Mai, Faden <i>A</i>	6 ,39959	6 ,39863	0 ,00096
16 Mai, Faden <i>B</i>	6 ,40106	6 ,40032	0 ,00074
18 Mai, Faden <i>B</i>	6 ,40116	6 ,40044	0 ,00072

Digitized by Google

Da die Theorie den Unterschied zu 0",000716 ergiebt, so kann die Uebereinstimmung als genügend betrachtet werden.

Die zweite Methode bietet eine weit größere Genauigkeit dar. Zwei ähnliche, aber an Länge etwas verschiedene Pendel wurden, in der Ebene des Meridians, 7 Decimeter von einander entfernt aufgehängt. Der Abstand des Aufhängepunkts vom Mittelpunkt des Gewichts betrug beim längern Pendel 10216 Millimeter und beim kürzeren 10115. Die konischen Rotationen, bei dem einen rechtsherum, bei dem andern linksherum, wurden beiden Pendeln gleichzeitig eingeprägt und man beobachtete die gleichzeitigen Durchgänge ihrer Fäden durch den Meridian mittelst eines Fernrohrs, dessen optische Axe die beiden Fäden bei Ruhe durchschnitt. Die zwischen zwei successiven Coïncidenzen vollbrachten Schwingungsmengen n, n' der beiden Pendel wurden aufgezeichnet; so hatte man n'=n+1, wo n' sich auf das kürzere Pendel bezieht.

Nach beendeter Reihe hielt man die Pendel an und setzte sie im umgekehrten Sinn in Bewegung, beobachtete abermals die Coïncidenzen und bestimmte wiederum die beiden Zahlen N und N'=N+1.

Nennt man λ die geographische Breite, T die Dauer eines Sterntages, t die Dauer der konischen Schwingung des längern Pendels, befreit von dem Effect der Rotation der Erde, t' dieselbe Dauer für das kürzere Pendel, so muß man, falls die Theorie richtig ist, finden.

$$\frac{\sin \lambda}{T} = \frac{1}{t+t'} \left\{ \frac{1}{n+n'} - \frac{1}{N+N'} \right\}.$$

Der Versuch vom 25. Mai giebt:

$$n = 207,86$$
 $N = 217,82$ $n' = 208,86$ $N' = 218,82$.

Der Versuch vom 10 Juni

$$n = 206,31$$
 $N = 215,96$ $n' = 207,31$ $N' = 216,96$.

Aus diesen Zahlen kann man auch den Unterschied in der Dauer zwischen den links- und rechtskreisenden Schwingungen ableiten, und man findet nach Anbringung der nöthigen Berichtigungen:

Unterschied am 25. Mai . . . 0",000725 " 10. Juni . . . 0 ,000710.

Ich wollte wissen, ob die Gegenwart von Eisen einigen Einfluss auf das Phänomen ausübe, und schloss daher das Quecksilber eines meiner Kupfercylinder in einen 900 Grm. wiegenden Eisencylinder ein. Nun wurde für den Unterschied beider Schwingungsarten erhalten:

0",000702.

Der Einfluss des Eisens auf das Phänomen kann also fast als Null betrachtet werden.

Aus der Gesammtheit meiner Betrachtungen schließe ich, daß bei Pendeln von 10 Meter Länge, wenn sie sich konisch von Westen nach Osten drehen, die Winkelgeschwindigkeit zu Paris um 11",4 pro Zeitsekunde verzögert, dagegen um dieselbe Größe vergrößert wird, wenn die Drehung von Osten nach Westen geschieht.

Man kann aus diesen Beobachtungen die Länge des einfachen Sekundenpendels ableiten, sobald man folgende Berichtigungen in Rechnung nimmt:

- 1) Den Effect der Temperatur.
- 2) Den Gewichtsverlust durch die Luft, dabei, nach Dubuat, Bessel und Poisson, Rücksicht genommen auf den Bewegungszustand dieses Fluidums.
- 3) Die Senkung des Oscillationscentrums unter den Schwerpunkt.
- 4) Den täglichen Gang des Chronometers oder der Pendeluhr.
- 5) Den Effect, welchen das Gewicht des Aufhängefadens ausübt, um das Oscillationscentrum zu heben, einen Effect, der sich in meinen Versuchen auf 10^{mn},6 beläuft.
- 6) Endlich die Beugung des Fadens zur Form einer Kettenlinie durch gleichzeitige Wirkung seines Gewichts und der Centrifugalkraft. Daraus folgt, daß die niedrigste Tangente des Fadens, verlängert bis zur Rotationsaxe, diese, unterhalb des Befestigungspunktes, in einem Punkte schnei-

det, welcher als das wahrhafte Centrum der oberen Aufhängung des Fadens betrachtet werden muß. Ich finde durch Rechnung, daß daraus für die Länge des Fadens eine subtractive Correction hervorgeht, die der vorherigen fast gleich ist und bei meinen Versuchen auf 10^{mm},5 steigt.

Nach diesen Berichtigungen finde ich die Länge des einfachen Sekundenpendels zu Paris = 993^{mm},77, welche von der angenommenen, 993^{mm},86 wenig abweicht.

Es ist wichtig zu bemerken, dass die Berichtigung wegen der Biegung des Fadens, meines Wissens, niemals bei den ebenen Schwingungen der an Fäden hängenden Pendel, z. B. dem 1792 von Borda benutzten, angebracht ist; und doch scheint diese Berichtigung bei den linearen Pendelschwingungen nicht weniger angebracht werden zu müssen als bei den konischen. Da der Werth dieser Berichtigung sehr merklich seyn kann, so verdient dieser Gegenstand wohl die Ausmerksamkeit der Rechner und der experimentirenden Physiker.

IX. Ueber die durch comprimirtes Glas bewirkte chromatische Polarisation; von Hrn. VV. VV ertheim.

(Compt. rend. T. XXXII. p. 289. Ein Auszug aus der Abhandlung.)

Die Hauptaufgabe, welche ich zu lösen gesucht habe, ist die: Ist das Doppelbrechungs-Vermögen, welches bei verschiedenen Krystallen so ungleich ist, dass es für gleiche Dicken vom Einfachen bis zum 18 fachen und darüber geht, wirklich der Substanz dieser Krystalle inwohnend, oder entspringt es daraus, dass die Molecular-Tensionen in den einen größer sind als in den anderen? Oder anders gesagt: Wenn man verschiedene homogene Körper in gleichen Richtungen comprimirte oder dilatirte, würden Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

dieselben ein gleiches oder ein verschiedenes Brechungsvermögen erlangen?

Um diese Frage mittelst der Compression zu beantworten, müßte man bei jeder der untersuchten Substanzen bestimmen können: die Condensation in Richtung der Compression, die Dilatation in der darauf senkrechten Richtung und die daraus entspringende Doppelbrechung.

Fresnel und Brewster haben Glaswürfel comprimirt und Letzterer scheint merkliche Farben erlangt zu haben; allein der Druck war nicht gleichmäßig vertheilt auf dem ganzen Querschnitt des Würfels und überdieß wurden die comprimirende Kraft und die durch sie bewirkte Compression nicht gemessen, so daß dieselben nichts als die Möglichkeit einer künstlichen Hervorbringung der Doppelbrechung darthaten.

Mit meinem Apparate dagegen, angewandt auf Körper, deren Elasticitätscoëfficient zuvor bestimmt worden, findet man die Zahlenwerthe aller Elemente des Problems. Der Druck wirkt auf den ganzen Horizontalschnitt des Körpers, und so kann man für jeden Augenblick die lothrechte Compression berechnen. Daraus leitet man sogleich die horizontale Dilatation ab, nach dem Gesetz der Volumsänderungen, das ich glaube in einer früheren Abhandlung festgestellt zu haben 1). Es bleibt also nur noch die Doppelbrechung oder den Gangunterschied zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahl zu messen übrig.

Diese optischen Effecte stimmen ganz mit der Theorie überein. Mit homogenem gelbem Lichte beobachtet man in jedem Bilde abwechselnd ein Maximum der Helligkeit und fast vollständige Auslöschung, mit allen Zwischenstufen. Ich trieb den Versuch bis zu einer Belastung von 600 Kilogrin. und bis zu Gangunterschieden von fünf Halbwellen.

Bei weisem Lichte und bei Anwendung wohl auserlesener Gläser sieht man in den beiden Bildern Complementarfarben verschiedener Ordnungen, die in der ganzen Ausdehnung des Gesichtsfeldes recht gleichförmig sind, und

¹⁾ Vergl. Ann. Bd. 78, S. 381 und 476.

sowie man den Druck vermehrt, immer lebhafter werden und in der Reihe der prismatischen Farben hinabsteigen. Sie sind von einer solchen Reinheit, dass eine Vermehrung von 2 Kilogrm. auf 500 sich noch durch eine Farbenänderung ausspricht, besonders wenn man sich in der Nähe der sensiblen Farbe befindet. Da der Unterschied der durchlaufenen Wege bekannt ist, so kann man die einer jeden Belastung entsprechenden Farbennüanzen (teintes colorées) nach der Newton'schen Regel bestimmen.

Innerhalb der Gränzen meiner Versuche sind die Gangunterschiede den Belastungen proportional.

Folgendes sind die Resultate einer großen Reihe von Versuchen mit homogenem gelbem Lichte und mit mehren Stücken einer jeden Glassorte von verschiedener Größe.

	Specif. Gewicht.	Elastici- tätscoëf- ficient q.	p.	Verticale Compress. $\frac{p}{q} = \delta$	Horizon- tale Dila- tation.	Verhältnis der beiden Dichten $\frac{1+\frac{1}{3}\delta}{1+\delta}$
Kronglas Spiegelglas Flintglas Schweres Gui- nand'sches Glas	2,447 2,457 2,585 4,054	7000 6100 5500	12,1 10,7 9,5 14,9	0,00173 0,00175 0,00173	0,000577 0,000583 0,000577	1,00234

In dieser Tafel ist p die Belastung, die, wenn sie auf einen Würfel von 1 Millimeter in Seite angewandt wäre, einen Gangunterschied von $\frac{1}{2}d=225$ Millionteln eines Millimeters hervorbringen würde. Um den Werth von p zu finden, brauchten wir nur die absolute Belastung zu dividiren durch die Breite des dem Versuche unterworfenen Stücks; denn sie ist offenbar unabhängig von der Höhe dieses Stücks und auch von der Länge desselben, weil die Condensationen umgekehrt proportional dieser Länge sind, während die Gangunterschiede ihnen direct proportional gehen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Kron-, Spiegel- (verre à glaces) und Flintglas, ungeachtet der Ver21*

Digitized by Google

schiedenheit ihrer Zusammensetzung und Dichtigkeit, eine gleiche specifische Doppelbrechung besitzen; man muß also diesen Gläsern eine gleiche lineare Compression ertheilen, damit sie ein gleiches absolutes Doppelbrechungs-Vermögen erlangen.

Was das schwere Glas betrifft, so ist dessen Elasticitäts-Coëfficient noch unbekannt; es kann also nicht zur Bestätigung dieses Gesetzes dienen. Bei gleicher Belastung ist sein absolutes Doppelbrechungs-Vermögen nur 0,638 von dem des Flintglases; aber da sein specifisches Doppelbrechungs-Vermögen sehr wahrscheinlich dem der anderen Glassorten gleich ist, so muß sein Elasticitätscoëfficient 8620 seyn und folglich höher als der der übrigen Gläser.

Wenn sich dieses Gesetz allgemein bestätigt, so wird man sich der Doppelbrechung bedienen können, um, bei sehr kleinen Massen, den Elasticitätscoëfficienten durchsichtiger unkrystallisirter oder tesseral krystallisirter Substanzen zu bestimmen. Durch Combination dieser Untersuchung mit der directen Messung des Elasticitätscoëfficienten gelangt man auch zur Bestimmung der Condensationen und Dilatationen, welche in den doppeltbrechenden Krystallen vorhanden sind, und ich glaube bald im Stande zu seyn, diese Arbeit zu unternehmen.

Es bleibt mir noch übrig, von der gleichzeitigen Wirkung der Compression und der Magnetisirung zu sprechen, mit der sich Hr. Matteucci schon vor mir beschäftigt hat 1). Zu diesen Versuchen ersetzte ich die bewegliche Stahlplatte und ihre eisernen Halter durch eine Bronceplatte von gleichen Dimensionen, versehen mit zwei Messingstäben; auf diese Weise befreit man sich von der Anziehung, die der Elektromagnet auf die Stahlplatte ausübt und deren verticale Componente wenigstens 30 Kilogrm. gleich ist, so weit sich aus der Farbenänderung schließen läßt, die sie in dem dazwischen gelegten Glase hervorbringt.

Nachdem dieser secundäre Effect so eliminirt ist, sieht 1) Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXVIII. p. 493.

man, dass die magnetische Drehung verschwindet in dem Maasse als der Druck zunimmt. In Flintgläsern, die mit einer Säule von 16 großen Elementen, von denen jedes 2 Bunsen'schen Elementen gleich kommt, eine Doppel-Drehung von 10 Grad giebt, verschwindet die Drehung, sobald der Gangunterschied etwas merklich wird und lange bevor er einer Welle gleich kommt. Auf eine recht entscheidende Weise läst sich der Versuch anstellen, wenn man mit homogenem Lichte operirt und den beiden Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Welle giebt; man hat dann ein vollkommen dunkles Bild, in welchem man die geringste Spur von Drehung beobachten würde, sobald sie existirte. Dasselbe Resultat erhält man, bei Anwendung von weisem Lichte, mittelst der sensiblen Farbe.

Dieses negative Resultat scheint mir nicht unwichtig zu seyn, denn es scheint mir anzudeuten, dass die Drehung die beim Kalkspath Null, beim Quarz sehr schwach und beim Beryll sehr deutlich ist, den in diesen Krystallen immer weniger großen Spannungsunterschieden zugeschrieben werden muss. Ausserdem scheint mir dadurch erwiesen, dass diese Drehung, die sich durch eine rein mechanische Krast zerstören läst, nicht der directen Wirkung des Magnets auf den Aether zugeschrieben werden kann, sondern von einer unbekannten Wirkung desselben auf die Substanzen herzuleiten ist.

X. Ueber die in Krystallen des regulären Systems künstlich erzeugte Doppelbrechung; von Hrn. VV. VVertheim.

(Compt. rend. T. XXXIII. p. 576.)

In der Sitzung vom 25. Febr. hatte ich die Ehre, in der Academie eine Notiz¹) zu lesen über die Resultate meines

1) Die vorhergehende.

Studiums der in homogenen, unkrystallisirten Körpern, wie Glas, künstlich hervorgebrachten Doppelbrechung. Ich habe darin einige Gesetze aufgestellt, an die ich zum Verständnifs meiner neuen Untersuchungen glaube erinnern zu müssen.

Wirkt die Compression winkelrecht auf die beiden gegenüberliegenden Flächen eines Parallelepipeds, so sind die neutralen Axen parallel und winkelrecht gegen die Richtung der Kraft; in allen übrigen Richtungen übt das Parallelepiped eine doppeltbrechende Wirkung aus. Die Farben der beiden Bilder sind am lebhaftesten, wenn die Ebene der ursprünglichen Polarisation und der Hauptschnitt des zerlegenden Prismas einen Winkel von 45° mit der Richtung der Kraft bilden.

Der Gangunterschied zwischen den beiden Strahlen, dem ordentlichen und außerordentlichen, ist proportional der ausgeübten Kraft, unabhängig von der Länge und Höhe, und umgekehrt proportional der Breite des Stücks.

Man erhält daher immer denselben Gangunterschied, auf welche Flächen auch die Kraft wirken möge, sobald man Gewichte anwendet, die den entsprechenden Breiten proportional sind.

Endlich sind, bei verschiedenen Glassorten, die Belastungen, welche einen gleichen Gangunterschied hervorbringen, proportional den Elasticitätscoëfficienten derselben.

Seit der Zeit habe ich eine große Zahl von Versuchen gemacht, sowohl mit Gläsern als mit zum regulären System gehörenden Krystallen, die sich, nach der allgemein angenommenen Theorie, wie unkrystallisirte Körper verhalten müssen.

Um besonders den letzten der angeführten Sätze zu verificiren, bestimmte ich für jede Substanz sowohl ihren Elasticitätscoëfficienten durch die akustischen Mittel, als auch die künstliche Doppelbrechung durch das angeführte experimentelle Verfahren.

Bei Krystallen des regulären Systems hält es indess

schwer, diese letztere Bestimmung mit Genauigkeit zu machen, wegen der Complication, die aus denjenigen Erscheinungen entspringt, welche Hr. Biot Lamellar-Polarisation genannt, und mit so vieler Sorgfalt studirt hat. Die aus dieser letzteren Ursache entspringende Färbung kann sich, je nach der Lage des Stücks, der von der Compression bewirkten addiren oder von ihr subtrahiren. und daher ist man genöthigt sie in Rechnung zu ziehen und zu eliminiren. Es sind nicht allein die meisten dieser Krystalle mit der Lamellar-Polarisation begabt, sondern sogar diejenigen, welche dieselbe nicht zu besitzen scheinen, erlangen sie in permanenter Weise in Folge der Zusammendrückung; ich habe mich davon durch Versuche mit Steinsalz überzeugt. Diess gereicht offenbar der Theorie des Hrn. Biot zur Stütze. Der mechanische Druck sucht die Lamellen, aus welchen der Krystall besteht, von einander zu entfernen, und Zwischenräume zu schaffen. welche, obgleich dem Auge unsichtbar, sich doch durch die Wirkung des polarisirten Lichts verrathen. Auch werden diese Phänomene immer lebhafter in dem Maafse als man den Druck verstärkt, und sie erreichen ihr Maximum der Intensität in dem Moment, wo der Krystall anfängt nach seinen Spaltbarkeitsebenen aufzublättern. Man sieht hieraus, wie wünschenswerth es war, sich von dieser Complication zu befreien. Ich bin so glücklich gewesen, im Handel eine Sorte Alaun anzutreffen, die, selbst nachdem sie einem Drucke von mehr als einem Kilogramm auf das Quadratmillimeter ausgesetzt worden, und obwohl sie Ammoniak enthält, keine Spur davon zeigt. Dieser, sehr weise und die Politur vollkommen behaltende Alaun hat mir folgende merkwürdige Erscheinung gezeigt.

Ich brachte einen Würfel dieses Alauns unter die Gewichtspresse, stellte die Hauptschnitte des Nicols und des Zerlegers unter 45° und liefs Belastungen wirken, die hinreichend waren, um Gangunterschiede von $\frac{1}{4}\lambda$, $\frac{1}{2}\lambda$, etc. hervorzurufen. In weißem Lichte hätte man an beiden Bildern dieselben lebhaften Farben sehen müssen, welche

beim comprimirten Glase erscheinen; aber dem ist nicht also. Die Bilder sind fast weiß, zeigen nur eine schwache Spur von Färbung. Ebenso müßte, wenn man die beiden Prismen auf 0° zurückdreht, das ordentliche Bild, bei je gleicher Belastung, ausgelöscht seyn, allein in Wirklichkeit bleibt es beständig hell.

Wendet man homogenes Licht an, so entdeckt man leicht die Ursache dieser scheinbaren Anomalie; sie entspringt daraus, dass die optischen Axen nicht mit den mechanischen zusammenfallen, sondern mit diesen einen Winkel bilden, welcher sich in Größe und Richtung ändert, je nachdem man die mechanische Krast auf das eine oder andere Paar der Würselslächen wirken lässt. Dieser Winkel ändert sich nicht mit der Belastung; er bleibt für jeglichen Gangunterschied zwischen beiden Strahlen derselbe und diese Verschiebung rührt nicht von einer Drehung der Polarisationsebene her, denn, um die neutrale Axe wieder zu sinden und das ordentliche Bild verlöschen zu sehen, reicht es nicht hin das zerlegende Prisma zu drehen, sondern man muß auch die Polarisationsebene verrücken.

Zum besseren Verständniss dieser Thatsachen, will ich von einigen mit homogenem gelbem Lichte gemachten Versuchen das Detail angeben. Bezeichnen wir die drei Flächenpaare des Alaun-Parallelepipeds mit a, b und c, die Dicken sind folgende: $aa=14^{\rm mm},9$; $bb=17^{\rm mm},3$; $cc=17^{\rm mm},7$:

					Belast	ung
Höhe.	Breite.	Länge.	Versc	hiebung	entsprechend einem Gang-	auf das Millimeter
			Größe.	Richtung.	unterschied = ½λ.	Breite.
					Kilogrm.	Kilogrm.
a a	bb	c c	18°	links	212	12,2
uu)	cc	bb	12	rechts	210	11,9
66	aa	c c	15	rechts	130	8,7
uo ;	cc	aa	7	links	172	9,7
cc	aa	b b	7	rechts	100	6,7
	66	a a	8	rechts	120	6,9

Die Zahlen in der letzten Spalte zeigen, dass die Belastungen, welche einen gleichen Gangunterschied hervorbringen, immer den Breiten proportional sind, aber sehr bedeutend mit der Richtung variiren, in denen sie den Krystall zusammendrücken 1). Da man nun nicht annehmen kann, dass der Elasticitätscoëfficient, in allen Richtungen gleich sey, so ist man zu der Annahme gezwungen, dass die Spannung des Aethers nicht immer proportional gehe der mechanischen Spannung der Molecule.

Die im weißen Licht beobachteten Thatsachen sind nun begreiflich. Man erhält keine Auslöschung des ordentlichen Bildes, weil die Winkel der Verschiebung nicht gleich sind für die Strahlen von verschiedener Brechbarkeit. Um die lebhaftesten Farben zu erhalten, müssen die Hauptschnitte beider Prismen immer einen Winkel von 45° mit der neutralen Axe bilden. Wenn also diese Axe z. B. 18° nach der Rechten verschoben ist, müssen die Prismen 63° rechts oder 37° links gedreht werden, damit die Farben nicht geschwächt werden; und so verhält es sich wirklich. Diese Untersuchungen, wie unvollkommen sie auch sind, scheinen mir doch hinreichend, um zu beweisen:

- 1. Dass die Krystalle des regulären Systems nicht als optisch homogene oder isotrope Körper betrachtet werden können.
- 2. Dass die Elasticitätsaxen des Aethers nicht immer mit den mechanischen Elasticitätsaxen zusammenfallen, und dass die Pressungen und Spannungen des Aethers nicht immer proportional gehen den molecularen Pressungen oder Spannungen.
- 3. Dass umgekehrt die optischen Eigenschaften allein unzureichend sind, um die im Innern der von Natur doppeltbrechenden Krystalle vorkommenden mechanischen Pressungen, ihrer Richtung und Größe nach kennen zu lehren.
 - 1) Dasselbe habe ich an einem Würfel von borkieselsaurem Zink beobachtet.

XI. Untersuchungen über das Entfärbungsvermögen der Kohle und mehrer anderer Körper; von Hrn. E. Filhol,

Prof. an der Medicinschule zu Toulouse.

(Comptes rendus T. XXXIV. p. 247)1).

Man sagt gemeiniglich, die Kohle sey der einzige einfache Körper, welcher die Fähigkeit habe, Farbstoffe aus Lösungen zu absorbiren; es geht aber aus den Arbeiten der HH. Bussy und Payen hervor, dass die Entfärbung durch Kohle ein rein physikalisches Phänomen ist, ein Färbungsphänomen. Mehre zusammengesetzte Körper (Thonerde, auf nassem Wege bereitetes Schwefelblei, Bleioxydhydrat) besitzen ebenfalls die Eigenschaft, Flüssigkeiten zu entfärben; allein die Chemiker betrachten die Wirkung welche die Oxyde bei Bereitung der Lacke auf die Farbstoffe ausüben, meistens als eine chemische Wirkung, verschieden von der der Kohle; doch hat Berzelius geglaubt, die durch Oxyde und Metallsalze hervorgebrachte Entfärbung der von der Kohle bewirkten anreihen zu müssen.

Ich beabsichtige in dieser Arbeit zu zeigen:

- 1. Dass die Kohle nicht der einzige einsache Körper ist, der Flüssigkeit zu entfärben vermag, dass vielmehr auch Schwefel, Arsenik und Eisen (reducirt aus Sesquioxydhydrat durch Wasserstoff) sehr merklich entfärbend wirken.
- 2. Dass die Zahl der zusammengesetzten Körper, die mit Entsärbungsvermögen begabt sind, viel größer ist als man glaubt, und dass diese Eigenschaft weit mehr von dem Zertheilungszustand dieser Körper, als von den chemischen Qualitäten derselben abhängt.
- 3. Dass die Körper, welche sich eines Farbstoffs leicht bemächtigen, sehr wenig Neigung zu einem andern haben können. So entfärbt der (künstlich bereitete) phosphorsaure
 - 1) Ausführlich in den Ann. de chim. et de phys. T. XXXV. p. 206.

Kalk der Knochen kaum das indigblau-schwefelsaure Natron, während es auf Lackmustinktur kräftiger wirkt als Beinschwarz.

4. Dass die Entfärbung in den meisten Fällen ein rein physikalisches Phänomen ist. So wird eine und dieselbe färbende Substanz von Metalloïden, Metallen, Säuren, Basen, Salzen und organischen Substanzen absorbirt; auch ist es leicht, bei Anwendung eines zweckmäsigen Lösemittels den Farbstoff dem Körper, welcher denselben absorbirt hatte, unverändert wieder zu nehmen.

Die folgenden Resulate, die ich aus meiner Abhandlung ausziehe, werden einen Begriff geben von der Energie, mit welcher gewisse Substanzen entfärbend wirken. Die Beobachtungen wurden mit Collardeau's Calorimeter mit Doppelfernrohr angestellt.

Entfärbungsvermögen, bezogen auf das der mit Salzsäure gewaschenen thierischen Kohle, gleich 100 1).

	Lackmu	stinktur	Indigblauschwefels. Natron		
•	kalt.	warm.	kalt.	warm.	
Kohle	100,00	100,00	100,00	100	
Eisenoxydhydrat 2)	128,90	96,86	1,97	11,51	
Goldschwefel	128,90	20,17	1		
Thonerde	116,00		9,91		
Magnesia	111,00	85,75		24,82	
Phosphorsaurer Kalk	109,00	90,28	1,97		
Eisen, durch VVasserstoff reduc.	95,33	1	1		
Schweselarsen, künstlich	88,90	1	1	1	
Braunstein	88,90		13,80	1	
Indigo	80,00		12,50	13,80	
Zinkoxyd	80,00	60,54	6,55	23,08	
Brauneisenstein	80,00	73,88	13,80		
Zinnsäure	70,40	20,17	(0)	l .	
Chromsaures Blei	70,40	60,54	2,92		
Bleiglätte	66,66	20,17	3,85	10,72	

¹⁾ Diese Tasel ist hier nicht aus den Comp. rend. entlehnt, sondern aus der späteren ausführlichen Abhandlung in den Ann. de chim. et de phys., die indes auffallenderweise bei der Lackmustinktur die höchste aller Angaben, die vom Schweselblei (130,00), so wie die übrigen eingeklammerten Zahlen nicht enthält.

²⁾ Hydrate de fer pur.

	Lakmus	tinktur	Indigblauschwefels Natron		
	kalt.	warm.	kalt.	warm.	
Mennig Jodblei Antimonsäure Schwefelantimon, natürlich Schwefelsaures Blei Eisenoxyd, wasserfrei Eisenoxydoxydul Kermes Kupferoxyd Calomel Schwefelmilch Schwefelblei, künstlich Schwefelsaurer Baryt Berlinerblau Kohlensaurer Kalk Bleiglanz Zinnober Kohlensaures Blei Filtrirpapier	66,66 66,66 59,25 50,00 44,45 44,45 26,67 22,22 26,67 (130,00) (50,00)	100,89 33,62 50,44 20,17 33,62 23,28 20,17 23,28	3,85 1,97 (0) 13,80 (0) (0) (0) 16,67 (0) 13,80	20,00 13,80 13,80 7,31 7,31 13,80	

XII. Gehalt des zu Paris und Lyon gesammelten Regenwassers an fremden Substanzen.

Als erstes Resultat einer chemischen Untersuchung des im Hofe der Pariser Sternwarte aufgefangenen Regenwassers giebt Hr. Barral in den Compt. rend. T. XXXIV. p. 283 folgende Tafel:

		cinem Kubik-		ıf 1 Hectare
lm Jahre 1851.	Juli - Dec. (6 Monate.)	Aug. — Dec. (5 Monate.)	' '	□ Meter.) Aug. — Dce.
	Grm.	Grm.	Kilogrm.	Kilogrm.
Stickstoff	6,397	7,939	13,490	12,323
Ammoniak	3,334	2,769	7,032	4,299
Salpetersäure	14,069	21,800	29,695	33,840
Chlor	2,801	1,946	5,910	3,019
Kalk	6,220	5,397	13,114	8,398
Talkerde	2,100	2,300	4,450	3,700

Hierdurch veranlasst, macht Hr. Bineau in den Compt. rend. T. XXXIV. p. 358 die allgemeinen Resultate einer ähnlichen Arbeit über das im Winter 1851 - 1852 auf der Sternwarte zu Lyon gesammelte Regenwasser bekannt. Er fand darin keine Salpetersäure, wohl aber Ammoniak, in größerer Menge als Hr. Barral im Pariser Regenwasser. Im Januar und in der ersten Hälfte des Februars betrug der Ammoniakgehalt 28 bis 31 Milliontel, in der letzten Hälfte des Februars 18, während Hr. Barral nur 2 bis 3 angiebt. Er bemerkt indess, dass zu Caluire, einem hochgelegenen Orte in der Nähe von Lyon, gesammeltes Regenwasser viel weniger Ammoniak enthalte als das in der Stadt. Auch bezeichnet er es als einen Irrthum, dass der Schnee vorzugsweise zur Absorption von Ammoniak geneigt sey. Das Schneewasser aus der Stadt gab ihm nur 8 Milliontel Ammoniak, das vom Lande 7.

Auch Hr. Meyrac in Dax giebt in den Compt. rend. T. XXXIV p. 714 die Resultate einer seit 1847 fortgesetzten Untersuchung des Regenwassers, doch nur in Bezug auf dessen Gehalt an Kochsalz. Er findet:

- 1. Dass das Regenwasser (zu Dax, Dep. Landes) stets Kochsalz entbält.
- 2. In desto größerer Menge als der Regen anhaltender ist, und besonders als er reichlicher fällt.

Anfangs, wenn der Regen in feinen Tröpfchen fällt, ist er in der Kälte ohne wahrnehmbare Wirkung auf das salpetersaure Silber; so wie er aber anhält, wird das Wasser von Stunde zu Stunde unreiner, bis es endlich das Maximum seiner Unreinheit erlangt. Im Herbst, Winter und Anfang des Frühlings enthält es mehr Kochsalz als im Sommer. Ein Platzregen (pluie battante) giebt immer sehr unreines Wasser, ausgenommen zu Gewitterzeiten.

Regenwasser, welches an denselben Tagen und zu denselben Stunden in Bayonne (4 Kilometer vom Meere) aufgefangen worden, enthält stets mehr Kochsalz als das zu Dax (30 Kilometer vom Meere). Umgekehrt verhält es

sich mit dem Regenwasser an östlicher gelegenen Orten: Orthez, Bagnères-Bigorre, Toulouse, Villefranche (Rhône).

Schnee enthält, wie der Thau, viel weniger Kochsalz als der Regen, auch Ammoniak und eine Spur von Jod, ist aber bisweilen viel reicher an organischen Stoffen als letzterer.

XIII. Jährliche Regenmenge in und bei Bayonne.

Nach den zu St. Pierre d'Irube, einem Dorfe bei Bayonne, von Don Agostin de Hurriaga gemachten Beobachtungen, die in den Compt. rend. T. XXXIV. p. 134 veröffentlicht werden, betrug daselbst die Regenhöhe:

Jahr.	Millimeter.	Jahr.	Millimeter
1842	` 1529	1846	1555
1843	1391	1847	1564
1844	1511	1848	1574
1845	1795	1849	1226.

Also im Mittel 1518 Millimeter. Zu Bayonne selbst fielen, im Jahre 1851, nach den Beobachungen des Prof. Chilo, am großen Seminar daselbst, 1474 Millimeter. Wie Hr. d'Abbadie bemerkt, hat man bisher das Becken der Saone, wo nach vierjährigen Beobachtungen, jährlich 891 Millimeter fallen, für die regenreichste Gegend in Frankreich gehalten

XIV. Jährliche Regenmenge in Christiania.

Eine längere Abhandlung über die meteorologischen Constanten von Christiania, die mir von ihrem Verfasser, Hrn. Prof. Hansteen, kürzlich übersandt worden, enthält in Betreff des Regens in jener Stadt folgende Angaben:

Jahr.	Mitteltemp. R ⁰	Regenhöhe par. Lin.	Jahr.	Mitteltemp. Ro	Regenhöhe par. Lin.
1839	30,754	258''',30	1845	3°,742	275''',28
1840	4 ,015	258 .17	1846	5 ,256	257 ,72
1841	3,755	294 ,92	1847	4,146	189 (06
1842	5 ,367	151 (19	1848	3,797	309 ,04
1843	4 ,543	196 ,95	1849	3 ,608	190 ,35
1844	3 ,309	235 ,94	1850	3 ,881	243 ,12

Im Mittel: Regenhöhe 238,34 par. Lin.

Nach den Monaten geordnet, giebt der Verf. folgende Zusammenstellung:

Mo-	Regen-	Tempe-	Barome-		Regen-	Tempe-	Barome-
nate.	höhe.	ratur.	terstand.		höhe.	ratur.	terstand.
Jan. Febr. März April Mai Juni	7 ,634 11 ,800 7 ,187 16 ,745	- 4°,75 - 4 ,39 - 1 ,22 + 3 ,00 + 8 ,20 + 11 ,61	4 ,24 5 ,30 6 ,06 6 ,00	Aug. Sept. Oct. Nov.	40 ,423 28 ,415 28 ,280 19 ,822	+12°,92 +12',31 +8',93 +4',23 +0',18 -3',09	4 ,68 5 ,78 4 ,56 4 ,31

XV. Bestimmung der Geschwindigkeit des Regens; von Hrn. Rozet.

(Compt rend. T. XXXIII. p. 581.)

Wenn der Regen, bei windstillem Wetter, senkrecht herabfällt, liefern die Eisenbahnen ein Mittel, die Geschwindigkeit seines Falls ziemlich genau zu bestimmen.

Das Fenster eines Eisenbahnwagens ist ein Rechteck, dessen größere Seite, bei Ruhe des Wagens, der Falllinie eines senkrechten Regens ziemlich parallel ist; so wie sich aber der Wagen in Bewegung setzt, sieht man die Regentropfen sich neigen, in umgekehrtem Sinn der Bewegung, doch mit Beibehaltung des Parallelismus unter sich. Ein Tropfen, der am oberen Winkel der Vorderseite des Rechtecks anlangt, trifft die gegenüberstehende Seite in

einem gewissen Punkt. Zieht man durch diesen Punkt eine Horizontale, so erhält man ein zweites Rechteck, dessen Seiten in demselben Verhältniss stehen, wie die Geschwindigkeiten des Wagens und des Regens.

Als ich mich neulich im Postzuge auf der Eisenbahn von Paris nach Lyon, zwischen Beaune und Dijon, befand, und gerade, an allen Stationen zwischen beiden Städten, ein großtropfiger Regen herabfiel, fand ich die beiden Seiten jenes Rechtecks fast gleich.

Der Postzug auf dieser Eisenbahn legt ungefähr 40000 Meter in der Stunde zurück; das macht, in meiner Beobachtung, für die Geschwindigkeit des Regens, bei Ankunft an der Erde, 11 Meter in der Sekunde. Diess Mittel, die Geschwindigkeit des Regens zu messen, kann leicht vervollkommt werden.

Berichtigung.

, Im Aussatze des Hrn. Dr. Fliedener:

Beobachtungen über die Zerstreuungsbilder im Auge, Hest 3 d. Jahrgangs sind die auf S. 346 in Parenthese besindlichen Sätze »das stärkere oder geringere Hervortreten u. s. w. « nur durch ein Versehen stehen geblieben.

Gedruckt bei A. VV. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

ANNALEN 1852. No. 7. DER PHYSIK UND CHEMIE. BAND LXXXVI.

I. Ueber das mechanische Aequivalent einer elektrischen Entladung und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes: von R. Clausius.

In ähnlicher Weise, wie durch Anwendung von Wärme mechanische Arbeit vollbracht werden kann, lassen sich bekanntlich auch durch elektrische Ströme theils mancherlei mechanische Wirkungen, theils Wärme hervorrufen. Alle diese Erscheinungen bieten schon an sich ein großes Interesse dar, welches durch die practischen Anwendungen, die man von ihnen gemacht hat, oder möglicher Weise machen kann, noch bedeutend erhöht wird; dazu kommt aber noch, dass gerade diese Wirkungen einer streng mathematischen Behandlung fähig sind, und daher zu einer Untersuchung ihres inneren Zusammenhanges unter sich und mit der wirkenden Ursache besonders geeignet erscheinen.

Auch sind sie in der That schon mehrfach zum Gegenstande solcher Untersuchungen gemacht. Dabei hat man gewöhnlich die galvanische Elektricität und den Electromagnetismus, welche zu jenen Wirkungen am häufigsten und im größten Maassstabe angewandt werden, auch am speciellsten ins Auge gefasst. Es scheint mir indessen zweckmäßiger zu seyn, dergleichen Untersuchungen mit der Maschinenelektricität zu beginnen, denn, wenn diese auch für die mathematische Behandlung mehr Schwierigkeiten darbietet, so ist sie doch dem Principe nach einfacher, da man es bei ihr nur mit Elektricität, ohne Neben-22

Poggendorff's Annal, Bd. LXXXVI.

wirkungen von chemischer Action und Magnetismus, zu thun hat.

Ich habe im Nachfolgenden versucht, die durch eine elektrische Entladuny hervorgebrachten Wirkungen auf ein bestimmtes durch die Grundsätze der Mechanik gebotenes Maass zu bringen, und habe das so gesundene Resultat für einige einfache Fälle mit der Erfahrung verglichen. Dabei hat sich, wie man sehen wird, eine so genügende Uebereinstimmung ergeben, dass dadurch meiner Ansicht nach der aufgestellte Satz nicht nur für die Elektricitätslehre unzweiselhaft wird, sondern auch eine neue Bestätigung der mechanischen Wärmetheorie darbietet.

Sev irgend ein System materieller Punkte mit den Massen m, m', m" etc. gegeben, welche zu einer bestimmten Zeit t in einem rechtwinklichen Coordinatensysteme die Coordinaten x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z'' etc. haben. Auf diese Massen wirke ein System gegebener Kräfte, und es seven die Componenten der auf m wirkenden Gesammtkraft mit X, Y, Z, ebenso für m' mit X', Y', Z' u. s. f. bezeichnet. Die Punkte seyen entweder ganz frei beweglich, oder in ihrer Bewegung beschränkt, welches letztere sowohl dadurch bewirkt seyn kann, dass die Punkte irgend wie unter einander in Verbindung stehen, als auch dadurch, dass für ihre Bewegungen von außen her gewisse Bedingungen gegeben sind, wie z. B. wenn einer der Punkte gezwungen wäre, in einer bestimmten Fläche oder Linie zu bleiben. Nur dürfen die Bedingungen nicht der Art seyn, dass durch sie allein ohne eine der gegebenen Kräfte schon eine Bewegung entstehen müsste, was z. B der Fall seyn würde, wenn die vorher erwähnte Fläche oder Linie, welche der eine Punkt nicht verlassen kann. selbst in Bewegung wäre; oder der Art, dass durch die Bewegung der gegebenen Massen auch andere, nicht in em Systeme mit einbegriffene materielle Massen mit in Bewegung gesetzt würden. D. h. mit anderen Worten: es müssen alle bewegenden Kräfte und alle durch diese Kräfte bewegten Massen explicite gegeben seyn. Bezeichnet

man dann endlich noch die Geschwindigkeiten der Massen m, m', m'' etc. zur Zeit t mit v, v', v'' etc., so gilt folgender allgemeiner Satz:

$$(1.) \quad \frac{1}{2} \sum m d(v^2) = \sum (X dx + Y dy + Z dz)$$

worin die Summenzeichen Σ sich auf alle in dem Systeme enthaltenen Massen mit den dazu gehörigen Coordinaten, Kräften und Geschwindigkeiten beziehen.

In dieser Gleichung ist die linke Seite sogleich integrabel, und auch die rechte Seite wird, wenn sie es in ihrer gegenwärtigen Form noch nicht seyn sollte, jedenfalls dadurch integrabel, dass man die Größen x, y, z; x', y', z' etc. nicht als unabhängige Veränderliche, sondern, wie sie es in der That sind, sämmtlich als Functionen einer und derselben Veränderlichen, nämlich der Zeit t betrachtet. Man erhält also

$$\frac{1}{2} \sum m v^2 = \int \sum (X dx + Y dy + Z dz) + \text{Const.},$$

oder, wenn man die zu irgend einer Anfangszeit t_o vorhandenen Geschwindigkeiten mit v_o , v'_o , v''_o etc. bezeichnet, und diese Anfangszeit auch als untere Gränze für das Integral nimmt:

(2.)
$$\frac{1}{2} \sum mv^2 - \frac{1}{2} \sum mv^2_0 = \int_{t_0}^{t} \sum (X dx + Y dy + Z dz).$$

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Größen sind in der Mechanik sehr gebräuchlich, und haben daher besondere Namen erhalten. Was die auf der linken Seite befindliche anbetrifft, so nennt man bekanntlich das Product mv^2 die lebendige Kraft der Masse m, und demnach würde $\sum mv^2$ die lebendige Kraft des ganzen Systemes seyn. Es kommt aber hier nur die Hälfte dieser Größe vor, und da dasselbe auch im Folgenden immer stattfinden wird, und ebenso in den meisten sonstigen mechanischen Betrachtungen stattfindet, so wollen wir, wie es auch schon von anderen Autoren geschehen ist, die Größe $\frac{1}{2}\sum mv^2$ die lebendige Kraft des Systemes nennen.

Digitized by Google

Die Größe auf der rechten Seite können wir zunächst auf eine etwas einfachere Form bringen. Sey ds das Bahnelement, welches die Masse m während der Zeit dt beschreibt, und von welchem dx, dy, dz die senkrechten Projectionen auf die drei Coordinatenaxen sind, sey ferner S die in die Richtung dieser Bewegung fallende Componente der auf m wirkenden Gesammtkraft, so ist:

$$Sds = Xdx + Ydy + Zdz$$
,

und diese Größe Sds nennt man bekanntlich in der Mechanik die von der auf m wirkenden Kraft während der Zeit dt geleistete Arbeit, wobei zu bemerken ist, daß diese Arbeit als positiv oder negativ betrachtet werden muß, je nachdem das Bahnelement ds mit der Kraft S gleichgerichtet oder ihr entgegengerichtet ist.

Unter Anwendung dieser Namen lässt sich die Bedeutung der vorigen Gleichungen folgendermassen aussprechen: die während irgend einer Zeit in dem Systeme entstandene Vermehrung der lebendigen Kraft ist gleich der während derselben Zeit in dem Systeme geleisteten Arbeit.

Die Bestimmung der Arbeit lässt sich in besonderen, aber sehr häufig vorkommenden Fällen bedeutend vereinfachen.

Es möge nämlich ein Theil der gegebenen Kräfte aus während der ganzen Zeit gleichbleibenden Auziehungen oder Abstofsungen bestehen, welche die gegebenen materiellen Punkte entweder von fremden Punkten erleiden, welche letzteren dann aber unbeweglich seyn müssen, oder unter einander ausüben, und jede dieser Kräfte möge ihrer Stärke nach nur von der Entfernung und nicht von der sonstigen Lage der wirksamen Punkte abhängen, übrigens aber eine beliebige Function der Entfernung seyn. Alsdann ist der auf diese Kräfte bezügliche Theil der ganzen Summe, welcher mit

$$\Sigma_1(Xdx+Ydy+Zdz)$$

bezeichnet werde, nicht bloss dadurch ein vollständiges Differential, dass man alle darin vorkommenden Größen als Functionen der einen Veränderlichen t betrachten kann, sondern bleibt es auch, wenn man die einzelnen Größen x, y, z; x', y', z' etc., soweit es die oben erwähnten beschränkenden Bedingungen, denen das System in seiner Bewegung überhaupt unterworfen ist, gestatten, als unabhängige Veränderliche betrachtet. Daraus folgt, daß der Werth des Integrals

$$\int \mathcal{\Sigma}_{1} \left(X \, dy + Y \, dy + Z \, dz \right)$$

vollkommen bestimmt ist, wenn man die Anfangs- und Endwerthe von x, y, z; x', y', z' etc. kennt, ohne daß man die Art der Bewegung, durch welche die Massen m, m' etc. aus der einen Stellung in die andere gelangt sind, näher zu kennen braucht.

Sey ferner noch specieller angenommen, dass die äusern Kräste zum Theil von einem Systeme seststehender Massen μ , μ' , μ'' etc. ausgehen und den Quadraten der Entsernungen umgekehrt proportional seyen, so dass, wenn ϱ den Abstand der Massen m und μ von einander bedeutet, $\pm \frac{m\mu}{\varrho^2}$ die zwischen ihnen wirksame Krast ist, welche positiv oder negativ gesetzt wird, je nachdem sie in Anziehung oder Abstosung besteht. Alsdann ist für diesen Theil Σ_2 der ganzen Summe:

(3.)
$$\int \Sigma_2 (X dx + Y dy + Z dz) = \Sigma \pm \frac{m\mu}{\varrho} + \text{Const.},$$

wobei das Summenzeichen der rechten Seite sich auf alle möglichen Combinationen von je einer Masse des gegebenen mit einer Masse des fremden Systems bezieht.

Sey ebenso für einen Theil der gegenseitigen Einwirkungen der Massen des gegebenen Systems angenommen, dass sie den Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional seyen, so dass, wenn r den Abstand der Massen m und m' von einander bedeutet, $\pm \frac{mm'}{r^2}$ die zwischen ihnen stattfindende Anzichung oder Abstofsung ist. Alsdann ist für diesen Theil Σ_s der ganzen Summe:

(4.)
$$\int \Sigma_3 (X dx + Y dy + Z dz) = \Sigma \pm \frac{mm'}{r} + \text{Const.},$$

wobei das Summenzeichen der rechten Seite sich auf alle Combinationen der gegebenen Massen zu je zweien bezieht.

Nun ist aber $\Sigma \pm \frac{m\mu}{\varrho}$ das Potential des fremden Massensystems auf das gegebene 1), und $\Sigma \pm \frac{mm'}{r}$ das Potential des gegebenen Massensystems auf sich selbst, und somit bestehen die beiden zuletzt erwähnten Theile der Arbeit einfach in der Vergrößerung dieser Potentiale.

Zu diesen Sätzen, welche zwar aus der Mechanik bekannt sind, hier aber doch im Zusammenhange voraufgeschickt werden mußten, fügen wir noch den hinzu, daß die Wärme in einer Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper bestehe, und das Maaß der lebendigen Kraft dieser Bewegung sey, so daß wir also, wenn irgend wo in dem gegebenen Systeme Wärme erzeugt wird, dieses als eine Vermehrung der lebendigen Kraft in Rechnung bringen können; und damit wenden wir uns nun zur Betrachtung der Elektricität.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Gleichung (2.), welche ursprünglich für die Bewegungen ma-

1) Man bezeichnet gewöhnlich nach Gauss die Größe $\pm \frac{\mu}{\varrho}$, wenn ϱ der Abstand der Masse μ von einem Punkte o ist, als das Potential jener Masse auf diesen Punkt, d. h. man bezieht das Potential nicht auf die in o etwa wirklich befindliche Masse m, sondern auf eine dort gedachte Masseneinheit. Diese Größe $\pm \frac{\mu}{\varrho}$ ist allerdings von solcher Wichtigkeit in der Mechanik, daß sie einen eigenen Namen erhalten mußte; ebenso ist aber auch, wie man sieht, die Größe $\pm \frac{m \cdot \mu}{\varrho}$ von großer Bedeutung, so daß auch für sie das Bedürfniß einer kurzen Bezeichnung stattfindet, und sie wird daher zuweilen ebenfalls Potential genannt. Dieser doppelte Gebrauch desselben Wortes kann indessen leicht zu Mißsverständnissen führen, und ich habe daher zur Unterscheidung schon in meinem früheren Außatze (S. 163 dieses Bandes) für $\pm \frac{\mu}{\varrho}$ den älteren von Green eingeführten Ausdruck Potentialfunction beibehalten, so daß der Ausdruck Potential ausschließlich für die Größe $\pm \frac{m\mu}{\varrho}$ bleibt.

der Elektricität innerhalb der materiellen Massen anwenden läst, wie dieses schon von Helmholtz sehr allgemein ausgesprochen und zum Theil auch ausgeführt ist'). Um aber der in dieser Gleichung vorkommenden Größse ½ Smo² eine ganz allgemein gültige, die Bewegung der materiellen Massen und der Elektricität zugleich umfassende Bedeutung zu geben, müsten wir zunächst darüber entscheiden, ob die Elektricität Beharrungsvermögen besitze, so dass man der bewegten Elektricität auch lebendige Kraft zuschreiben könne. Diese Frage ist offenbar für die ganze Elektricitätslehre von großer Wichtigkeit; dessenungeachtet wollen wir sie an dieser Stelle unerörtert lassen, weil ihre Beantwortung auf die hier beabsichtigte Untersuchung ohne Einflus ist.

Vergleicht man nämlich die Arbeit, welche die Elektricität bei irgend einer Aenderung ihrer Anordnung leistet, mit den oben angeführten Fällen, so findet man leicht, dass sie in den letzten Fall mit einbegriffen ist, indem die bei dieser Arbeit wirksamen Kräfte nur aus Anziehungen und Abstosungen der Elektricitätstheilchen unter einander bestehen, und diese den Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional sind. Daraus folgt unmittelbar, das jene Arbeit von der Art, wie die Aenderung geschieht, unabhängig und nur von dem Anfangs- und Endzustande abhängig ist, und das sie durch die Zunahme des Potentials der gesammten Elektricität auf sich selbst gemessen wird²).

- 1) Ueber die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung von Dr. H. Helmholtz. Berlin bei G. Reimer. 1847. Es ist zu bedauern, dass der Vers. dieser sinnreichen Schrist den Gegenstand nicht mehr ins Einzelne verarbeitet hat. Dadurch ist es gekommen, dass einige Stellen, wie es mir scheint, ungenau, und andere, wenigstens für mich, schwer verständlich geworden sind, was übrigens bei dem Gedankenreichthume, welchen er in einen engen Raum zusammengedrängt hat, leicht möglich war.
- 2) Helmholtz giebt in einem von ihm als Beispiel gewählten Falle (S. 40 seiner Schrift) für die Arheit den Ausdruck:

$$-\left(V+\frac{W_a+W_b}{2}\right),$$

Demnach brauchen wir im Folgenden nicht den veränderlichen Zustand während einer Entladung, sondern nur die constanten Zustände vor und nach derselben zu betrachten, und da in diesen beiden Zuständen die Elektricität in Ruhe ist, so braucht die Frage, ob die bewegte Elektricität lebendige Kraft habe, hier gar nicht zur Sprache zu kommen.

Ebenso ist es unnöthig, hier zu entscheiden ob es Eine oder zwei Elektricitäten giebt; denn dass die Anziehungen und Abstossungen so stattsinden, als ob es zwei Elektricitäten gäbe, ist hinlänglich erwiesen, und wir können daher hier, wo es sich nur um diese Kräfte handelt, immer von zwei Elektricitäten als den Trägern dieser Kräfte sprechen, ohne ihnen deshalb eine wirkliche Existenz zuzuschreiben.

Außer der vorher erwähnten, von den elektrischen Anziehungs- und Abstoßungs-Kräften selbst geleisteten Arbeit, welche durch die Zunahme des Potentials gemessen wird, finden bei der Entladung noch mancherlei andere Wirkungen statt, bei welchen fremde Kräfte in Betracht kommen, und von denen ich einige der gewöhnlichsten hier anführen will.

Es springen an Einer oder mehreren Stellen elektrische Funken über, wobei eine Luftschicht oder ein anderer nichtleitender Körper von der Elektricität durchbrochen wird. — Wenn der elektrische Strom an einer Stelle durch einen sehr dünnen Draht geht, so erleidet dieser mechanische Veränderungen, welche von kleinen, kaum merkbaren Einknickungen bis zum vollständigen Zerstäuben variiren können. — Wenn der Strom durch elektrolytische Körper geht, so treten chemische Zersetzungen ein. — In

während bei derselben Bedeutung der Buchstaben die Zunahme des Potentials durch

 $-(V+W_a+W_b)$

ausgedrückt werden muß. Diese Abweichung von dem obigen Satze ist aber nur dadurch entstanden, daß er das Potential einer Masse auf sich selbst doppelt so groß rechnet, als es in der That ist. VVeiterhin, wo er statt der Potentiale Größen einführt, welche den Potentialfunctionen entsprechen, stimmen seine Formeln mit den meinigen überein.

Körpern, welche sich in der Nähe des Systems befinden, können Inductionströme oder magnetische Wirkungen hervorgerufen werden — etc.

Diese Wirkungen müssen in Bezug auf die bei ihnen in Betracht kommenden Kräfte als negative Arbeit gerechnet werden, indem das Wesen der Wirkungen gerade darin besteht, dass die entsprechenden Kräfte, wie z. B. im ersten Falle der Widerstand der Luftschicht oder des sonst durchbrochenen Körpers, im zweiten die Festigkeit des Drahtes etc. überwunden werden, und also Bewegungen eintreten, welche den Kräften entgegengerichtet sind. Hat man alle diese Arbeitsgrößen mit der Zunahme des Potentials in eine algebraische Summe vereinigt, so bildet diese das Glied auf der rechten Seite der Gleichung (2.), nämlich der Gleichung:

$$\frac{1}{2}\sum mv^2 - \frac{1}{2}\sum mv_0^2 = \int_{t_0}^t \sum (Xdx + Ydy + Zdz),$$

während das Glied auf der linken Seite die in dem ganzen Systeme durch die Entladung entstandene Vermehrung der lebendigen Kraft darstellt. Auch diese letztere kann von doppelter Art seyn. Erstens können unter geeigneten Umständen durch die elektrischen Anziehungen und Abstofsungen wirklich sichtbare Bewegungen der materiellen Massen des Systems entstehen, zweitens und hauptsächlich wird durch den Strom in den Leitern Wärme erzeugt.

Denken wir uns in der letzten Gleichung alle vorher erwähnten negativen Arbeitsgrößen als positive auf die linke Seite gebracht, so daß auf der rechten nur die Zunahme des Potentials bleibt, so können wir den in der Gleichung enthaltenen Satz sehr übersichtlich so aussprechen:

Die Summe aller durch eine elektrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen ist gleich der dabei eingetretenen Zunahme des Potentials der gesammten Elektricität auf sich selbst,

wobei unter elektrischer Entladung jede Aenderung in der Anordnung der Elektricität verstanden wird, durch welche der elektrische Zustand der verschiedenen Theile eines Systems von leitenden Körpern, unter welche auch die Erde mit einbegriffen seyn kann, sich ganz oder theilweise ausgleicht.

Wir wollen nun diesen allgemeinen Satz, welcher im Folgenden immer kurz der Hauptsatz genannt werden soll, auf den speciellen Fall einer Leidener Flasche, oder einer aus Leidener Flaschen zusammengesetzten Batterie anwenden, denn dieser Fall ist wegen seiner häufigen Benutzung von besonderer Wichtigkeit, und gewährt die meiste Gelegenheit, die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen. In der letzteren Beziehung bietet besonders die von Rieß mit der größten Sorgfalt, Umsicht und Consequenz durchgeführte Reihe von Untersuchungen ein ebenso reichhaltiges als zuverlässiges Material dar, und die Vergleichung desselben mit dem Hauptsatze wird noch dadurch sehr erleichtert, daß Rieß selbst aus den von ihm beobachteten Thatsachen ganz bestimmt formulirte Gesetze abgeleitet hat.

Es möge zuerst der Werth des Potentials bei einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie näher bestimmt werden.

Um dabei die Anschauung zu erleichtern, wollen wir von der Betrachtung einiger einfacher specieller Fälle in Bezug auf die Form der Flasche ausgehen, und die dabei gefundenen Ausdrücke dann zur Ableitung des allgemeinen Ausdruckes benutzen. Als erste Form wählen wir eine solche, die zwar in der Wirklichkeit nicht vorkommen kann, aber doch im Wesentlichen unter denselben Gesetzen stehen muss, wie die gewöhnlichen Leidener Flaschen, und zu außerordentlich einfachen Resulaten führt. Das Glasgefäss soll nämlich eine geschlossene Hohlkugel mit überall gleicher Glasdicke bilden, und auf ihrer ganzen inneren und äußeren Fläche mit Stanniol belegt seyn. Der innern Fläche sev auf irgend eine Weise die Elektricitätsmenge Q mitgetheilt, wobei als Einheit diejenige positive Elektricitätsmenge genommen ist, welche auf eine ebenso große positive Elekricitätsmenge in der Einheit der Entfernung

die Einheit der abstossenden Kraft ausübt. Die äußere Belegung stehe mit der Erde in leitender Verbindung und die Elektricitätsmenge, welche sie von derselben aufnimmt, heiße allgemein Q'.

In diesem Falle ist es einleuchtend, dass sowohl Q als auch Q' sich gleichförmig über die beiden Flächen verbreiten müssen, und dadurch wird die Bestimmung der Potentialfunctionen und des Potentials sehr erleichtert.

Die Potentialfunction V irgend einer Elektricitätsmenge Q in Bezug auf einen Punkt O, wird allgemein durch die Gleichung

 $V = -\int \frac{dq}{r}$

bestimmt, worin dq ein Elektricitätselement, und r der Abstand desselben vom Punkte O ist, und das Integral sich über die ganze Menge Q erstreckt. Für den besonderen Fall aber, wo Q über eine Kugelfläche gleichförmig verbreitet ist, bedürfen wir dieser allgemeinen Gleichung nicht, sondern können folgende zwei bekannte Sätze anwenden. 1) Innerhalb der Kugel ist die Potentialfunction überall gleich, nämlich, wenn r der Radius der Kugel ist:

$$V = -\frac{Q}{r}$$
.

2) Außerhalb der Kugel in einem Abstande R vom Mittelpunkte ist die Potentialfunction

$$V = -\frac{Q}{R}$$
.

Auf der Oberstäche geben beide Ausdrücke denselben Werth, und hier gelten daher beide Sätze gleichzeitig. In unserem Falle bilden die Belegungen zwei concentrische Kugelstächen, deren Radien a und a+c heißen mögen, so daß c die Glasdicke bedeutet. Betrachten wir nun einen Punkt der innern Belegung, so können wir hier in Bezug auf beide Kugelstächen den ersten Satz anwenden, und erhalten also, wenn wir die Potentialfunctionen beider Elektricitätsmengen Q und Q' zusammensassen:

$$(5.) \qquad V = -\frac{Q}{a} - \frac{Q'}{a+c}.$$

In einem Punkte der äußern Belegung gilt dagegen für beide Kugelflächen der zweite Satz, und wenn wir die Potentialfunction hier mit V bezeichnen, so kommt:

(6.)
$$V' = -\frac{Q}{a+c} - \frac{Q'}{a+c}$$

Durch die Bedingung, dass die äusere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung stehe, besitzen wir ein Mittel, die Elektricitätsmenge Q' zu bestimmen. Es besteht bekanntlich der Satz, dass, wenn mehrere leitende Körper leitend unter sich verbunden sind, dann das Gleichgewicht der Elektricität sich so herstellt, dass die Potentialfunction im Innern des ganzen Systems denselben Werth hat. Da nun in der Erde, wo sich im Allgemeinen gleich viel positive und negative Elektricität besindet, die Potentialfunction Null ist, so mus dasselbe auch auf der äußern Belegung der Fall seyn. Man hat also:

$$V=0$$

und somit nach (6.):

$$\theta = -0$$

und dadurch geht (5.) über in:

$$(7.) \qquad V = -Q \frac{c}{a(a+c)},$$

oder, wenn man den Bruch nach c entwickelt, und zugleich den Flächeninhalt der innern Belegung, also $4a^2\pi$, mit S bezeichnet, in:

(7a.)
$$V = -\frac{Q}{S} 4\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.}\right)$$

Von hier aus können wir nun leicht das Potential der gesammten Elektricität auf sich selbt bestimmen. Das Potential Weiner gegebenen Elektricitätsmenge auf sich selbst ist nämlich allgemein:

$$W = -\frac{1}{2} \iint \frac{dq \cdot dq'}{r},$$

worin dq und dq' irgend zwei Elemente der Elektricität sind, r den Abstand derselben bezeichnet, und die Integrale sich beide über die ganze gegebene Menge erstrecken.

Der Factor $\frac{1}{2}$ muss deshalb hinzugestügt werden, weil in dem Doppelintegrale jede Combination von je zwei Elementen dq und dq' zweimal vorkommt. Da nun

$$-\int \frac{dq}{r} = V$$

ist, so kann man statt des vorigen Ausdruckes auch schreiben:

$$(8.) W=\frac{1}{2}\int Vdq.$$

Nun ist aber, wie oben erwähnt, in jedem zusammenhängenden leitenden Körper die Potentialfunction constant, und lässt sich daher aus dem Integralzeichen herausnehmen, und das dann noch bleibende Integral stellt einsach die auf dem Körper befindliche Elektricitätsmenge dar. Wenden wir dieses auf die beiden Belegungen einer Leidener Flasche mit den Potentialfunctionen V und V' an, so erhalten wir als Gesammtpotential der beiden Quantitäten Q und Q' auf sich selbst:

(9.)
$$W = \frac{1}{2}(Q.V + Q'.V')$$
,

und wenn wir hierin für unseren speciellen Fall V'=0 setzen, und an die Stelle von V den in (7.) oder (7a.) gegebenen Werth substituiren, so erhalten wir als das gesuchte Potential bei einer geladenen kugelförmigen Flasche:

(10.)
$$W = -Q^2 \cdot \frac{c}{2a(a+c)}$$
,

oder:

(10_a.)
$$W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.}\right)$$

Als die nächst einfachste Form der Leidener Flasche kann die sogenannte Franklin'sche Tafel mit kreisförmigen Belegungen gelten. Diese Form habe ich in dem schon erwähnten früheren Aufsatze specieller betrachtet, und ich will von den dort gewonnenen Resultaten hier nur eins anführen, welches dem vorigen Beispiele entpricht, näulich für den Fall, wo die eine Belegung mit der Erde in Verbindung steht, während der anderen die Elektricitätsmenge Q zugeführt wird. Dann ist auf der ersteren der

Werth der Potentialfunction natürlich Null, und auf der letztern ist er nach Gleichung (68.) (S. 203 dieses Bandes) wenn c die Glasdicke und a den Radius des Kreises darstellt:

$$V = -Q \frac{4c}{a^2} \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right],$$

wofür man, wenn man den Flächeninhalt der einen Belegung, also hier $a^2 \pi$, mit S bezeichnet, schreiben kann:

(11.)
$$V = -\frac{Q}{8} 4\pi c \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2\right)\right]$$

Um hieraus das Potential der gesammten Elektricität auf sich selbst abzuleiten, braucht man wieder nur mit $\frac{1}{2}Q$ zu multipliciren, also:

(12.)
$$W = -\frac{Q^2}{8} 2\pi c \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2\right)\right].$$

Vergleicht man die Ausdrücke (11.) und (12.) mit (7_a .) und (10a.), so sieht man, dass die Hauptglieder, nämlich $-\frac{Q}{S}4\pi c$ und $-\frac{Q^2}{S}2\pi c$ in beiden Fällen übereinstimmen, und die Abweichung erst in den Gliedern eintritt, welche in Bezug auf c von höherer, als erster Ordnung sind, und daher wenn c gegen die Dimensionen der Belegungen sehr klein ist, vernachläsigt werden können. Dasselbe findet im Allgemeinen auch, wie sich leicht nachweisen läst, bei jeder anderen Leidener Flasche statt, in welcher die Glasdicke überall gleich, also c constant ist. Vernachläsigt man daher die Glieder höherer Ordnung, so erhält man die Gleichungen:

$$(13.) \quad V = -\frac{Q}{8} 4\pi c$$

(14.)
$$W = -\frac{Q^2}{8} 2\pi c$$
,

mittelst deren man Flaschen von verschiedener Form, Größe und Glasdicke unter einander vergleichen kann, wenn sie nur jener Bedingung, daß Glasdicke c in jeder constant ist, genügen, was freilich bei den gewöhnlich angewandten Flaschen nur zum Theil der Fall ist. Wenn man nicht verschiedene Flaschen, sondern, wie es in der Praxis häufig vorkommt, eine aus lauter gleichen Flaschen zusammengesetzte Batterie anwendet, und bei dieser den Flächeninhalt der Belegungen nur dadurch ändert, dass man die Anzahl der Flaschen vermehrt oder vermindert, so kann man die dabei vorkommenden verschiedenen Fälle unter einander vergleichen, ohne die Glieder höherer Ordnung zu vernachlässigen, oder jene beschränkende Annahme in Bezug auf die Glasdicke zu machen.

Wie nämlich auch eine Flasche beschaffen sey, so kann man doch, wenn s die Fläche ihrer innern Belegung, und q die darauf befindliche Elektricitätsmenge ist, setzen:

(15.)
$$V = -\frac{q}{s}k$$

(16.) $W = -\frac{q^2}{s} \cdot \frac{k}{2}$

worin k eine von der Natur der Flasche abhängige Constante bedeutet, welche zwar nicht unmittelbar bekannt, aber jedenfalls für gleiche Flaschen gleich, und außerdem in Bezug auf die mittlere Glasdicke von der ersten Ordnung ist.

Nun seyen n solcher Flaschen genommen, und, nachdem sie gleich stark geladen sind, alle inneren und alle äußeren Belegungen unter sich verbunden. Dann wird, wenn wir von dem Einflusse, den die verschiedenen Flaschen, falls sie zu nahe stehen, etwa auf einauder ausüben, und von dem Einflusse der auf den Verbindungsstücken befindlichen Elektricität absehen, in Bezug auf die Potentialfunction durch die Verbindung keine Aenderung eintreten, das Potential dagegen in der ganzen Batterie einen n mal so großen Werth haben, als in jeder einzelnen Flasche. Bezeichnet man also die Fläche der gemeinsamen inneren Belegung mit S, und die gesammte darauf befindliche Elektricitätsmenge mit Q, so braucht man, um die Größen V und W für die ganze Batterie zu erhalten, in den vorigen Gleichungen nur für q seinen Werth $\frac{Q}{n}$ und für s seinen

Werth $\frac{8}{n}$ zu setzen, und die zweite Gleichung mit n zu multipliciren. Dabei hebt sich n in beiden Gleichungen fort, und es kommt wieder:

(17.)
$$V = -\frac{Q}{8}k$$

(18.) $W = -\frac{Q^2}{8} \cdot \frac{k}{2}$.

Betrachten wir hiernach das Potential einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie als bekannt, so ist dadurch auch die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials und somit die von der Elektricität geleistete Arbeit gegeben. Geht nämlich die Entladung nur theilweise vor sich, und bezeichnet man das Potential des Rückstandes mit W_{i} , so ist die geleistete Arbeit

$$(19.) = W_1 - W$$

welches, da W und W_1 stets negativ sind, und W_1 einen kleineren absoluten Werth als W hat, eine positive Größe ist. Tritt dagegen eine vollständige Entladung ein, so muß man $W_1 = 0$ setzen, und daher ist dann die geleistete Arbeit

$$(20.) = -W.$$

Wir wollen nun die durch die Entladung hervorgebrachten Wirkungen betrachten.

Das Eintreten der Entladung denken wir uns dadurch veranlast, dass von der einen Belegung zur andern ein aus leitenden Körpern bestehender Schließungsbogen führe, welcher vorher unterbrochen war, und dessen Enden jetzt einander, entweder bis zum Ueberspringen eines Funkens, oder bis zur vollständigen Berührung, genähert werden. Dabei findet eigentlich schon während der Annäherung eine Mitwirkung der Elektricität statt, indem die Enden des Schließungsbogens vermöge der auf ihnen befindlichen Elektricität einander anziehen, und dadurch die Annäherung erleichtern. Diese Wirkung ist aber in unserem Falle, wo der größte Theil der Elektricität auf den Belegungen gebunden ist, und daher zu jener Anziehung nicht

nicht beitragen kann, jedenfalls so gering, dass wir sie ohne Bedenken vernachlässigen können.

Ferner wollen wir zur Vereinfachung die Erregung von Inductionsströmen oder Magnetismus außerhalb des betrachteten Körpersystemes und alle bleibenden Veränderungen mechanischer, chemischer oder magnetischer Natur innerhalb desselben für jetzt von der Untersuchung ausschliefsen und annehmen, daß die Arbeit, welche an den Stellen verwandt wird, wo der Schliefsungsbogen unterbrochen ist, und wo ein Funke überspringen muß, und die in dem ganzen Systeme erzeugte Wärme die einzigen vorkommenden Wirkungen seyen. Dann muß dem Hauptsatze nach die Summe dieser beiden gleich der Zunahme des Potentials seyn.

Sey nun zunächst angenommen, dass bei einer Reihe von Versuchen die Stärke der Entladung d. h. die Zunahme des Potentials dieselbe bleibe, aber der Schliesungsbogen geändert werde, so mus dabei die Summe der beiden Wirkungen constant seyn.

Was die Wärmeerzeugung anbetrifft, so besitzen wir über deren Abhängigkeit vom Schliessungsbogen folgende zwei wichtige Sätze von Riess!).

- 1) Die durch eine und dieselbe Entladung in zwei verschiedenen im Schliessungsbogen befindlichen continuirlichen Drahtstücken erzeugten Wärmemengen verhalten sich wie ihre reducirten Längen, wenn man unter reducirte Länge die Größe $\frac{\lambda}{\varrho^2}x$ versteht, worin λ die wirkliche Länge, ϱ der Radius und x eine vom Stoffe des Drathes abhängige Größe ist, welche Rießs die Verzögerungskraft nennt, und welche dem umgekehrten Werthe der Leitungsfähigkeit entspricht.
- 2) Wenn man unter sonst unveränderten Umständen den Schliefsungsbogen dadurch verlängert, dass man einen Draht von der reducirten Länge l einschaltet, so wird dadurch die Erwärmnng eines anderen im Schliefsungsbogen besind-

¹⁾ Diese Ann. Bd. 43 und 45. Poggendors? Annal, Bd. LXXXVI.

lichen Drahtes vermindert, und zwar nahe im Verhältnisse von 1+bl:1, worin b eine durch den Versuch zu bestimmende Constante ist.

Beide Sätze lassen sich in folgende Gleichung zusammenfassen 1):

(21.)
$$C = \frac{l'}{1+bl} \cdot A$$
,

worin l die reducirte Länge des betrachteten Drahtstückes und l die darin erzeugte Wärmemenge ist, während l und l die vorher erwähnte Bedeutung haben, und l eine von der Stärke der Entladung abhängige Größe darstellt, welche für unseren gegenwärtigen Fall, wo wir es nur mit gleichen Entladungen zu thun haben, constant ist.

Diese Gleichung enthält eine Bestätigung des vorher gezogenen Schlusses. Der eingeschaltete Draht l wird natürlich durch die Entladung ebenfalls erwärmt, und zwar wird nach der vorigen Gleichung die Wärmemenge $\frac{l}{1+bl}A$ in ihm erzeugt. Dafür muß, wenn die Gesammtsumme der Wirkungen constant bleiben soll, eine Verminderung der übrigen Wirkungen eintreten, und diese wird in der That durch den zweiten Rießs'schen Satz und durch die Gleichung nachgewiesen. Mit dieser allgemeinen Uebereinstimmung müssen wir uns für jetzt begnügen. Eine genaue quantitative Untersuchung, ob die Abnahme aller übrigen Wirkungen zusammen wirklich gerade gleich jener durch $\frac{l}{1+bl}A$ ausgedrückten Wärmemenge ist, scheint mir bis-

Vorsselman de Heer hat freilich aus jener Gleichung (21.) einen allgemeinen Satz abgeleitet, den man vielleicht auf den ersten Blick für eine vollständige Bestätigung unseres Schlusses halten könnte. Es soll nämlich die Gesammtwärme, welche durch eine elektrische Entladung in dem ganzen Schliefsungsbogen erregt wird, von der Natur des Schliefsungsbogens unabhängig seyn?). Die-

jetzt ohne neue Beobachtungsdata nicht ausführbar zu seyn.

¹⁾ Diese Ann. Bd 45, S. 23.

²⁾ Diese Ann. Bd. 48, S. 298.

ser Salz wird auch von Helmholtz in der That als mit der Theorie übereinstimmend angeführt '); indessen scheint er mir dazu doch nicht geeignet zu seyn, indem er mehrere Ungenauigkeiten enthält.

Erstens beschränkt Vorsselman de Heer die Betrachtung ausdrücklich auf »den die beiden Belege der Batterie verbindenden Bogen « 2). Die Wärmeerzeugung erstreckt sich aber auch auf die übrigen Körper des Systemes, und zwar wird ein Theil innerhalb der Batterie selbst erzeugt, und ein anderer, für den Fall, dass die Batterie und der Schliessungsbogen nicht isolirt, sondern mit der Erde verbunden sind, innerhalb des Ableitungszweiges und der Erde. Der letztere Theil wird im Allgemeinen unbedeutend seyn, da nur der Ueberschuss der einen oder anderen Elektricität nach der Erde strömt, und dieser gegen die ganze Elektricitätsmenge gering ist, und dasselbe lässt sich unter der Bedingung, dass der Schliessungsbogen eine beträchtliche reducirte Länge hat, vielleicht auch von dem ersten Theile annehmen. Bei sehr kurzem Schliessungsbogen dagegen würde eine solche Annahme unzulässig seyn, und jedenfalls müssen wir diesen Theil bisjetzt als unbekannt bezeichnen.

Ferner behandelt er den Bogen so, als ob er nur aus einem zusammenhängenden Drahte bestände. In dieser Beziehung hat schon Riess, darauf ausmerksam gemacht, dass sein Schließungsbogen aus mehreren Theilen zusammengesetzt war, und da seine Versuche sich nur auf die in continuirlichen Drahtstücken, und nicht auf die in den Verbindungsstellen erzeugte Wärme bezogen, so hat er den Satz, so sern er als unmittelbare Folge seiner Versuche gelten soll, zurückgewiesen. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus würde man nun freilich solche Verbindungsstellen, wo wirklich metallische Berührung stattfindet, und wo die Elektricität beim Uebergange keine mecha-

¹⁾ Seine Schrift S. 44.

²⁾ Diese Ann. Bd. 48, S. 297.

³⁾ Diese Ann. Bd. 48, S. 320

nische Veränderung hervorbringt, in den allgemeinen Satz mit einbegreifen können, ohne dass man dazu die in ihnen entwickelten Wärmemengen einzeln zu kennen brauchte. Anders aber ist es mit den *Unterbrechungsstellen*, wo ein Funke überspringt. Hier findet eine ausserliche mechanische Wirkung statt, welche man erst als verbrauchte Arbeit von der Gesammtwirkung abziehen muss, um den Theil zu erhalten, welcher wirklich innerhalb des betrachteten Körpersystems in Wärme verwandelt wird.

Was die Größe dieses Arbeitsverbrauches und seinen Einfluß auf die Wärmeentwicklung anbetrifft, so kann ich in dieser Beziehung zunächst wieder eine Bestätigung der Theorie durch das Experiment anführen. Es ist nämlich im Voraus klar, daß der Arbeitsverbrauch von dem Widerstande, welchen die nichtleitende Schicht der Durchbrechung entgegengesetzt, abhängt, und daß er daher bedeutender seyn wird, wenn die Enden des Schließungsbogens durch einen nichtleitenden festen Körper getrennt sind, als wenn sich bloß Luft zwischen ihnen befindet. Daraus folgt, daß im ersteren Falle ein an einer andern Stelle des Schließungsbogens befindliches elektrisches Luftthermometer weniger erwärmt werden muß, als im letzteren, und so hat es sich auch bei einer von Rieß ausgeführten Versuchsreihe ') in der That ergeben.

An der Unterbrechungsstelle standen sich entweder zwei kleine Scheiben, oder zwei Kugeln, oder zwei Spitzen gegenüber, jedesmal in einer Entfernung von 0,2 Lin. Zwischen diesen waren nach einander die in der ersten Columne der nachstehenden Tabelle genannten Körper eingeschaltet, und dabei wurden unter sonst gleichen Umständen in dem Luftthermometer die in den folgenden Columnen angeführten Erwärmungen beobachtet. Wo Riess mehrere Zahlen giebt, habe ich die Mittelzahl genommen.

¹⁾ Diese Ann. Bd. 43, S. 82.

Eingeschaltete Körper.	Erwärmungen im Luftthermometer, jenachdem der Funke		
	zwischen den Scheiben	zwischen den Kugeln	zwischen den Spitzen
	übersprang.		
Luftschicht	15,9	15,4	15,1
ein Kartenblatt	11,7	12,0	11,6
zwei Kartenblätter mit zwischen- gelegtem Stanniol	9,7	9,3	
zwei Kartenblätter	8,0	8,8	10,4
Glimmerblatt	6,8	4,7	4,8

In dieser Tabelle tritt der Einflus der Festigkeit des eingeschalteten Körpers, welcher von dem Funken durchbrochen werden muss, sehr deutlich hervor '), und zugleich sieht man aus der großen Verschiedenheit der Zahlen, wie bedeutend die durch den Funken verbrauchte Arbeit unter erschwerenden Umständen werden kann. Ein genaues Maass dieser Arbeit möchte sich jedoch hieraus noch nicht ableiten lassen, und ein solches besitzen wir meiner Ansicht nach bisjetzt überhaupt noch nicht, selbst für den einfachsten und wichtigsten Fall, wo der Funke nur durch Luft überspringt.

1) Nur der Fall, wo zwei Kartenblätter mit zwischengelegtem Stanniol angewandt wurden, bildet eine Ausnahme, indem diese drei Körper eine geringere VVirkung ausübten, als die beiden Kartenblätter allein. Hiernach muß man annehmen, daß durch das Stanniolblatt, obwohl es mit durchbrochen wurde, doch der Arbeitsverbrauch nicht vermehrt, sondern vermindert wurde, und darin scheint ein VViderspruch zu liegen. Ich glaube indessen, daß man diese Annahme, wenn man sie auch für jetzt nicht näher begründen kann, doch nicht geradezu als widersinnig verwersen darf, denn es kommt in Bezug auf den Arbeitsverbrauch nicht bloß darauf an, welche Körper durchbrochen werden, sondern auch, wie sie durchbrochen werden, und die Art der Durchbrechung wird durch den dazwischen eingeschalteten leitenden Körper jedenfalls geändert.

Auf den ersten Blick könnte man vielleicht glauben, diese Arbeit müsse bei gleicher Dichtigkeit der Luft einfach der Dicke der durchbrochenen Luftschicht proportional seyn. Wenn man jedoch bei unverändertem Abstande der Körper, zwischen denen der Funke überspringen muß, die Ladung der Batterie oder die Beschaffenheit des Schliefsungsbogens ändert, so treten in der Natur der Funken so große, schon äußerlich an der verschiedenen Stärke des Lichtes und Knalles erkennbare Unterschiede ein, daß man diese Funken in Bezug auf die von ihnen verbrauchte Arbeit unmöglich als gleich betrachten kann.

Ferner könnte man vielleicht aus einigen von Riess mitgetheilten Beobachtungen ') den Schluss ziehen wollen, die von einem durch die Luft überspringenden Funken verbrauchte Arbeit sey überhaupt so gering, dass man sie vernachläsigen könne. Riefs hat nämlich mit den vorher erwähnten kleinen Scheiben und Kugeln die Versuche auch so angestellt, dass er sie zuerst in Berührung und dann in verschiedene Entfernungen brachte, so dass die Elektricität im ersteren Falle ohne und in den letzteren Fällen mit Funken überging, und für jeden dieser Fälle hat er die in dem Schliefsungsbogen unter sonst gleichen Umständen erregte Wärme beobachtet. Dabei zeigte sich diese Wärme bei der Entfernung im Allgemeinen nur wenig geringer, als bei der Berührung, und in einzelnen Fällen sogar etwas größer, was um so auffälliger war, als bei der Entfernung in der Batterie ein Rückstand blieb, während bei der Berührung eine vollständige Entladung erfolgte. Ich glaube indessen, dass diese Beobachtungen zu dem obigen Schlusse noch nicht berechtigen.

Was zuerst den Umstand betrifft, das bei der Entsernung ein Rückstand in der Batterie blieb, so darf man dessen Einslus nicht zu hoch anschlagen. Dieser Rückstand konnte nämlich im äusersten Falle, wenn die Entsernung gleich der Schlagweite der Batterie war, unge-

¹⁾ Diese Ann. Bd. 43, S. 78.

fähr $\frac{2}{13}$ der ganzen Ladung betragen ¹). Dadurch wurde aber nicht etwa die Gesammtwirkung der Entladung auch um $\frac{2}{13}$, sondern nur um $\left(\frac{2}{13}\right)^2$ oder nahe um $\frac{1}{42}$ vermindert. Die Gesammtwirkung ist nämlich nach unserem Hauptsatze gleich der Zunahme des Potentials, und das Potential ist bei einer bestimmten Batterie proportional dem Quadrate der Elektricitätsmenge. Sey also die Elektricitätsmenge der ganzen Ladung mit Q und die des Rückstandes mit Q_1 bezeichnet, so ist die Zunahme des Potentials:

$$W_1 - W = A(Q^2 - Q_1^2),$$

worin A eine von der Elektricitätsmenge unabhängige Größe ist, und dieses giebt, je nachdem man

$$Q_1 = 0 \text{ oder } = \frac{2}{13} Q$$

setzt:

$$W_1 - W = A Q^2 \text{ oder } = A Q^2 \left[1 - \left(\frac{2}{13}\right)^2\right].$$

Ferner müssen wir außer demjenigen Funken, welcher durch die Enfernung der Scheiben oder Kugeln wilkührlich hervorgerusen wurde, auch jene anderen betrachten, welche an sich schon mit dem Entladungsversahren verbunden waren. Rieß bewirkte die Entladungen, um sie so regelmäßig wie möglich zu machen, durch einen eigens dazu construirten Apparat²), welcher so eingerichtet war, daß jedesmal zwei Funken übersprangen. Nun ergiebt sich aus anderen Versuchen von Rieß³), daß durch eine im Schließungsbogen angebrachte Unterbrechung die Schlagweite an einer anderen Stelle vermindert wird, und folglich müssen auch im vorliegenden Falle zugleich mit der Hervorbringung des einen neuen Funkens zwischen den Scheiben oder Kugeln die beiden andern Funken im Entladungsapparate verkürzt seyn, woraus man auf eine

¹⁾ S. Riefs, diese Ann. Bd. 53, S. 11.

²⁾ S. diese Ann. Bd. 40, S. 339.

³⁾ Diese Ann. Bd. 53, S. 11.

theilweise Compensation des Arbeitsverbrauches schließen kann. In manchen Fällen waren die beiden letztern Funken sogar ganz verschwunden, indem »die Entladung erst bei der Berührung der Kugeln des Entladungsapparates eintrata 1). Es war also ein Funke neu hinzugekommen, und dafür waren zwei früher vorhandene Funken fortgefallen, was eine Verminderung des Arbeitsverbrauches, und dem entsprechend eine Vermehrung der Wärmeerzeugung erwarten lässt: und in der That waren es gerade diese Fälle, in denen Riefs eine erhöhte Wärme im Schliessungsbogen beobachtete. Man sieht also, dass es zur Erklärung dieser Erscheinungen nicht nothwendig ist, die Annahme zu machen, dass die Größe des Arbeitsverbrauches bei einem Funken sehr klein sey, und überhaupt scheinen mir die Versuche noch keinen sicheren Schluss über diese Größe zu gestatten.

Wenn es somit wegen der in der Gesammtwirkung vorkommenden unbekannten Größen unmöglich ist, eine quantitativ genaue Uebereinstimmung der Gleichung (21.) mit dem Hauptsatze nachzuweisen, so könnte man vielleicht umgekehrt versuchen, durch die Annahme beider, und ihre Verbindung mit einander, jene unbekannten Größen, oder wenigstens die Summe derselben zu bestimmen, und dazu scheint die Form der Gleichung allerdings einzuladen. Dabei muss man aber bedenken, dass man dieser Gleichung selbst, als einer empirischen Gleichung, keine absolute Genauigkeit zuschreiben darf, wie es auch die von Riefs angeführten Zahlen zeigen. Er hat nämlich in zwei Versuchsreihen in den Schliessungsbogen Drähte von verschiedener Länge und Dicke eingeschaltet, wodurch sich in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (21.) nur die im Nenner befindliche Größe l änderte, und hat dann jedesmal aus der beobachteten Erwärmung die Constante b bestimmt. Die so gefundenen Werthe weichen in der ersten Reihe zwischen 0.01358 und 0.01101

¹⁾ Diese Ann. Bd. 43, S. 79.

und in der zweiten zwischen 0,00000926 und 0,00000840 ') von einander ab, und wenn diese Differenzen bei der großen Verschiedenheit der eingeschalteten Drähte und bei der Schwierigkeit der Versuche auch nicht als bedeutend gelten können, so scheinen sie doch deshalb einige Beachtung zu verdienen, weil sich in ihnen eine gewisse Regelmäsigkeit zeigt. In beiden Reihen werden nämlich mit wachsender reducirter Länge l des Drahtes die entsprechenden Werthe von b im Allgemeinen kleiner.

Wir wollen daher diesen Gegenstand hier nicht weiter verfolgen, und wenden uns nun zu dem zweiten Vergleichspunkte zwischen der Theorie und der Erfahrung, nämlich zu dem Falle, wo der Schliesungsbogen derselbe bleibt, aber die Größe der Batterie und der darauf angehäuften Elektricitätsmenge geändert wird.

Auch hier tritt uns der eben besprochene Uebelstand wieder entgegen. Da wir nämlich einen Theil der Entladungswirkungen nicht kennen, so können wir auch nicht angeben, wie derselbe sich mit der Größe der Batterie und der Elektricitätsmenge ändert, und können daher aus der an Einer Stelle des Schließungsbogens beobachteten Wirkung noch nicht mit Sicherheit auf die Gesammtwirkung schließen. Nur in Bezug auf die in den continuirlichen Theilen des Schließungsbogens erzeugte Wärme können wir als sicher voraussetzen, daß jede in Einem Theile beobachtete Veränderung auch in den übrigen Theilen proportional stattfindet.

Wenn nun aber der Schließungsbogen eine große reducirte Länge hat, so darf man wohl annehmen, daß der größte Theil der Gesammtwirkung zu seiner Erwärmung verwendet wird, und in diesem Falle werden also, wenn die übrigen Wirkungen auch von jener Proportionalität abweichen sollten, die dadurch entstehenden Differenzen verhältnißmäßig gering seyn, so daß man ohne bedeu-

¹⁾ Diese Ann. Bd. 43, S. 68 und 73. Der große Unterschied zwischen den Zahlen der ersten und zweiten Reihe beruht auf einer verschiedenen VVahl der Einheiten.

tende Ungenauigkeit die an irgend einer Stelle beobachteten Erwärmungen den entsprechenden Gesammtwirkungen proportional setzen kann.

Nun lässt sich aber die Gesammtwirkung nach den Gleichungen (18.) und (19.) für eine unvollständige Entladung durch

$$\frac{Q^2-Q_1^2}{8}$$
. Const. .

und für eine vollständige Entladung, wie sie bei den Riess'schen Versuchen stattfand, nach (18.) und (20.) durch

$$-\frac{Q^2}{8}$$
. Const.

darstellen, und dieses ist gerade der Ausdruck, welchen Riefs für die Erwärmung im Schliefsungsbogen experimentell gefunden hat, indem die Gleichung (21) vollstän dig lautet 1):

$$(2l_a) \quad C = \frac{al'}{1+bl} \frac{Q^2}{8},$$

worin a eine Constante ist 2).

Die bisher betrachteten Fälle bezogen sich auf die vollständige Entladung einer gewöhnlichen Batterie. Wir wollen nur noch zwei andere Fälle untersuchen, nämlich die unvollständige Entladung einer gewöhnlichen Batterie und die vollständige Entladung einer Franklin'schen sogenannten Cascadenbatterie oder Flaschensäule.

In der ersteren Beziehung besitzen wir messende Versuche von Riess, welcher eine geladene Batterie dadurch theilweise entlud, dass er ihre beiden Belegungen

- 1) Diese Ann. Bd. 45, S. 23.
- 2) Diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung wird auch schon von Helmholtz angeführt, (seine Schrift S. 43) doch ist mir die Entwickelung seiner Formel nicht ganz verständlich, indem er darin eine Größe einführt, welche er Ableitungsgröße nennt, und von welcher er sagt, daß sie der Fläche der Batteriebelegung proportional sey, ohne jedoch ihre Bedeutung oder den Grund dieser Proportionalität näher anzugeben.
- 3) Diese Ann. Bd. 80, S. 214.

mit den entsprechenden Belegungen einer anderen ungeladenen Batterie in Verbindung setzte, so dass die vorher
auf der einen Batterie angehäuften Elektricitäten sich nun
über beide verbreiteten. Er änderte die Versuche dadurch
ab, dass er beide Batterien von verschiedener Flaschenzahl nahm, und beobachtete jedesmal die Erwärmung in
einem oder in beiden Verbindungsbogen. Die Flaschen
jeder Batterie waren natürlich unter sich gleich, aber leider waren nicht auch die Flaschen der einen gleich denen
der andern. Als Resultat giebt er an, dass die nachsolgende »Formel sich allen beobachteten Erwärmungen an
einer constanten Stelle sowohl des innern als des äussern
Schliessungsbogens vollkommen angeschlossen« 1) habe:

$$(22.) \quad C = \frac{a Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{s'}{s}\right) ns},$$

wobei ich nur zur leichtern Vergleichung mit meinen sonstigen Formeln die Buchstaben etwas anders gewählt habe, als Rießs. Es bedeutet nämlich C die beobachtete Wärme, Q die angewandte Elektricitätsmenge, s den Flächenraum der innern Belegung einer Flasche der ersten Batterie und n die Anzahl dieser Flaschen, s' und n' dieselben Größen für die andere Batterie, und endlich a eine Constante, welche für den innern Schließungsbogen etwas größer genommen werden mußte, als für den äußern, was sich daraus erklären läßt, daß sich auf der innern Belegung etwas mehr Elektricität befand, als auf der äußern.

Wir wollen nun diese Erwärmung mit der Zunahme des Potentials vergleichen.

Aus der Gleichung (18.) ergiebt sich für das Potential der ersten Batterie vor der Entladung, wenn man die Elektricitätsmenge mit Q bezeichnet, und für den ganzen Flächenraum S seinen Werth ns setzt, der Ausdruck;

(23.)
$$W = -\frac{Q^2}{ns} \cdot \frac{k}{2}$$
.

Um nun zu bestimmen, wie sich die ganze Elektricitäts-1) A. a. O. S. 217. menge Q bei der Entladung über beide Batterien vertheilt, kennt man die Bedingung, dass auf den verbundenen Belegungen die Potentialfunctionen gleich seyn müssen. Seyen nach der Entladung V_1 und V_2 die Potentialfunctionen auf den innern Belegungen, und Q_1 und Q_2 die gesuchten, auf ihnen befindlichen Elektricitätsmengen, so hat man nach (17.):

$$V_1 = -\frac{Q_1}{ns}k$$

$$V_2 = -\frac{Q_1'}{n's'}k',$$

worin k' dieselbe Größe für die Flaschen der zweiten Batterie ist, wie k für die der ersten. Setzt man diese beiden Ausdrücke einander gleich, und bedenkt daß:

$$Q_1 + Q_1 = Q$$

seyn muss, so erhält man:

(24.)
$$\begin{cases} Q_{1} = \frac{\frac{ns}{k}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q \\ Q'_{1} = \frac{\frac{n's'}{k'}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q. \end{cases}$$

Hieraus ergieht sich weiter, wenn W_1 das Gesammtpotential beider Batterien nach der Entladung ist:

(25.)
$$W_1 = \frac{1}{2}(Q_1V_1 + Q_1'V_1) = -\frac{\frac{1}{2}Q^2}{\frac{ns}{k} + \frac{n's}{k'}}$$

und somit erhält man als Zunahme des Potentials:

(26.)
$$W_1 - W = \frac{\frac{1}{2} \frac{k^2}{k'} \cdot \frac{s'}{s} \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k^*}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) ns}.$$

Die Größe $\frac{1}{2} \frac{k^2}{k'} \cdot \frac{s'}{s}$ ist für die ganze Versuchsreihe constant, und man kann also schreiben:

(27.)
$$W_1 - W = \frac{A \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) ns}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem von Rießs für die Erwärmung gegebenen (22.), so zeigt sich, daßs man, um beide einander proportional zu machen, nur anzunehmen braucht, daßs in den Flaschen beider Batterien, obwohl sie nicht gleich waren, doch die Größen k und k nahe denselben Werth hatten, und diese Annahme wird noch insbesondere dadurch gerechtfertigt, daßs Rießs weiterhin¹) anführt, er habe durch directe Messungen gefunden, daß bei der Verbindung die Elektricität sich über beide Batterien nach dem Verhältnisse der Oberflächen vertheilte, was nach den Gleichungen (24.) nur der Fall seyn konnte, wenn k=k' war ²).

Riefs änderte die Versuche auch dadurch ab, dass er den Schliessungsbogen verlängerte, und beobachtete die dabei stattfindende Abnahme der Wärme an einer bestimmten Stelle. Die Resultate dieser Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den schon oben besprochenen überein, und wir wollen sie daher hier übergehen und ebenso einige andere in demselben Aussatze noch angeführte Versuche.

¹⁾ a. a. O. S. 220.

²⁾ Da die Größen k und k' dem Obigen nach hauptsächlich von den Glasdicken beider Batterien abhängen, so schien es mir von Interesse zu seyn, diese Dicken kennen zu lernen, und ich habe daher, während dieser Aussatz schon im Drucke begriffen war, noch Hrn. Riess ersucht, eine Messung derselben anzustellen, worauf er so gut gewesen ist, mir folgende Mittheilung zu machen. In den kleinen Flaschen, (denen der zweiten Batterie) variirt die Glasdicke bedeutend und ist im Mittel 11 pariser Linien. Die großen Flaschen (die der ersten Batterie) hat er nicht selbst messen können, da sie oben geschlossen sind, und er hat dafür zwei überzählige Flaschen derselben Art, die zur Vorsicht mit den im Gebrauch besindlichen zu gleicher Zeit angesertigt worden sind, gemessen; das Glas ist in diesen nahe gleich und 11 Lin. dick. Da eine absolute Gleichheit der Gla dicken unter den von Hrn. Riefs angestührten Umständeu nicht zu erwarten war, und auch durch die angenommene Gleichheit der Größen k und k' nicht nothwendig bedingt ist, indem die letzteren außer von der Glasdicke auch noch in einem gewissen, obwohl nur untergeordneten Grade von der Gestalt und Größe der Flaschen, welche bei beiden Batterien verschieden sind, abhängen so glaube ich, dass man die Uebereinstimmung der Zahlen 12 und als genügend betrachten kann.

In Bezug auf die Cascadenbatterie besitzen wir messende Versuche von Dove¹) und Riefs²). Sie besteht bekanntlich aus einer Anzahl einzelner Flaschen oder ganzer Batterien, welche isolirt und dann so unter einander verbunden sind, dass die äußere Belegung der ersten mit der innern der zweiten, die äußere der zweiten mit der innern der dritten u. s. f. in leitendem Zusammenhange stehen. Nur die innere Belegung der ersten und die äußere der letzten Batterie sind frei, und diese werden bei der Ladung wie die innere und äußere Belegung einer einzelnen Batterie behandelt.

Die Principien, nach welchen die Ladung einer solchen zusammengesetzten Batterie bestimmt werden muss, sind der Hauptsache nach schon von Green³) angegeben. Die Elektricitätsmengen, welche sich auf den beiden Belegungen der einzelnen Batterien besinden, und die entsprechenden Potentialsunctionen mögen der Reihe nach mit:

(28.)
$$\left\{ \begin{array}{l} Q_1, \ Q'_1; \ Q_2, \ Q'_2; \ Q_3, \ Q'_3 \ \text{etc.} \\ V_1, \ V'_1; \ V_2, \ V'_2; \ V_3, \ V'_3 \ \text{etc.} \end{array} \right.$$

bezeichnet werden. Da nun, wenn der innern Belegung der ersten Batterie von einem Conductor positive Elektricität zugeführt wird, die äußere Belegung dieser Batterie ihre negative Elektricität nur von der innern der zweiten erhalten kann, und diese dadurch positiv geladen wird, so hat man:

$$Q_1 = -Q_2$$
;

und da ferner in zwei Körpern, welche leitend mit einander verbunden sind, die Potentialfunctionen gleich seyn müssen, so hat man für dieselben beiden Belegungen:

$$V'_1 = V_2$$

und zwei eben solche Gleichungen gelten für jedes andere Paar verbundener Belegungen, so dass folgende Reihe von Gleichungen gegeben ist:

- 1) Diese Ann. Bd. 72, S. 406.
- 2) Diese Ann. Bd. 80, S. 349.
- 3) An Essay on the Application of math. Analysis to the theories of Electr. and Magn. Art. 8.

$$(29.) \begin{cases} Q'_1 = -Q_2, & Q'_2 = -Q_3, & Q'_3 = -Q_4 & \text{etc.} \\ V'_1 = & V_2, & V'_2 = & V_8, & V'_3 = & V_4 & \text{etc.} \\ \end{cases}$$

Ausserdem stehen für jede der Batterien die vier Grösen Q, Q', V und V' in solcher Beziehung zu einander, dass durch je zwei derselben die beiden anderen bestimmt sind. Zufolge der Bemerkungen am Schlusse meines vorigen Aufsatzes kann man nämlich, wenn man jene vier Größen für eine einzelne Flasche mit q, q', V und V' bezeichnet, die Gleichung (15.), welche für den besonderen Fall, wo V'=0 ist, aufgestellt wurde, unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in Bezug auf k in folgende allgemeinere verwandeln:

(30.)
$$V-V'=-\frac{k}{4}\frac{q-q'}{2}$$
,

worin man für $\frac{q-q'}{2}$ auch q oder -q' schreiben kann.

Ferner hat man ganz allgemein die Gleichung,

(31.)
$$q+q'=-(\alpha V+\beta V')$$

worin α und β zwei positive Constanten sind, welche ebenso wie k von der Natur der Flasche abhängen, und daher im vorliegenden Falle, wo wir es nur mit gleichen Flächen zu thun haben, durchweg denselben Werth behalten. Für eine Batterie von n Flaschen und mit den Elektricitätsmengen Q und Q' gehen die beiden Gleichungen über in:

(32.)
$$V - V' = -\frac{k}{ns} \frac{Q - Q'}{2}$$

(33.)
$$Q + Q' = -n(\alpha V + \beta V')$$
.

Mittelst dieser Gleichungen in Verbindung mit den Gleichungen (29.) kann man, sobald irgend zwei der Gröfsen (28.) gegeben sind, alle übrigen bestimmen.

Die von Dove und Riefs angestellten Versuche bestehen beide aus zwei verschiedenen Reihen. Bei der ersten war die Flaschenzahl in allen verbundenen Batterien gleich, aber die Anzahl der angewandten Batterien wurde geändert; bei der zweiten dagegen blieb die Anzahl der angewandten Batterien dieselbe, nämlich immer nur zwei,

aber in jeder dieser Batterien wurde die Flaschenzahl geändert, beide Versuchsreihen bieten bei der Vergleichung mit der Theorie mancherlei Schwierigkeiten dar, diese sind aber bei der zweiten Reihe weniger erheblich, als bei der ersten, und wir wollen daher mit der Betrachtung der zweiten beginnen.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, dass beide Batterien isolirt, und die innere Belegung der ersten mit dem Conductor der Elektrisirmaschine, die äußere der zweiten mit einer Lane'schen Maaßflasche verbunden waren. Demnach war durch die Anzahl der Funken der Maaßflasche die Elektricitätsmenge der zweiten äußern Belegung gegeben, und zugleich kann man die Potentialfunction auf dieser Belegung nach dem Ueberspringen jedes Funkens gleich Null setzen, wobei nur die Potentialfunction des jedesmal in der Maaßflasche bleibenden Rückstandes vernachläßigt ist.

Es sind also, wie oben gefordert wurde, zwei von den Größen (18.) bekannt, und um aus diesen die übrigen abzuleiten, kann man von der zweiten äußeren Belegung nach einander zur zweiten inneren, zur ersten äußeren und endlich zur ersten innern fortschreiten. Man erhält auf diese Weise, wenn man die durch die Maaßflasche gemessene Elektricitätsmenge mit -Q und die Flaschenzahlen der beiden Batterien mit n_1 und n_2 bezeichnet, und alle Glieder, welche in Bezug auf k von höherer als erster Ordnung sind, fortläßt, folgende Reihe von Ausdrücken:

$$Q'_{2} = -Q \qquad V'_{2} = 0$$

$$Q_{2} = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q \qquad V_{2} = -\frac{k}{n_{2}^{2}s} Q$$

$$Q'_{1} = -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q \qquad V'_{1} = -\frac{k}{n_{2}s} Q$$

$$Q_{1} = \left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta)\frac{n_{1}}{n_{2}}\right] \frac{k}{s}\right\} Q \quad V_{1} = -\left(\frac{1}{n_{1}} + \frac{1}{n_{2}}\right) \frac{k}{s} Q.$$
Das Potential der ganzen zusammengesetzten Batterie

Das Potential der ganzen zusammengesetzten Batterie ist nun:

$$(35.) \quad W = \frac{1}{2} (Q_1 V_1 + Q_1 V_1 + Q_2 V_2 + Q_2 V_2)$$

und

und das giebt:

(36.)
$$W = -\left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta)\frac{n_1}{n_2}\right] \frac{k}{s}\right\} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{2s} Q^2$$

oder wenn man wieder das Glied zweiter Ordnung in Bezug auf k fortläst:

(37.)
$$W = -\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{2s} Q^2$$
.

Da nach der Entladung das Potential Null ist, so ist — W die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials, und wenn wir wieder, wie früher, annehmen, dass unter sonst gleichen Umständen die Erwärmung an einer einzelnen Stelle des Schließungsbogens der Gesammtwirkung proportional sey, so können wir schreiben:

(38.)
$$C = A\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{Q^2}{2s}$$

worin C die erzeugte Wärme und A eine Constante ist.

Vergleichen wir diese Formel mit den Beobachtungsresultaten, so finden wir zunächst die Proportionalität der erzeugten Wärme mit dem Quadrate der angewandten Elektricitätsmenge auch hier, wie in allen anderen Fällen, bestätigt. Was aber die Abhängigkeit der Wärme von den Flaschenzahlen n_1 und n_2 betrifft, so giebt Dove dafür eine andere Formel. Bezeichnen wir nämlich die ganzen Flächenräume der Belegungen der beiden Batterien, also n_1 s und n_2 s, mit S_1 und S_2 , so geht (38.) über in:

(39.)
$$C = A \cdot \left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}\right) \frac{Q^2}{2}$$
,

und statt dessen giebt Dove die Formel:

$$(40.) \quad C = A \cdot \frac{Q^2}{\sqrt{S_1 \cdot S_2}} \, ^1).$$

Die von ihm mitgetheilten Versuchsresultate schließen sich auch sehr gut seiner Formel an, dagegen stimmen die späteren Versuche von Rieß besser mit der meinigen, wie die nachstehenden Tabellen zeigen.

1) Diese Ann. Bd. 72, S. 419. Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI. Es wurde nämlich von beiden Beobachtern ') ein Mal n_2 constant gelassen und n_1 so geändert, dass nach einander

 $n_1 = n_2$, $= 2n_2$, $= 3n_2$ und $= 4n_2$

war; ein anderes Mal wurde n_1 constant gelassen und n_2 so geändert, dass nach einander

 $n_2 = n_1$, $= 2n_1$, $= 3n_1$ und $= 4n_1$

war. Um die Resultate besser vergleichen zu können, habe ich in beiden Fällen die Erwärmung, welche bei dem ersten Versuche, wo $n_1 = n_2$ war, beobachtet wurde, als Einheit genommen, und darauf die übrigen Erwärmungen reducirt. Bei Riefs, welcher jedesmal zwei Beobachtungswerthe anführt, habe ich die Mittelzahlen genommen.

(I.) n_1 veränderlich, n_2 constant.

	Erwärmungen			
n_1	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach For- mel 39.	von Dove.	von Riefs.
n_2	1	1	1	1
2 n ₂	0,71	0,75	0,72	0,76
3n2	0,58	0,67	0,59	0,69
4 n ₂	0,50	0,63	0,51	0,66

(II.) n2 veränderlich, n1 constant.

n ₂	Erwärmungen				
	berechnet		beobachtet		
	nach Dove's Formel.	nach For- mel 39.	von Dove.	von Riefs.	
n_1	1	1	1	1	
2 n,	0,71	0,75	0,71	0,78	
3n1	0,58	0,67	0,60	0,72	
4 n ₁	0,50	0,63	0,50	0,68	

¹⁾ Diese Ann. Bd. 72, S. 417 und Bd. 80, S. 356.

Man sieht, dass in der ersten Tabelle zwischen den Zahlen der dritten und fünften Columne eine genügende Uebereinstimmung stattfindet. In der zweiten Tabelle sind die Differenzen allerdings bedeutender, wenn man aber bedenkt, wie schwierig es seyn würde, die in der theoretischen Formel vorausgesetzten Bedingungen, besonders die der vollkommenen Isolation, genau zu erfüllen, und dass auch selbst für diesen Fall die Formel nur als eine angenähert richtige aufgestellt ist, so wird man auch diese Differenzen nicht für die Theorie bedenklich finden, und dabei muß noch bemerkt werden, das alle Zahlen der fünften Columne größer sind, als die Ergebnisse meiner Formel, während sie, um sich der Dove'schen Formel zu nähern, kleiner seyn müßten.

Noch weniger geeignet zu einer genauen Vergleichung mit der Theorie ist die erste der oben erwähnten Versuchsreihen. Bei dieser wurden 3 oder 4 gleiche Batterien oder einzelne Flaschen als Elemente angewandt, welche bei der Ladung immer alle zu einer Cascadenbatterie vereinigt waren. Die Entladung wurde dann aber entweder an der ersten allein, oder an der ersten und zweiten zusammen u. s. f. vorgenommen, und dabei jedesmal die Erwärmung im Schliefsungsbogen beobachtet.

Hierbei treten nun einige Uebelstände hervor, welche zwar auch bei den früheren Versuchen nicht ganz fehlten, aber doch dort nicht so einflusreich seyn konnten, als hier. Darunter ist besonders der hervorzuheben, dass durch jede bei der Entladung neu hinzugenommene Batterie auch der Schließungsbogen verlängert wird. In der vorher betrachteten Versuchsreihe wurden nämlich bei der Vermehrung der Flaschen einer Batterie die neuen Flaschen neben den schon vorhandenen eingeschaltet, und wenn daher auch durch sie und ihre Verbindungsdrähte das unter der Einwirkung der Elektricität stehende Körpersystem vergrößert wurde, so war diese Vergrößerung doch nicht als eine für sich bestehende Verlängerung des Schließungsbogens zu rechnen, und ich habe desshalb diesen Umstand vorher unberück-

Digitized by Google

sichtigt gelassen, ebenso wie den ähnlichen früher bei der Vermehrung der Flaschen einer einzelnen Batterie. Bei der jetzt betrachteten Versuchsreihe dagegen ist jede neu hinzugenommene Batterie hinter den anderen eingeschaltet, so dass der zu ihr führende Zwischendraht und ihre beiden Belegungen selbständige Theile des Schließungsbogens bilden.

Hieraus folgt, dass die Annahme, welche wir früher bei gleichbleibendem Schließungsbogen gemacht haben, dass die Wärmeerregung an einer einzelnen Stelle der Gesammtwirkung proportional sey, auf den Fall, wo die letztere durch Vermehrung der Elemente einer Cascadenbatterie vergrößert wird, nicht angewandt werden darf, sondern das in diesem Falle das Verhältnis der beobachteten Wärmeerregungen ein etwas geringeres seyn muss. Da sich nun aus den obigen Gleichungen die Gesammtwirkung oder die Zunahme des Potentials, unter Vernachläßigung aller Glieder von höherer als erster Ordnung in Bezug auf k, der Anzahl der zusammen entladenen Elemente proportional ergiebt, so muss man von einem in dem Schliesungsbogen befindlichen elektrischen Thermometer bei stufenweiser Vermehrung der Elemente Anzeigen erwarten, die etwas hinter den auf einander folgenden ganzen Zahlen zurückbleiben.

In den von Dove 1) mitgetheilten Versuchen tritt dieser Unterschied zwar nicht hervor, indem er bei vier Batterien für die Erwärmungen gerade die Zahlen 1, 2, 3 und 4 anführt. Die Versuche von Rieß 2) dagegen zeigen sogar eine ziemlich bedeutende Abweichung, indem bei vier Flaschen die Zahlen statt von 1 bis 4 immer nur von 1 bis etwa 3, und bei drei Batterien statt von 1 bis 3 nur von 1 bis 2,5 wachsen. Ein bestimmtes Gesetz läßt sich über diese Zahlenreihe natürlich nicht außtellen, indem dieselbe sehr von der Beschaffenheit der angewandten Batterien und der Zwischenverbindungen abhängen muß.

¹⁾ Diese Ann. Bd. 72, S. 408.

²⁾ Diese Ann. Bd. 80, S. 351.

Die Richtigkeit der im Vorigen gemachten Annahme, das jede Verbindung je zweier Elemente als ein selbständiger Theil des Schließungsbogens zu betrachten sey, ergiebt sich übrigens noch insbesondere daraus, das nach den Beobachtungen beider Physiker die Erwärmung in diesen Zwischendrähten nahe ebenso stattfindet, wie im Hauptschließungsbogen, und dass durch die Einschaltung eines schlechten Leiters in eine der Zwischenverbindungen die Erwärmung irgend einer Stelle des Hauptbogens nahe ebenso vermindert wird, als wenn jener Leiter in den Hauptbogen selbst eingeschaltet wäre.

Dove scheint den Umstand, dass bei vier Batterien, vier Verbindungsdrähte vorhanden sind, und in jedem derselben eine größere Wärmeerregung beobachtet werden kann, als in dem einen Verbindungsdrahte einer einzelnen Batterie, anders gedeutet zu haben, als es oben geschehen ist. Nachdem er davon gesprochen hat, dass er bei vier Batterien eine sechzehnmal so große Schlagweite gefunden habe, als bei Einer, dass aber, wenn man gleichzeitig in zwei Verbindungsdrähten den Zusammenhang der Batterien unterbrach, die Summe beider Schlagweiten sich noch kleiner ergab, als die einer einzigen Unterbrechung in einem Draht, fährt er fort: ') »Während die Wärmeerregung bei einer combinirten Batterie in jedem der vier Verbindungsdrähte die vierfache ist, bezieht sich die sechzehnfache Schlagweite daher nur auf die Gesammtheit der die Schliefsung als ein Ganzes vermittelnden Drähte.« Hierbei scheint die Ansicht zu Grunde zu liegen, dass in den vier Drähten zusammen die sechzehnfache Wärme erregt werde. Noch deutlicher, obwohl ohne die bestimmten Zahlen, spricht sich diese Ansicht noch an einer anderen Stelle aus, wo davon die Rede ist, dass sich durch die Entladung einer Cascadenbatterie um so größere Drahtlängen schmelzen lassen, je mehr Elemente man bei der Entladung zusammengenommen hat. Es heisst nämlich da zum Schlus: 2)

¹⁾ Diese Ann. Bd. 72, S. 415.

²⁾ A. a. O. S. 412.

"Da nun dieselbe Steigerung in den Zwischendrähten stattfindet, wenn die Zahl der combinirten Batterien allmälig vermehrt wird, so können bei vier Batterien vier Drahtlängen gleichzeitig geschmolzen werden, welche, jede einzeln, größer sind als die bei einer Batterie schmelzbare. «

Ganz abgesehen davon, ob Dove selbst bei diesen Aussprüchen jene Ansicht wirklich gehabt habe, oder nicht, so kann sie doch jedenfalls bei den Lesern seines Aufsatzes leicht entstehen, und da sie, wenn sie richtig wäre, der vorstehenden Theorie widersprechen würde, so glaube ich hier einige Worte darüber sagen zu müssen.

Die gesammte Wärmeerregung kann nicht größer seyn, als die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials, und diese ist, wie schon erwähnt, bei vier Batterien ungefähr viermal und nicht sechzehnmal so groß, als bei Einer. Wenn man nun ein elektrisches Lustthermometer, dessen Draht eine große reducirte Länge hat, der Reihe nach in jedem der vier Verbindungsbogen einschaltet, so wird man allerdings jedesmal eine Wärmeerregung bemerken, welche sich unter günstigen Umständen der vierfachen von der, welche eine einzelne Batterie hervorbringen würde, wenigstens nähert. Dieses wird aber nicht mehr stattfinden, wenn man in allen vier Verbindungsbogen zugleich solche Thermometer einschaltet, indem dann die Gesammtwirkung, welche vorher zum großen Theile in dem einen Thermometer concentrirt war, sich über alle vier verbreitet. Dasselbe ergiebt sich auch unmittelbar aus der schon angeführten Beobachtung, dass ein in Einer Verbindung eingeschalteter schlechter Leiter die Wärmeerregung auch in den anderen Verbindungen vermindert. muss nämlich bei vier gleichzeitig eingeschalteten Thermometern die Erwärmung in jedem einzelnen viel geringer seyn, als wenn dieses allein vorhanden wäre, indem die drei anderen durch ihren Leitungswiderstand die Wirkung des Stromes schwächen; und dasselbe wird natürlich auch bei vier zum Schmelzen eingeschalteten Drähten der Fall seyn.

Fassen wir nun das Ergebniss aller bisher untersuch-

ten Fälle zusammen, so sind die meisten derselben allerdings zu complicirt, um eine ganz strenge Vergleichung mit der Theorie zuzulassen; so weit aber die Vergleichung möglich war, ist sie immer zu Gunsten des Hauptsatzes ausgefallen, und mir ist auch sonst keine experimentell feststehende Thatsache bekaunt, welche gegen diesen Satz spräche. Ich glaube daher, dass man denselben, sofern er dessen neben seiner theoretischen Begründung überhaupt noch bedarf, auch durch die Erfahrung als bestätigt ansehen kann.

II. Ueber das Krystallwasser, sein Verhältniss zur Constitution und Löslichkeit der Salze und sein Verhalten bei chemischen Zersetzungen; von Dr. P. Kremers.

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 4. Juni 1852.)

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass von den schwerlöslichen Salzen verhältnissmässig nur wenige Krystallwasser enthalten und selbst dann nur eine geringe Anzahl von Atomen. Es ist ebenso entschieden, dass umgekehrt die leichtlöslichen Salze sich im Allgemeinen durch einen großen Reichthum an Krystallwasser auszeichnen. es noch nötbig, diese allgemein gehaltene Behauptung durch Zahlen zu bekräftigen, so reicht wohl die Bemerkung hin, dass von allen mit Krystallwasser versehenen Salzen, welche ich theils in dem Handbuche der Chemie von Gmelin, theils in den Lehrbüchern von Berzelius und Mitscherlich angeführt fand, dass von allen diesen Salzen nicht einmal der dritte Theil zu den schwerlöslichen zu rechnen ist. Bei dieser Vergleichung wurde schon jedes Salz, welches nur 30 Gewichtstheile Wasser zur Auflösung bedarf, als schwerlöslich angesehen. Die Gesammtzahl der in Betracht gezogenen Salze war etwa 150. Es zeigt sich dabei ferner, dass die Anzahl der Wasseratome, welche die 100 leichtlöslichen Salze als Krystallwasser gebunden enthalten, die der 50 schwerlöslichen nicht etwa bloss um das Doppelte, sondern sogar um das Vierfache übertrisst, so dass also bei einer gleichen Anzahl schwerlöslicher und leichtlöslicher Salze die ersteren nur etwa die Hälste des Krystallwassers der letzteren zu binden vermögen, obgleich doch die sie constituirenden Elemente ganz dieselben sind. Man kann daher künstlich mit Hülse einer gleichen Anzahl von Elementen ganz verschiedene Mengen Wasser in den sesten Zustand überführen, je nachdem man dieselben so oder anders gruppirt; gleichwie man auch wieder durch entgegengesetzte Gruppirungen das schon consolidirte Wasser in den freien slüssigen Zustand zurückversetzen kann.

Es wirft sich hier unmittelbar die Frage auf: Wie verfährt die Natur in diesem Falle? Verfolgt sie bei den chemischen Zersetzungen einen bestimmten Zweck?

Von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus betrachtet, sind diese Fragen leicht zu beantworten. Da nämlich das Ziel aller normalen ') chemischen Zersetzungen auf nassem Wege die Bildung der schwerlöslichsten Verbindungen ist, da ferner diese letztern nur wenig, meist gar kein Krystallwasser enthalten, so kann man von vornherein wohl behaupten, dass die bei diesen Zersetzungen in Betracht kommenden Salze im Allgemeinen die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, mehr und mehr verlieren und dass die Natur durch diese Zersetzungen nicht allein erzielt, bloss Festes von Flüssigem zu trennen, sondern dass sich hierbei überdies auch ein allgemeines Streben kund giebt, das Wasser so vollständig als nur immer möglich von den festen Theilen zu sondern.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, dieses

 Entgegengesetzt den abnormen Zersetzungen, welche hauptsächlich durch eine höhere Temperatur bedingt werden. Eine solche abnorme Zersetzung findet z. B. statt, wenn schweselsaure Baryterde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt wird. eben aufgestellte Problem etwas näher zu beleuchten und die vielfach verschlungenen Wege, auf welchen die Natur zur Lösung desselben gelangt, wenigstens theilweise zu verfolgen.

Damit dieser Zweck so viel als möglich erreicht, damit jeder Fehlschlus, auf einer ungenügenden Zahl positiver Beobachtungen basirend, vermieden werde, habe ich sämmtliche bisher bekannte einfache neutrale Salze, in welchen das Radical ein einfaches Atom ist 1), für deren Löslichkeit und Wassergehalt ich zuverlässige Angaben fand, tabellarisch zusammengestellt. In dieser Zusammenstellung wurden indess alle die Salze übergangen, in welchen sich Säuren des Phosphors oder Arseniks finden, weil diese weniger geeignet sind, eine Thatsache festzustellen, als man vielmehr aus einer neuen Erfahrung einigen Aufschlus über ihre räthselhafte Natur erhalten kann.

Der rationellste Weg ist nun wohl der, vorerst die Frage zu entscheiden, wie sich das Krystallwasser der verschiedenen Salze zu ihrer atomistischen Constitution und Auflöslichkeit verhält. Ist diese Frage genügend beantwortet, so kann man schon im Voraus schließen, wie sich die Beantwortung der zweiten Frage, über das Verhalten des Krystallwassers bei chemischen Zersetzungen, gestalten wird.

Ich beginne daher mit dem Krystallwasser überhaupt.

Es bedarf hier wohl kaum der näheren Erörterung, dass die Menge des Krystallwassers der Salze etwas sehr Relatives ist und theilweise durch die Temperatur bedingt wird, bei welcher ein Salz aus seiner Lösung heraustritt. Ich brauche nur auf die leichtlöslichen schweselsauren Salze überhaupt, sowie namentlich auf das schweselsaure Manganoxydul hinzudeuten, welches letztere man nicht bloss mit einem und sieben Atomen Krystallwasser dargestellt hat, sondern überdies noch mit allen Zwischenstusen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen sehr viele andere Salze, nur mit dem Unterschiede, dass die Temperaturintervalle,

¹⁾ Monoxydische Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie.

welche diese Metamorphose erheischt, meist viel bedeutender sind, so dass sie bisweilen über die Gränzen binausgehen, innerhalb welcher wir zu experimentiren pslegen. So kannte man lange Zeit das Chlornatrium nur wasserfrei, später zeigte es sich, dass es bei einer Temperatur von — 10° ') mit 4 Atomen Krystallwasser verbunden anschießst. Der Gyps krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Atomen Wasser; man kann indess, wie Johnston 2) zeigte, durch eine dem Drucke von zwei Atmosphären entsprechende Temperatur es erreichen, dass er nur noch mit dem vierten Theil dieses Wassers krystallisirt. Charakteristisch ist in dieser Hinsicht auch das Verhalten des schweselsauren und kohlensauren Natrons.

Dass der Krystallwassergehalt der Salze um so mehr abnimmt, je höher die Temperatur ist, bei welcher sie sich bilden, ist nach den vorhandenen Thatsachen wohl nicht in Abrede zu stellen. Die 26 Salze 3), welche als zu dieser Beweisführung tauglich aufgefunden werden konnten, zeigen diess ohne Unterschied. Was allein diesem zu widersprechen scheint, ist eine Bemerkung von Berzelius, wonach das bei 7° anschießende schwefelsaure Natron nur 8 Atome Wasser enthält, wogegen das gewöhnliche bei 15° anschießende Salz das zehnfach gewässerte ist. möchte indess gerade dieser Fall weniger geeignet seyn, als Einwurf gegen obige Behauptung zu dienen, da namentlich die Versuche von Loewel 4) gezeigt haben, wie leicht man hier in das Gebiet ganz anderer Salze hinübertritt. Sieht man daher von diesem ganz isolirt stehenden Falle ab, so verliert jedes aufgelöste Salz mit steigender

¹⁾ Die Temperaturangaben beziehen sich stets auf die Centesimalscale.

²⁾ Die Belege, für welche ich keine näheren Angaben verzeichnet habe, sind den drei oben erwähnten VVerken entlehnt.

³⁾ Na $(SO_4 + CO_3 + Cl + Br + J + Br O_6 + JO_6 + VV_0 O_4) + Ba S_2 O_6 + Sr (NO_6 + JO_6) + Ca (SO_4 + CO_3) + Mg (SO_4 + CO_3) + Y CO_3 + Th SO_4 + Ce SO_4 + Mn SO_4 + Zn (SO_4 + Sc O_4) + Fe SO_4 + Ni (SO_4 + SO_3) + Co SO_4 + Cu NO_6$

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. XXIX. 62.

Temperatur mehr und mehr die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden.

An dieses Factum lassen sich verschiedene Fragen anreihen:

- 1. Ist bei ein und demselben Salze dieser Verlust proportional der Temperaturzunahme, oder ist er beschleunigt oder retardirt?
- 2. Ist bei verschiedenen Salzen dieser Verlust für eine gleiche Temperaturerhöhung derselbe?
- 3. Ist für verschiedene Salze die Lage des Nullpunktes, d. h. der Gränze, über welcher ein Salz wasserfrei und unter welcher es wasserhaltig krystallisirt, ebenfalls verschieden und wodurch wird dieselbe bedingt?

Was die erste dieser drei Fragen betrifft, so besitzen wir einige Thatsachen, welche in diesem Punkte entscheiden können.

Das jodsaure Natron krystallisirt nach Millon bei 0° mit 16 Atomen Wasser. Bei einer Temperatur, welche unter 5° liegt, krystallisirt dasselbe Salz nach Rammelsberg mit 10, bei einer 5° übersteigenden Temperatur krystallisirt es nach demselben Beobachter mit 2 Atomen Wasser. Diese beiden letzten Wasseratome hält es indess sehr innig gebunden, so dass es nach Millon erst bei etwa 70° wasserfrei krystallisirt. - Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt nach Berzelius bei 0° mit 12 Atomen Wasser, nach Haidinger und Mitscherlich unter 15° mit 7 und zwischen 25 und 30° mit 6 Atomen Wasser. - Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisirt nach Mitscherlich bei 5° mit 7, bei 25 bis 30° mit 4 Atomen Wasser, wogegen dasselbe Salz nach Kühn aus einer kochenden und überdiess mit Schwefelsäure versetzten Lösung noch mit 1 Atom Wasser anschiefst.

Eine Vergleichung der erwähnten Thatsachen zeigt unverkennbar, dass ein aufgelöstes Salz seine Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, nicht in gleichem Maasse verliert, wie die Temperatur zunimmt, sondern dass für gleiche Temperaturabstände dieser Verlust um so weniger bemerkbar

ist, je mehr sich die Temperatur dem eben erwähnten Nullpunkt nähert. Es kann dieser Umstand nicht anders als natürlich erscheinen, nachdem auch für trockne Salze durch zahlreiche Versuche bewiesen wurde, dass auch sie die einzelnen Atome ihres Krystallwassers mit ungleicher Kraft zurückhalten. Das eine ist nur die Analogie des anderen, wobei nur die Medien, innerhalb welcher die Processe vor sich gehen, verschieden sind.

Diesem Verhalten zufolge ist es nicht gleichgültig, welche Salze man für die Beantwortung der zweiten Frage wählt. Da indess schon eine Vergleichung des jodsauren Natrons mit den eben erwähnten Vitriolen ein verneinendes Resultat giebt, so wende ich mich sogleich zur dritten Frage.

Dass der Nullpunkt für alle Salze nicht bei derselben Temperatur liegt, ist schon aus dem Vorangehenden ersichtlich. Es fragt sich nur noch, ob seine Lage durch irgend eine Gesetzmäsigkeit geregelt wird. Eine solche wird sich unstreitig da am ehesten zeigen, wo ganz ähnliche Salze in Betracht kommen. Die Aehnlichkeit kann wieder eine doppelte seyn, indem einmal eine Gruppe von Salzen betrachtet wird, wo bei gleichbleibendem Radical der Salzbildner nach und nach durch andere ganz ähnliche ersetzt wird, das anderemal, wo umgekehrt bei gleichbleibendem Salzbildner an die Stelle des Radicals andere ähnliche treten.

Die drei ganz ähnlichen Salze, Chlor-, Brom- und Jodnatrium, krystallisiren je nach der Temperatur mit oder ohne Krystallwasser. Beim Chlornatrium liegt der Nullpunkt zwischen — 10 und — 5°, beim Bromnatrium nach Mitscherlich zwischen 30 und 35°, beim Jodnatrium endlich nach demselben Beobachter zwischen 40 und 50°. Er erhöht sich hier also bei gleichbleibendem Radical in gleichem Sinne, wie die Atomgewichte der ungleichen Salzbildner wachsen, oder mit anderen Worten, je mehr die Masse des Salzbildners 1) überwiegt, um so stärker

¹⁾ d. h. der procentische Gehalt.

wird auch das Wasser zurückgehalten. Bisher kennt man noch kein gewässertes Fluornatrium. Wenn die große Aehnlichkeit dieses Salzes mit den drei vorher erwähnten erlaubt, die obigen Schlüsse auch auf dieses Salz auszudehnen, so wird man, da das Atomgewicht des Fluors noch unter dem des Chlors liegt, ein gewässertes Fluornatrium nur bei einer Temperatur erhalten, welche unter - 10" liegt. - Ein dem eben erwähnten ganz ähnliches Verhalten zeigen auch das chlorsaure, bromsaure und jodsaure Natron. Bei dem ersten hat man bisher den Nullpunkt noch nicht aufgefunden, indem es bei jeder Temperatur wasserfrei sich auschied; bei dem zweiten liegt er nach Löwig zwischen 0 und 5°, bei dem dritten endlich liegt er bedeutend höher, nämlich nach Millon bei etwa 70°1). Der Nullpunkt des chlorsauren Natrons würde demnach noch weit unter dem des Chlornatriums liegen, und wollte man der ähnlichen Zusammensetzung wegen auch das salpetersaure Natron hier anreihen, so würde dessen Nullpunkt noch niedriger liegen. Bekanntlich ist es auch noch nicht gelungen, ein gewässertes salpetersaures Natron darzustellen. - Die salpetersaure Strontianerde hat ihren Nullpunkt bei etwa 10°, wogegen die jodsaure Strontianerde, welche bei derselben Temperatur mit 6 Atomen Krystallwasser anschiefst, ihn noch nicht bei einer Temperatur von 100° erreicht, indem sie nach Rammelsberg selbst heiss gefällt noch 1 Atom zurückhält. - Nach demselben Beobachter krystallisiren bromsaure und jodsaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Atom Wasser. die chlorsaure Baryterde enthält nach Chenevix noch 1 Atom Wasser, wogegen man die salpetersaure Baryterde nur wasserfrei kennt. - Das chlorsaure, bromsaure und unterschwefelsaure Bleioxyd kennt man nur mit Krystallwasser, wogegen das salpetersaure Bleioxyd bisher stets wasserfrei krystallisirte. - In gleicher Weise ist auch das

Bemerkenswerth ist hierbei, dass durch die neu eingetretenen 6 Atome Sauerstoff die Temperaturintervalle bedeutend größer sind, als die entsprechenden bei den drei vorher erwähnten Salzen.

einzige wasserhaltige Silbersalz, welches ich auffand, das unterschwefelsaure Silberoxyd.

Bisher wurden immer nur solche Fälle betrachtet, wo bei gleichbleibendem Radical der Salzbildner sich ändert. Im Folgenden mögen einige der Fälle hervorgehoben werden, wo umgekehrt bei gleichbleibendem Salzbildner das Radical durch andere ähnliche ersetzt wird.

Das schwefelsaure Kali kennt man nur wasserfrei. wogegen das schwefelsaure Natron nach Mitscherlich erst bei einer Temperatur von ungefähr 40° wasserfrei krystallisirt. Bei gleichbleibendem Salzbildner erniedrigt sich also hier der Nullpunkt, wenn umgekehrt die Atomgewichte der ungleichen Radicale wachsen, oder mit andern Worten, je mehr die Masse des Radicals überwiegt, mit desto geringerer Kraft wird auch das Wasser zurückgehalten. - In der Gruppe der alkalischen Erden kennt man die schwefelsaure Baryterde und schwefelsaure Strotianerde nur wasserfrei, wogegen die schwefelsauren Salze der Kalkerde und Magnesia, deren Atomgewichte bedeutend niedriger sind, als die der ersteren, nur im wasserhaltigen Zustande bekannt sind. Wo der Nullpunkt der beiden zuletzt erwähnten Salze liegt, konnte bisher noch nicht ermittelt werden. - Was endlich die schwefelsauren Salze der eigentlichen Metalle betrifft, so liegt der Nullpunkt für die Salze von Blei und Silber, welche beide sich durch ein sehr hohes Atomgewicht auszeichnen, unter der gewöhnlichen Temperatur, wogegen er bei vielen anderen schwefelsauren Salzen z. B. denen von Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Cadmium, welche sämmtlich ein verhältnismässig niedriges Atomgewicht haben, weit über derselben liegt. - Was von den schwefelsauren Salzen behauptet wurde, gilt natürlich in gleichem Maasse von den ihnen isomorphen Salzen, den selensauren und chromsauren. - Die salpetersaure Baryterde kennt man nur wasserfrei, die salpetersaure Strontianerde hat ihren Nullpunkt bei ungefähr 10°, die salpetersaure Kalkerde und Magnesia kennt man nur im gewässerten Zustande. -

In gleicher Weise kennt man unter den salpetersauren Salzen der eigentlichen Metalle das salpetersaure Bleioxyd und Silberoxyd nur im wasserfreien Zustande, wogegen die salpetersauren Salze der schon eben erwähnten Metallreihe nur mit Krystallwasser anschießen. - Bei den kohlensauren Salzen der alkalischen Erden zeigt sich etwas ganz Aehnliches, in sofern sich aus einer Lösung in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser nur die kohlensaure Magnesia als gewässertes Salz abscheidet 1). - Unter den Chlormetallen sind namentlich die der drei Alkalien bemerkenswerth. Chlorkalium kennt man bisher nur wasserfrei, das Chlornatrium hat seinen Nullpunkt zwischen - 10 und - 5°, wogegen das Chlorlithium denselben bei einer bisher zwar noch nicht bestimmten, doch sicher viel höheren Temperatur hat. Ebenso kennt man die Verbindungen von Chlor mit Quecksilber, Blei und Silber nur wasserfrei, wogegen die mit jedem Gliede der obigen Metallreihe nur als gewässerte Salze bekannt sind. - Ganz dasselbe gilt auch für die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen; wobei ich indess bemerken muss, dass ich für Brom- und Jodlithium, ferner für Bromzink und Jodkobalt keine Angaben fand, und dass im Uebrigen nur eine Angabe von Berzelius, wonach das Jodzink wasserfrei krystallisirt, dem Obigen widerspricht, was allerdings hier sehr isolirt steht. - Die chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salze bieten im Allgemeinen viele Aehnlichkeit dar. Das chlorsaure Kali und Natron kennt man bisher nur wasserfrei, wogegen das chlorsaure Lithion beim Verdunsten seiner Lösung nach Wächter 1 Atom zurückhält. Das bromsaure Kali kennt man nur wasserfrei, wogegen das bromsaure Natron seinen Nullpunkt nach Löwig zwischen 0 und 5º hat. Das jodsaure Kali krystallisirt wasserfrei, wogegen das jodsaure Natron mit Krystallwasser anschießt. -Schwefligsaure Baryterde kennt man nur wasserfrei, wogegen schwefligsaure Kalkerde und Magnesia nur im ge-

¹⁾ Ich abstrahire hier von der gewässerten kohlensauren Kalkerde, welche nur aus einem ziemlich verwickelten Processe resultirt.

wässerten Zustande bekannt sind. — Ganz dasselbe Verhältniss stellt sich heraus zwischen den schwefligsauren Salzen des Bleis und Silbers einerseits und der schon mehrmals erwähnten Metalle andererseits.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, wie bei einer nicht unbedeutenden Anzahl von Salzen sich ein ursachlicher Zusammenhang herausstellt zwischen der Lage ihres Nullpunktes und ihrer atomistischen Constitution. Es ergab sich, dass in jedem dieser Salze zwei Körper von geradezu entgegengesetzter Natur um die Lage dieses Nullpunktes streiten. Der eine, der Salzbildner, sucht ihn zu erhöhen, der andere, das Radical, sucht ihn zu erniedrigen. Es ergab sich ferner, dass beide durch die Masse wirken, mit welcher sie in die Verbindung eingehen.

Wenn man nun für eine, innerhalb bestimmter Gränzen liegende Temperatur, etwa, was hier am leichtesten durchzuführen ist, für die, bei welcher die meisten Salze dargestellt werden, wenn man für eine solche Temperatur die verschiedenen Salze scheidet in solche, welche wasserfrei und in solche, welche mit Krystallwasser anschießen, so werden, dem Vorhergehenden zufolge, auf der einen Seite sich vorzugsweise die Salze gruppiren, in denen das Radical, auf der anderen Seite dagegen diejenigen, in denen der Salzbildner an Masse überwiegt. Daher denn auch die so unverhältnissmässig große Zahl wasserfreier Quecksilber-, Blei- und Silbersalze. Unter 7 Quecksilbersalzen, für welche ich überhaupt sichere Angaben fand 1), waren 5 wasserfreie, unter 22 Bleisalzen 2) waren sogar 18 wasserfreie und unter 17 Silbersalzen endlich 3) waren nicht weniger als 16 wasserfreie. Da die Anzahl der hier erwähnten Salze, wenigstens die der beiden letzten Radicale,

¹⁾ $H_g(Cl+Br+J+BrO_6*+JO_6+S+SnO_3*)$.

²⁾ $Pb(SO_4 + NO_6 + CO_3 + CrO_4 + Cl + Br + J + ClO_6^* + BrO_6^* + JO_6 + S + SO_3 + Fl + S_2O_6^* + S_2O_3 + VV_0O_4 + M_0O_4 + SeO_4 + SnO_3 + SeO_3 + SbO_6^* + ClO_4).$

³⁾ $Ag(SO_4+NO_6+CO_3+CrO_4+Cl+Br+J+ClO_6+BrO_6+JO_6+S+SO_3+BO_4+S_2O_6*+ScO_3+JO_6+ClO_4)$.

cale, nicht unbedeutend ist, so mag es wohl erlaubt seyn, einmal der leichteren Uebersicht wegen, dann aber auch um darauf hinzuweisen, wie mit dem wachsenden Atomgewicht der Radicale die Anzahl der wasserfreien Salze zunimmt, hier von dem procentischen Gehalt an wasserfreien Salzen zu reden. Derselbe verhält sich nämlich in der oben angegebenen Reihenfolge wie 71:82:94. In gleichem Sinne steigen bekanntlich auch die Atomgewichte der entsprechenden Radicale.

Betrachtet man im Gegensatz zu diesen Salzen andere, deren Radicale gleichfalls zu den sogenannten eigentlichen Metallen gehören, von den drei eben erwähnten indess sich durch ein bedeutend niedrigeres Atomgewicht unterscheiden, ich meine nämlich die Salze, welche das Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium bildet, so bleibt der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen bei allen diesen weit hinter dem der Quecksilbersalze zu-Den größten Werth erlangt er in den Salzen des Cadmiums, wie denn auch unter den Atomgewichten der erwähnten Metalle das des Cadmiums sich am meisten dem des Quecksilbers nähert; doch beträgt er selbst hier nicht mehr als 18 Proc. Bei den Salzen der 6 übrigen Radicale schwankt also der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen innerhalb dieser engen Gränzen von 0 bis 18, wie denn auch die Atomgewichte der Radicale selbst sich nur um Weniges unterscheiden 1).

1) Um benrtheilen zu können, in wie weit die obige Behauptung auf Allgemeingültigkeit Anspruch machen kann, lasse ich die einzelnen Thatsachen, auf welchen sie fuſst, folgen:

Mn(SO4*+NO6*+CO3+Cl*+Br*+JO6*+S*+SO3*+WoO4*)

Zn(SO4*+NO6*+CO3+CrO4*+Cl*+J+ClO6*+BrO6*+JO6*

+ S* + SO3* + S2O6* + MoO4 + SeO4* + SnO3* + SeO3*
+SbO6*)

Fe(SO4*+CO3+Cl*+Br*+J*+S*+SO3*+Fl*+S2O6*
+VVoO4*+SeO4*+SbO6*)

Ni(SO4*+NO6*+Cl*+Br*+J*+ClO6*+BrO6*+JO6*+S*
+SO3*+Fl*+S2O6*+S2O3*+VVoO4*+SeO4*)

Co(SO4*+NO6*+Cl*+Br*+ClO6*+BrO6*+JO6*+S*+SO3*
+Fl*+S2O6*+S2O3*+VVoO4*+SbO6*)

Poggepdorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Geht man von hier auf die Metalle der alkalischen Erden über, so ist es wohl etwas mehr als reiner Zufall, dass auch hier der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen in demselben Sinne wächst wie die Atomgewichte der einzelnen Metalle zunehmen und dass überdiess bei den Salzen des Baryums dieser Gehalt noch weit unter dem der Quecksilbersalze liegt. Unter den mir bekannt gewordenen Salzen des Magniums fand ich 6, unter denen des Calciums 21, unter denen des Strontiums 43 und unter denen des Bariums 46 Proc. wasserfreie 1).

Ganz dasselbe zeigt sich auch in der Reihe der alkalischen Salze, indem unter den Natriumsalzen nur 29, unter den Kaliumsalzen dagegen nicht weniger als 62 Proc. wasserfreie auftreten, welche letztere Zahl indes immer noch hinter der der Quecksilbersalze zurückbleibt ²).

Es ist höchst auffallend, dass das Kalium eine so geringe Menge gewässerter Salze bildet; seine Fähigkeit, das

```
Cu(SO_4^* + NO_6^* + CrO_4^* + Cl^* + Br^* + ClO_6^* + BrO_6^* + JO_6^* + S + Fl^* + S_2O_6^* + WoO_4^* + SeO_4^* + SnO_3^* + SeO_3^* + SbO_6^*)
```

 $Cd(SO_4^* + NO_6^* + CO_3 + Cl^* + Br^* + J^* + ClO_6^* + BrO_6^* + JO_6 + SO_3^* + VV_0O_4^*)$.

- 1) Mg(SO₄* + NO₆* + CO₃ + CrO₄* + Cl* + Br* + J* + ClO₆* +BrO₆*+JO₆*+S*+SO₃* + BO₄*+S₂O₆*+S₂O₃*+M₀O₄* '+SeO₄*+SeO₃*)
 - $\begin{array}{l} \text{Ca} \left(\text{SO}_4^* + \text{NO}_6^* + \text{CO}_3 + \text{Cr} \, \text{O}_4^* + \text{Cl}^* + \text{Br}^* + \text{J}^* + \text{Cl} \, \text{O}_6^* + \text{Br} \, \text{O}_6^* \\ + \text{JO}_6^* + \text{S} + \text{SO}_3^* + \text{Fl} + \text{S}_2 \, \text{O}_6^* + \text{S}_2 \, \text{O}_3^* + \text{NO}_4^* + \text{VV}_0 \, \text{O}_4 \\ + \text{Se} \, \text{O}_4^* + \text{Sn} \, \text{O}_3^* \right) \end{array}$
 - $Sr(SO_4 + NO_6^* + CO_2 + CrO_4 + Cl^4 + Br^* + ClO_6^* + BrO_6^* + JO_6^* + S_2O_6^* + S_2O_3^* + VV_0O_4 + S_6O_4 + ClO_4)$
 - $Ba(SO_4 + NO_6 + CO_3 + Cr O_4 + Cl^* + Br^* + J + Cl O_6^* + Br O_6^* + JO_6^* + S^* + Cl O_4 + Se O_3 + Fe O_4^* + SO_3 + Fl + S_2 O_6^* + S_2 O_3^* + NO_4^* + VVo O_4 + Mo O_4 + Va O_4^* + Te O_4^* + Se O_4 + Sn O_3^* + Te O_3^*).$
- 2) $Na(SO_4^* + NO_6 + CO_3^* + CrO_4^* + Cl + Br^* + J^* + ClO_6 + BrO_6 + JO_6^* + S^* + SO_3^* + BO_4^* + S_2O_6^* + S_2O_3^* + NO_4 + VV_0O_4^* + M_0O_4^* + T_6O_4^* + S_6O_4^* + S_1O_3^* + S_6O_3 + S_1O_6^* + JO_8)$
 - K $(SO_4 + NO_6 + CO_3^* + CrO_4 + Cl + Br + J + ClO_6 + BrO_6 + JO_6 + S + SO_3^* + Fl^* + S_2O_6 + S_2O_3^* + VV_0O_4^* + TeO_4^* + SeO_4 + SnO_3^* + SbO_6^* + JO_8$).

Krystallwasser zu verdrängen, ist so groß, daß es sogar mit der Unterschwefelsäure ein wasserfreies Salz bildet, was doch kein anderes mir bekanntes Radical, ja nicht einmal das Silber vermag.

Etwas ganz Aehnliches wird sich nun auch zeigen, wenn man statt wie oben die Gruppen der Radicale, so auch jetzt die der Salzbildner betrachtet.

Die Kohlensäure hat ein sehr niedriges Atomgewicht. Hiermit übereinstimmend fand ich unter 17 kohlensauren Salzen 11 wasserfreie ') oder 65 Proc.

Die Atomgewichte der Salzbildner Chlor, Brom und Jod sind bedeutend höher als das der Kohlensäure. Unter 25 Chlormetallen fand ich 6 wasserfreie, unter 18 Brommetallen 5, unter 14 Jodmetallen 7 wasserfreie oder 24, 28, 50 Proc., welche Zahlen sämmtlich unter der für die kohlensauren Salze angegebenen liegen ²).

Die Atomgewichte der Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure sind ebenfalls bedeutend höher als das der Kohlensäure. Unter 14 chlorsauren Salzen fand ich 3 wasserfreie, unter 17 bromsauren 4 und unter 18 jodsauren 8 wasserfreie, oder 21, 24, 44 Proc., welche Zahlen ebenfalls bedeutend hinter 65 zurückbleiben 3).

Zwischen den kohlensauren Salzen einerseits und den Salzen dieser beiden letzten Gruppen andererseits ist also

```
1) CO<sub>3</sub>(K* + Na* + Li + Ba + Sr + Ca + Mg + Be* + Y* + Zr* + Ce* + Mn + Zn + Fe + Cd + Pb + Ag).
```

$$Br O_6(K + Na + Ba^* + Sr^* + Ca^* + Mg^* + Y + La^* + Cc^* + Zn^* + Ni^* + Co^* + Cd^* + Pb^* + Cu^* + Ag + Hg^*)$$

25 *

 $JO_6(K + Na^4 + Li + NH_4 + Ba^* + Sr^* + Ca^* + Mg^* + Y + Mn^* + Zn^* + Ni^* + Co^* + Cd + Pb + Cu^* + Ag + Hg).$

der oben angedeutete Zusammenhang nicht zu verkennen; allein um so auffallender muß es seyn, daß innerhalb dieser beiden Gruppen selbst sich nicht nur nicht etwas Aehnliches sondern geradezu das Entgegengesetzte zeigt, ein Umstand, welcher nicht zu übersehen ist, auf den ich indeß nur beiläufig hindeute. Von anderen Salzen erwähne ich noch folgende: Unter 27 schweselsauren Salzen fand ich 6 wasserfreie oder 22 Proc.; unter 17 salpetersauren 6 wasserfreie oder 35 Proc.; unter 15 schwesligsauren 4 wasserfreie oder 27 Proc.; und endlich unter 15 unterschweselsauren Salzen nur 1 wasserfreies ') oder 7 Proc.

Die einzelnen Salzbildner haben hier stets ein höheres Atomgewicht als der der kohlensauren Salze; dem entsprechend bleibt auch der Gehalt an wasserfreien Salzen weit hinter dem der kohlensauren Salze zurück. Am auffallendsten tritt dies hervor bei den unterschweselsauren Salzen; ein Umstand, welcher leicht erklärlich ist, wenn man erwägt, dass die Unterschweselsäure ein so hohes Atomgewicht hat. Vermag dieselbe doch sogar noch im Silbersalze zwei Atome Wasser zurückzuhalten, in welcher Eigenschast keine andere Säure ihr gleichkommt. — Eine Anomalie kann ich hier nicht unerwähnt lassen, nämlich die, welche die Schweselmetalle zeigen. Unter 17 Schweselmetallen fand ich nämlich nur 7 wasserfreie 2) oder 41 Proc.

Da der Schwefel ein niedrigeres Atomgewicht hat, als der Salzbildner der kohlensauren Salze, so hätte man hier

1) $SO_4(K + Na^* + Li^* + NH_4 + Ba + Sr + Ca^* + Mg^* + Be^* + Y^*$

```
+ La* + D* + Zr* + Th* + Cc* + U* + Mn* + Zn* + Fe* + Ni*

+ Co* + Cd* + Pb + Sn* + Cu* + Ag + Pd*)

NO<sub>6</sub>(K + Na + NH<sub>4</sub>* + Ba + Sr + Ca* + Mg* + La* + Mn* + Zn*

+ Ni* + Co* + Cd* + Pb + Cu* + Ag + Pd*)

SO<sub>3</sub>(K* + Na* + NH<sub>4</sub>* + Ba + Ca* + Mg* + Y + Mn* + Zn* + Fe*

+ Ni* + Co* + Cd* + Pb + Ag)

S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(K + Na* + NH<sub>4</sub>* + Ba* + Sr* + Ca* + Mg* + Ce* + Zn*

+ Fc* + Ni* + Co* + Pb* + Gu* + Ag*).

2) S(K + Na* + Ba* + Ca + Mg* + Mn* + Zn* + Fe* + Ni* + Co*

+ Pb + Sn* + Cu + Ag + Hg + Pd + R*).
```

allerdings eine größere Zahl erwartet. Ueberhaupt ist nicht zu verkennen, daß auf diesem Wege die Abhängigkeit des Nullpunktes von der atomistischen Constitution der Salze weniger verfolgt werden kann, als auf dem kurz vorher angedeuteten. — Ich unterlasse es, hier auf eine nähere Erörterung der sogenannten metallsauren Salze einzugehen, indem von diesen bisher nur wenige genauer bekannt sind.

Nach diesen Bemerkungen über das Krystallwasser im Allgemeinen gehe ich zur Beantwortung der ersten Hauptfrage über: Wie verhält sich der Krystallwassergehalt der Salze zu ihrer Auflöslichkeit? Ist die Kraft, welche die Wasseratome zwischen die einzelnen Salzatome im festen. Zustande ablagert, dieselbe, wie die, welche die Salzatome selbst zu verflüssigen strebt? Ist sie in beiden Fällen die gegenseitige Anziehung?

Der Beantwortung dieser Fragen stellen sich insofern Schwierigkeiten entgegen, als es nicht möglich ist, sie bei ein und demselben Salze zu diskutiren. So besitzen wir allerdings Angaben von Brandes, nach welchen das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul sich in 1,78 Theilen seines Gewichts Wasser bei 6°,25 auflöst, wogegen nach demselben Beobachter das vierfach gewässerte Salz bei derselben Temperatur nur 0,883 Gewichtstheile Wasser zur Lösung bedarf. Es ist diess indess im Grunde genommen beides ein und dieselbe Angabe, denn bringt man ein wasserfreies Salz, welches Krystallwasser zu binden vermag, mit Wasser in Berührung, so verbindet es sich zuerst mit seinem Krystallwasser und erst dann tritt die eigentliche Auflösung ein. Bringt man daher in diesem speciellen Falle die 4 Atome Krystallwasser als lösendes Wasser in Rechnung, so kann man aus einer Angabe die Vergleichbare Angaben besitzen wir andere berechnen. auch für wasserfreie und gewässerte schwefelsaure Magnesia, sowie für wasserfreies und gewässertes Chlorbarium; auch sie führen zu ganz demselben Schlusse. Eine Vergleichung der Auflöslichkeit der Salze mit ihrem Gehalt an Krystallwasser kann also nur bei Salzen ähnlicher Constitution angestellt werden.

Es mögen daher mehrere Thatsachen folgen, welche in diesem Punkte entscheiden können. Im Voraus muß ich indeß bemerken, daß ich hier, wie auch früher, immer nur von bestimmten Gruppen reden werde. Diese Gruppen können natürlich hier nicht so vollständig seyn, als früher bei der Betrachtung des bloßen Wassergehaltes, weil hier noch ein zweites Moment, die Löslickeit, mit in Betracht kommt. Was indeß an Thatsachen vorhanden war, wurde soviel als möglich benutzt.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt wasserfrei, wogegen die schwefelsauren Salze der beiden andern Alkalien, Natron und Lithion, bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser anschießen. Das schwefelsaure Kali löst sich nach Gay-Lussac bei 15° in 9,12 Gewichtstheilen Wasser, das wasserfreie schwefelsaure Natron löst sich nach Poggendorff bei 13°,3 in 8,52 und das wasserfreie schwefelsaure Lithion endlich bei 18° schon in 2,89 Gewichtstheilen Wasser 1). - Die schwefelsaure Magnesia, die schwefelsaure Kalkerde, die schwefelsaure Strontianerde und Barvterde unterscheiden sich sehr bedeutend in ihrer Löslichkeit. Wie hier die Löslichkeit abnimmt vermindert sich bekanntlich auch der Wassergehalt. Die Differenzen der Löslichkeit sind hier zu bedeutend, als dass es noch nöthig wäre, die Löslichkeit der beiden ersterwähnten Salze im wasserfreien Zustande zu berechnen. - Das schwefelsaure Silberoxyd und Bleioxyd unterscheiden sich, was Löslichkeit betrifft, bedeutend von den Verbindungen der Schwefelsäure mit Mangan, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel Kupfer und Cadmium; sie sind indess auch von den erwähnten Salzen die einzigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei krystallisiren. Ich beschränke mich hier darauf, von den erwähnten gewässerten Salzen nur die Löslichkeit des schwerlöslichsten derselben im wasser-

¹⁾ Letzteres wurde berechnet aus der Löslichkeit, welche Berzelius ; für das gewässerte Salz angiebt.

freien Zustande anzugeben. Das siebenfach gewässerte schwefelsaure Kobaltoxydul löst sich nach Persoz bei 10° in 24 Gewichtstheilen Wasser. Hieraus berechnet, löst sich das wasserfreie Salz in 44,33 Gewichtstheilen Wasser. Die Löslichkeit ist also immer noch bedeutend größer als die des schwefelsauren Silberoxyds. - Unter den salpetersauren Salzen der alkalischen Erden ist die salpetersaure Baryterde am wenigsten löslich, ihr folgt die salpetersaure Strontianerde und dann erst folgen die salpetersaure Kalkerde und Magnesia. Die salpetersaure Baryterde krystallisirt bekanntlich nur wasserfrei, die salpetersaure Strontianerde verbindet sich nur bei einer niedrigen Temperatur mit Krystallwasser, wogegen die beiden letzterwähnten Salze bei jeder bekannten Temperatur mit Krystallwasser anschießen. Auch hier, wie im Folgenden überhaupt, sind die Differenzen in der Löslichkeit so bedeutend, dass eine Reduction für die gewässerten Salze wohl überflüssig ist. -Kohlensaures Kali und Natron unterscheiden sich nur wenig durch ihre Löslichkeit, wogegen die Verbindung des ihnen sonst so ähnlichen Lithions mit Kohlensäure nach Mitscherlich sich erst in 100 Theilen kalten Wassers löst. Die beiden ersteren krystallisiren mit Wasser, wogegen das letztere nur wasserfrei anschießst. - Ich erinnere hier ebenfalls an die große Menge kohlensaurer Verbindungen, welche zugleich wasserfrei und schwerlöslich sind. - Das Chlorbarium krystallisirt mit 2 Atomen, das Chlorstrontium, das Chlorcalcium, das Chlormagnium krystallisiren mit 6 Atomen Wasser. Das Chlorbarium löst sich in 2,3, das Chlorstrontium schon in 0,75, die beiden übrigen Chlormetalle in noch weniger Wasser. - Das Chlorblei und Chlorsilber unterscheiden sich von der Gruppe der leichtlöslichen Chlormetalle dadurch, dass sie wasserfrei krystallisiren. Dasselbe gilt auch für die Brom- und Jodmetalle, jedoch mit Berücksichtigung des schon früher (S. 383) Bemerkten. — Unter den chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salzen der alkalischen Erden sind die Barytsalze immer die schwerlöslichsten. Dieselben enthalten auch stets die geringste Menge Krystallwasser. Der krystallisirte chlorsaure Baryt löst sich nach Chenevix in 4 Theilen kalten Wassers, für die Löslichkeit der übrigen chlorsauren Erden konnte ich keine bestimmte Angaben finden, sondern immer nur die Angaben leichtlöslich oder zersliesslich. - Bei den bromsauren alkalischen Erden sind die Angaben indess schon genauer, auch ist die Löslichkeit der einzelnen Salze viel verschiedener. Die krystallisirte bromsaure Baryterde löst sich nach Rammelsberg in 130 Theilen kalten Wassers, die bromsaure Strontianerde löst sich nach demselben Beobachter schon in 3, die bromsaure Kalkerde und Talkerde lösen sich schon in weniger als 1,5 Theilen kalten Wassers. In gleicher Weise, wie hier die Löslichkeit zunimmt, steigert sich auch der procentische Wassergehalt, indem die bromsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde mit 1 Atom, die bromsaure Magnesia nach Berzelius mit 6 Atomen Wasser krystallisiren. - Bei den jodsauren Salzen ist die Differenz in der Löslichkeit noch größer. Die jodsaure Baryterde krystallisirt mit 1 Atom Wasser und löst sich erst in 1746 Gewichtstheilen Wasser, die jodsaure Strontianerde krystallisirt bei derselben Temperatur mit 6 Atomen Wasser und löst sich schon in 342 Theilen Wassers von derselben Temperatur. Keines der übrigen jodsauren Salze erreicht an Schwerlöslichkeit die jodsaure Strontianerde. Ich muss indess hier bemerken, dass, wenn dieselben zwar auch mehr Krystallwasser enthalten als die jodsaure Baryterde, sie doch auffallender Weise, wenigstens nach den bisherigen Thatsachen, beide weniger Krystallwasser enthalten, als die jodsaure Strontianerde. -Die schwefligsaure Magnesia krystallisirt mit 6 Atomen Wasser und löst sich nach Fourcroy und Vauquelin schon in 20 Gewichtstheilen kalten Wassers, die schwefligsaure Kalkerde krystallisirt nach Berzelius mit 2 Atomen Wasser und ist erst in 800 Gewichtstheilen Wasser Die schwefligsaure Baryterde krystallisirt nach Berzelius wasserfrei und wird als unlöslich angegeben. -

Das unterschwefelsaure Kali krystallisirt wasserfrei und löst sich nach Berzelius in 16,5 Theilen Wasser von 16°, das unterschwefelsaure Natron krystallisirt mit 2 Atomen Wasser und löst sich bei derselben Temperatur nach Heeren schon in 2.1 Theilen. - Die unterschwefelsaure Barvterde krystallisirt mit 2 Atomen Wasser und löst sich nach Heeren bei 18° in 4,04 Theilen Wasser. Die unterschwefelsaure Strontianerde krystallisirt nach Heeren mit 4 Atomen Wasser und löst sich nach demselben bei 16° in 4,5 Theilen Wasser. Das obige Verhältnifs, wenn auch hier nicht hervortretend, zeigt sich um so deutlicher, wenn man noch die unterschwefelsaure Kalkerde und Magnesia vergleicht. Erstere krystallisirt mit 4 Atomen Wasser und löst sich nach Heeren bei 19° in 2,46 Theilen Wasser, letztere krystallisirt mit 6 Atomen Wasser und löst sich nach demselben Beobachter bei 13° schon in 0.85 Gewichtstheilen. - Auch die unterschwefligsauren Salze der alkalischen Erden zeigen ganz dasselbe Verhalten, wenigstens soviel man aus den bisherigen Angaben schließen kann. - Die übrigen Data sind bisher noch so unbestimmt, dass sie hier nicht weiter benutzt werden können.

Bisher wurden stets die Salze ein und desselben Salzbildners mit einander verglichen. Wenn man nun auf dem andern Wege zu ähnlichen Schlüssen zu gelangen sucht, so gelingt diess keineswegs so ungezwungen, wie bisher. Es ist daher in einem Salze der eigentlich bestimmende Theil wohl mehr das Radical als der Salzbildner; eine Vermuthung, welche auch schon früher (S. 389) nahe lag, als ich versuchte, das Verhältniss der wasserfreien zu den überhaupt bekannten Salzen zu bestimmen. — Nichts destoweniger tritt selbst auch hier ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Krystallwasser und der Löslichkeit der Salze ganz unverkennbar hervor, wenn man Salze vergleicht, die, selbst ganz unähnlich, sich in Bezug auf Löslichkeit bedeutend von einander unterscheiden. Um nur einige wenige Beispiele zu erwähnen, so übersteigt in den

schwerlöslichen wasserhaltigen Barytsalzen, der bromsauren, jodsauren, unterschwefligsauren und vanadinsauren Baryterde der procentische Wassergehalt nicht die Zahl 7, wogegen bei den leichter löslichen Barytsalzen, der chlorsauren und unterschwefelsauren Baryterde, dem Chlorund Brombaryum dieser Gehalt nicht unter 10 liegt. -Die schwerlösliche jodsaure Strontianerde enthält nicht ganz 20 Proc. Krystallwasser. Es steigt dieser Gehalt bei den leichtlöslichen Salzen, der unterschweselsauren, unterschwefligsauren, salpetersauren und chlorsauren Strontianerde, dem Brom- und Chlorstrontium beständig bis über 40 Proc. — Die so schwerlösliche schwefligsaure Kalkerde enthält nur 5 Proc. Wasser; in den etwas leichter löslichen Salzen, der schwefelsauren, selensauren und jodsauren Kalkerde liegt der Wassergehalt zwischen 16 und 21 Proc., wogegen in den leichtlöslichen Salzen, der unterschwefelsauren, salpetersauren, unterschwefligsauren Kalkerde und dem Chlorcalcium derselbe von 26 bis über 49 Proc. sich erhöht. - Das schwerlösliche jodsaure Manganoxydul enthält nur 1 Atom Wasser, das gleichfalls schwerlösliche schwefligsaure Manganoxydul enthält nur 2 Atome, wogegen die leichtlöslichen Mangansalze, das Chlormangan 4, das salpetersaure Manganoxydul 6 und das schwefelsaure Manganoxydul sogar 7 Atome Wasser enthalten. - Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salze, welche das Zink, Eisen, Nickel und Kobalt bilden.

Da in den vielen vorangehenden Fällen das Auflösungsvermögen der Salze in Wasser sich in demselben Sinne ändert, wie ihre Fähigkeit, das flüssige Wasser in festes umzuändern, so kann beides wohl nur ein und derselben Ursache, der zwischen allen Körpern auftretenden Massenanziehung zugeschrieben werden. Ein solches Resultat macht es zugleich ersichtlich, wie sich die Beantwortung der zweiten Hauptfrage, das Verhalten des Krystallwassers bei chemischen Zersetzungen betreffend, gestalten wird.

Es wäre nun hierbei nichts einfacher, als eine Zusammenstellung aller möglichen Combinationen der verschiedenen Salze; doch ziehe ich es vor, einen mehr inductiven Weg hier einzuschlagen und durch Bildung von Gruppen ähnlicher Salze die große Masse einzelner Thatsachen in einen so viel als möglich kleinen Raum zusammenzudrängen.

Die Gruppe der leichtlöslichen schwefelsauren Salze 1), in welchen bei gewöhnlicher Temperatur 7 Atome Krystallwasser auftreten, zersetzt sich in Berührung mit den kohlensauren Alkalien. Es entstehen dabei die wasserfreien kohlensauren Salze. Dieser Verlust an Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, wird andererseits durch die gleichzeitig sich bildenden schwefelsauren Alkalien keineswegs aufgewogen. Das Lithion ist das einzige Alkali, welches in Verbindung mit Schwefelsäure 1 Atom Krystallwasser mehr zu binden vermag, als in der mit Kohlensäure. Durch die Zersetzung dieser Salze vermindert sich also ihre Gesammtfähigkeit, Krystallwasser zu binden. - Bringt man dieselbe Gruppe von Salzen mit Schwefelalkalien zusammen, so fallen sie allerdings alle als gewässerte Schwefelmetalle nieder; doch ist der Wassergehalt nur unbedeutend. Beim Schweselzink beträgt er nach Schindler 1 Atom, bei den übrigen konnte ich keine Zahlenangaben auffinden. Von den Alkalien vermag nur das Natron 1 Atom Wasser mehr zu binden, wenn es aus der Verbindung mit Schwefel in die mit Schwefelsäure tritt. - Das schwefligsaure Manganoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydul sind sämmtlich nur wenig löslich und krystallisiren mit resp. 2, 2 und 3 Atomen Wasser, das schwefligsaure Nickel- und Kobaltoxydul sind löslicher und krystallisiren beide mit 6 Atomen Wasser. Von den Alkalien nimmt keines mehr Wasser auf, wenn es aus der Verbindung mit schwefliger Säure in die mit Schwefelsäure übergeht. Die Zersetzungen werden also auch hier von derselben Erscheinung begleitet, wie in dem ersterwähnten Falle. - Bei Zersetzungen durch wolframsaure oder molybdänsaure Alkalien findet

¹⁾ SO₄ (Mn+Zn+Fe+Ni+Co).

ganz Aehnliches statt '). - Die salpetersauren Salze der obigen Metallgruppe verbinden sich mit je 6 Atomen Krystallwasser 2). Für sie gilt also auch dasselbe, was so eben für die schwefelsauren Salze bewiesen wurde. Ich mufs dabei bemerken, dass bei der Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit salpetersaurem Nickel- und Kobaltoxydul hier zum erstenmal der Fall eintritt, dass die Wassermenge, welche die beiden Salze consolidiren können, vor und nach der Zersetzung dieselbe ist. - Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der obigen Metalle können wegen ihres allzu verschiedenen Wassergehaltes nicht als eine Gruppe betrachtet werden, daher ich dieselben übergehe. - Das chlorsaure und bromsaure Zinkoxyd, Nickelund Kobaltoxydul krystallisiren sämmtlich mit 6 Atomen Wasser. Das chlorsaure und bromsaure Kali und Natron krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei, das chlorsaure Lithion enthält 1 Atom Krystallwasser. daher ersichtlich, dass, wenn sich kohlensaure, wolframsaure, molybdänsaure, oder Schwefelalkalien mit diesen Salzen zersetzen, dass alsdann ganz Aehnliches erfolgen wird wie vorher. - Die salpetersauren Salze der alkalischen Erden krystallisiren, mit Ausnahme der salpetersauren Baryterde, mit mehr oder weniger Wasser. petersauren Alkalien krystallisiren wasserfrei. Wenn also kohlensaure Alkalien die salpetersauren Salze der Erden zersetzen, so bilden sich einmal die wasserfreien salpetersauren Alkalien, ferner auch die wasserfreien kohlensauren Erden. - Eine verminderte Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, zeigt sich ebenfalls mit nur seltenen Ausnahmen bei der Wechselwirkung der kohlensauren und schwefelsauren Alkalien oder auch der sogenannten Vitriole mit den Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen der

Da ich hier nicht alle Zersetzungen erwähnen kann, so habe ich vorzugsweise solche gewählt, wo ein großer Unterschied in der Löslichkeit sogleich entscheidet, ob eine Zersetzung eintritt oder nicht.

Bei salpetersaurem Eisenoxydul wurde diess bisher noch nicht bewiesen.

alkalischen Erden, ferner ihren chlorsauren, bromsauren, jodsauren, schwefligsauren, unterschwefelsauren und unterschwefligsauren Salzen. Es ergiebt sich diefs sogleich, wenn man erwägt, dafs die kohlensauren und schwefelsauren Salze der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde weniger Krystallwasser enthalten, als die übrigen, und dafs andererseits auch wieder die Vitriole mehr Wasser enthalten, als die andern entsprechenden Salze. Die einzige sehr auffallende Ausnahme bildet das Chlornickel, indem es nach Proust mit 9 Atomen Krystallwasser anschiefst.

Ich begnüge mich damit, hier in wenigen Gruppen das Verhalten einer nicht unbedeutenden Anzahl von Salzen bei chemischen Zersetzungen anschaulich gemacht zu haben. Nach diesen zu schließen, erfolgen bei weitem die meisten Zersetzungen in der Weise, dass den beiden aus der Zersetzung resultirenden Salzen nicht mehr die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, in dem Grade inne wohnt, wie ihnen dieselbe vor der Zersetzung zukam. Es ist indess zugleich ersichtlich, dass, wenigstens nach unseren jetzigen Kenntnissen, diese Fähigkeit hin und wieder dieselbe bleibt und dass sie mitunter selbst zunimmt. Um diese Verhältnisse wenigstens annähernd zu bestimmen, habe ich eine große Anzahl (607) solcher Zersetzungen ohne alle Auswahl zusammengestellt. Es ergab sich daraus, dass unter 100 Zersetzungen diese Fähigkeit abnimmt bei 77, sich gleichbleibt bei 7 und zunimmt bei 16. hierbei nicht unerwähnt lassen, dass unter den letzten Fällen die bromsauren und namentlich die jodsauren Salze sich dermaafsen auszeichnen, dass unter diesen 16 Fällen nicht weniger als 6 sind, in denen ein jodsaures Salz vorkommt.

Sehen wir nun noch, wie das Vermögen der Salze, Wasser zu consolidiren, mit ihrer Dichtigkeit zusammenhängt.

In einer früheren Arbeit 1) habe ich gezeigt, wie die meisten chemischen Zersetzungen auf nassem Wege in der

¹⁾ Diese Ann. Bd. LXXXV. S. 37.

Weise vor sich gehen, dass die betreffenden Salztheile eine Verdichtung erleiden. Ich hatte damals die Salze sämmtlich in ihrem wasserfreien Zustande betrachtet, ohne irgend welche Rücksicht darauf zu nehmen, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur mit oder ohne Krystallwasser sich ausscheiden. Dass diese Anschauungsweise sich meist ungezwungen, selbst auf Salze auwenden liefs, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser anschießen, ist um so beachtenswerther, als dieser Umstand einer Ansicht über den eigentlichen Vorgang bei chemischen Zersetzungen das Wort reden kann, welche ich weiter unten auführen werde. Es stellten sich damals allerdings einige Widersprüche heraus, doch möchte ein Theil derer, welche nur durch geringe Differenzen verursacht wurden, damit verbunden seyn, dass die specifischen Gewichte überhaupt nicht ganz vergleichbar waren, indem die specifischen Gewichte einer geglühten und derselben nicht geglühten Substanz verschieden sind 1), in diesem Falle indess stets nur das letztere benutzt werden kann.

Im Vorhergehenden wurde ebenfalls dargethan, dass bei der größten Anzahl normaler chemischer Zersetzungen auf nassem Wege die Fähigkeit, Wasser zu consolidiren, mehr und mehr verloren geht. Das Aneinanderrücken der einzelnen Salztheile ist also innig verbunden mit dem Austritte der Wassertheile. Was hier Ursache und was Wirkung ist, möchte schwer zu entscheiden seyn, ist aber auch für unsere Zwecke ganz gleichgültig. Dass ein Salz, selbst in wäsriger Lösung, noch als Krystall auftritt, wurde sowohl durch galvanische (Daniell) als auch durch optische (Pasteur) Versuche außer Zweisel gesetzt. Ob indess ein mit Krystallwasser anschießendes Salz schon als solches in der Lösung präexistirt, oder ob das Krystallwas-

¹⁾ Bei den in Wasser leicht löslichen Salzen stellte ich die Versuche so an, dass ich das Lösungswasser durch Alkohol oder Aether deplacirte. Ich fand auf diese Weise die specifischen Gewichte immer etwas böher, als die bereits angegebenen, doch unterlasse ich es hier, Zahlenwerthe anzusühren, weil die Bestimmungen noch einer Wiederholung bedürsen.

ser erst im Augenblicke der Krystallisation gebunden wird, bleibt einstweilen noch dahingestellt. Für beide Ansichten lassen sich wahrscheinliche Gründe beibringen, doch konnte keine von beiden bisher als die einzig richtige bewiesen werden. Ich habe mich in dieser Arbeit der letzteren Ansicht angeschlossen und bemerke dabei, dass die hier aufgestellten Behauptungen keine wesentliche Veränderung erleiden, wenn durch spätere Untersuchungen die erstere als die richtige sich herausstellen sollte. Was hier als Ursache bezeichnet wurde, wird alsdann Wirkung und umgekehrt.

Wenn überhaupt bei chemischen Zersetzungen von Massenanziehung geredet werden kann, so ist es auch einleuchtend, dass die gegenseitige Anziehung und dadurch verursachte Verdichtung zweier Körper bedeutender seyn muss, als wenn noch ein dritter sich dazwischen lagert. So fand ich damals das Volumen von SO₄ im schwefelsauren Zinkoxyd zu 238, wogegen dasselbe im schwefelsauren Kupferoxyd nur 235 und im schwefelsauren Bleioxyd endlich nur 186 betrug. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt mit 7 Atomen Wasser, wenn das schwefelsaure Kupferoxyd nur mit 5 und das schwefelsaure Bleioxyd ohne Wasser krystallisirt. In dem Maasse also, wie der gemeinschaftliche Salzbildner verdichtet wird, vermindert sich auch die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden.

In den beiden folgenden Tabellen habe ich die damals berechneten Volumina und die Anzahl der Wasseratome, womit die Salze bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, zusammengestellt. Ein dem Obigen entsprechendes Verhalten zeigt sich natürlich nur dann, wenn bestimmt abgegränzte Gruppen für sich betrachtet werden. Die erste Tabelle entspricht der Tabelle VII, die zweite der Tabelle VIII der erwähnten Arbeit.

Tabelle I.

	Volum des Salzbildners.	Atome Kry- stallwasser.		Volum des Salzbildners.	Atome Kry- stallwasser.
Na SO ₄	236	10	K CO ₃	165	2 ?
к —	235	0	Na —	164	10 ?
Mg SO ₄	237	7	Mg CO ₃	158	0
Ca — Sr —	220	2	Ca —	157	0
Sr —	190	9	Sr — Ba —	156	0 .
Ba —	180	0	Ва —	155	0
NH ₄ NO ₆	364	1	Na Cl	231	4
Na —	363	0	К —	230	0
к —	350	0			
		1 1	Ca Cl	232	6
Sr NO ₆	358	5	Sr —	229	6
Ba —	356	0	Ba —	228	2

Tabelle II.

	Volum des Radicals.	Atome Kry- stallwasser.		Volum des Radicals.	Atome Kry- stallwasser.
NH ₄ NO ₆	268	1	Sr Cl	125	6
— CI	204	0	- NO ₆	100	5
			— SO ₄ — CO ₃	130	0 9
Mg SO ₄ — CO ₄	51	7	- CO ₃	99	0
— CO ₄	19	0			į.
-			Ba Cl	124	2 ?
Ca Cl	129	6	- NO ₆	156	0 ?
- SO ₄	70	2	, and the second		
— SO ₄ — CO ₃	51	0			

Diese Tabellen zeigen deutlich, wie Verdichtung der einzelnen Bestandtheile eines Salzes und Verlust der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich stets begleiten. Wenige Ausnahmen ') stellten sich hier heraus, welche ein niedrigeres specifisches Gewicht des Chlorbariums und des kohlensauren Natrons erfordern, ein Umstand, der um so beachtenswerther ist, als gerade auf diese beiden specifischen Gewichte auch manche der in erwähnter Arbeit angestellten Betrachtungen keine Anwendung finden konnten.

Die

¹⁾ Durch? bezeichnet.

Die erste der beiden Tabellen lässt überdiess noch ein anderes auffallendes Verhältnis hervortreten. Da nämlich das schwefelsaure Kali weniger löslich ist, als das schwefelsaure Natron, so wird der Salzbildner SO₄, wenn ihm die Gelegenheit geboten wird, von Natrium an Kalium übertreten d. h. er sucht das Radical, dessen Atomgewicht das höchste ist. Dasselbe zeigt sich in allen übrigen Gruppen, ausgenommen die mit? bezeichneten. Dass in der zweiten Tabelle dieses Verhältnis weniger hervortritt, spricht ebenfalls für die schon mehrmals geäuserte Vermuthung, dass in einem Salze das Radical der eigentlich bestimmende Theil ist.

Es wurde oben (S. 397) gezeigt, dass nicht bei jeder normalen Zersetzung die Fähigkeit der in Betracht kommenden Salze, Krystallwasser zu binden, abnimmt. trachtet man indess immer nur das letzte Resultat einer Reihe normaler Zersetzungen, so besteht diess darin, dass diese Fähigkeit, wenigstens für die obwaltende Temperatur so vollkommen als möglich, verschwunden ist. Wenn dem schweselsauren oder selensauren Natron ein lösliches Kalksalz dargeboten wird, so treten diese Säuren an die Kalkerde; wird der schwefelsauren oder selensauren Kalkerde ein lösliches Barytsalz zugesetzt, so verlassen diese Säuren wieder die Kalkerde und treten an die Baryterde. Hier angelangt bleiben sie gebunden, bis eine erhöhte Temperatur sie wieder befähigt, dahin zurückzukehren, von wo sie ausgingen 1). Was für die Schwefelsäure und Selensäure die Baryterde ist, ist in gleichem Maasse für die Salzbildner Chlor, Brom und Jod das Silber. Es giebt viele gewässerte Chlor- Brom- und Jodmetalle, doch erreicht keines an Schwerlöslichkeit die entsprechenden Silberverbindungen. Es giebt ebenfalls manche gewässerte und zugleich schwerlösliche Schwéfelmetalle, doch werden dieselben, nach eigenen Erfahrungen, an Schwerlöslichkeit bei weitem von den wasserfreien Salzen, dem Schwefel-

Digitized by Google

¹⁾ Ich erinnere hier an die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch eine erwärmte Lösung von kohlensaurem Natron.

blei, Schwefelsilber und Schwefelkupfer, übertroffen. In gleicher Weise muß auch unter den kohlensauren Salzen das kohlensaure Bleioxyd als eine der schwerlöslichsten, wenn nicht überhaupt als die schwerlöslichste, der kohlensauren Verbindungen angesehen werden, wie denn überhaupt nur ein Blick auf das natürliche Vorkommen der Salze hinreicht, jedes Experiment überflüssig zu machen.

Die große Menge natürlich vorkommender wasserfreier und zugleich schwerlöslicher kohlensauren Verbindungen, die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlensäure durch beständige Zersetzung der Silicate in den Kreislauf der Zersetzungen eintritt, läßt auch von dieser Seite her den Zweck der Natur erkennen.

Wenn indess bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft die Abnahme der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich nicht einseitig auf das schwerlösliche, sondern auch mehr oder weniger auf das gleichzeitig auftretende leichtlösliche Salz erstreckt, so wird diess dadurch erreicht, dass die eine Reihe von Salzen Wasser zu consolidiren vermag, während die andere ganz ähnliche Reihe dieses Vermögen nicht oder doch weniger besitzt. So z. B. krystallisiren die salpetersauren Salze der Alkalien wasserfrei, während die übrigen salpetersauren Salze mit nur seltenen Ausnahmen wasserhaltig sind. Das entgegengesetzte Verhalten zeigen die entsprechenden Gruppen der kohlensauren Salze.

Es kann daher nicht auffallen, dass oft große Massen leichtlöslicher und zugleich wasserfreier Salze natürlich vorkommen. Das Natrium bildet eine große Anzahl leichtlöslicher Salze, welche nicht unbeträchtliche Mengen Krystallwasser zu binden vermögen; allein sein hauptsächliches Vorkommen ist doch als Steinsalz im Gyps und in den neuesten Bildungen als salpetersaures Natron. — Betrachtet man ferner eine andere Reihe sehr eigenthümlicher Salze, nämlich die des Magniums, so ist, wenn ich die kohlensaure Magnesia') abrechne, mir unter 18 Salzen kein ein-1) welche selbst sehr leicht mit Krystallwasser dargestellt werden kann.

ziges bekannt geworden, welches nicht mehr oder weniger die Eigenschaft, Krystallwasser zu binden, besäße. Obgleich hier also das Vermögen sehr bedeutend ist, so ist doch in der Natur nur verhältnißmäßig wenig Wasser durch dieses Radical gebunden, indem es in großer Menge als kohlensaure Magnesia im Dolomit und Magnesit wasserfrei auftritt, ferner in den weit verbreiteten Silicaten, dem Talk, dem Speckstein u. s. w. nur geringe Mengen Wassers enthält 1).

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, ist die bei weitem größte Mehrheit normaler Zersetzungen von drei unzertrennlichen Erscheinungen begleitet, nämlich der Verdichtung der einzelnen Salztheile, der verminderten Auflöslichkeit der Salze und ihrer verminderten Fähigkeit, Krystallwasser zu binden. Weshalb diese drei Erscheinungen nicht bei allen Zersetzungen auftreten, die Frage bleibt einstweilen unberührt. Ueber das Endziel normaler Zersetzungen kann indes nichtsdestoweniger kein Zweisel bleiben, indem die chemische Verwandtschaftskraft erst dann ruht, wenn die einzelnen Atome ihre größtmöglichste Dichtigkeit erlangt und seste Materie sich so vollständig als möglich vom flüssigen Wasser getrennt hat.

Die Zweckmäsigkeit einer solchen Einrichtung tritt sogleich hervor, wenn man erwägt, dass durch dieses einfache Mittel die Natur sich in großer Fülle ein Agens thätig erhält, welches, wie erst die neueste Zeit dargethan hat, in der Umwandlung der Erde gewiss nicht die kleinste Rolle spielt.

Was in größeren Tiefen der Erde eine erhöhte Temperatur bewirkt, dahin strebt bei unzureichender Temperatur in der Erdrinde die chemische Verwandtschaft.

1) Es wäre überhaupt wohl interessant, gerade bei den Silicaten die pseudomorphischen und metamorphischen Processe von diesem Gesichtspunkte aus zu verfolgen. III. Ueber die krystallographischen und chemischen Verhältnisse des Humits (Chondrodits) und Olivins; von C. Rammelsberg.

Mit dem Namen Humit hat Graf Bournon im J. 1817 ein krystallisirtes Mineral vom Vesuv bezeichnet, welches von Phillips, später von G. Rose, von Marignac, und endlich mit besonderer Ausführlichkeit von Scacchi krystallographisch untersucht wurde.

Der Name Chondrodit wurde von d'Ohsson einem körnigen Mineral von Pargas gegeben, dessen nordamerikanische Varietät von Seybert als Maclurit, von Cleaveland als Brucit bezeichnet worden ist.

Monticelli und Covelli vermutheten die Identität beider Substanzen; G. Rose bewies das Vorkommen des Fluors im Humit, und Marignac schloss später aus einigen, wenngleich nicht vollständigen Versuchen, dass der Humit dieselbe Zusammensetzung habe, wie sie sich für den Chondrodit aus meinen Analysen ergeben hatte.

Scacchi, welcher durch lange fortgesetzte Sammlung und Beobachtung von Humitkrystallen zu einer genaueren Kenutniss derselben gelangte, hat die Resultate derselben vor einiger Zeit veröffentlicht 1). Es ist nicht bloss der überraschend große Reichthum an Flächen, welcher den Humit auszeichnet, sondern es sind ganz besonders gewisse krystallographische Eigenthümlichkeiten, welche bisher unbemerkt geblieben sind, so wie der Umstand, dass der Olivin, an dem gleichfalls neue Messungen gemacht wurden, dieselbe Form wie der Humit zeigt, d. h., dass beide isomorph sind.

Die Ausmittlung der chemischen Verhältnisse des Humits gewann hierdurch ein doppeltes Interessse, und ich ergriff daher mit Vergnügen die Gelegenheit dazu, als Hr. Scacchi in Neapel durch Hrn. G. Rose mir das Material zukommen liefs. Die gewonnenen Resultate veran-

¹⁾ Diese Annalen, Ergänzungsbd. 3, S. 161,

lassten eine Wiederholung meiner früheren Analysen vom Chondrodit so wie einige Versuche mit Olivin, und bilden den Inhalt des Nachfolgenden, dem ich mir erlaube, einige krystallographische Bemerkungen über diese Mineralien vorangehen, und eine Untersuchung der Ursache ihrer Isomorphie folgen zu lassen.

Krystallform vom Humit, Chondrodit und Olivin.

Die Krystalle des Humits gehören nach Scacchi dem zweigliedrigen (rhombischen) System an. Sie sind Combinationen zahlreicher Rhombenoktaëder, Prismen (zugehöriger Paare) und der drei Hexaïdflächen. Nach Scacchi's Beobachtungen muß man aber drei Gruppen oder Typen unterscheiden, indem die Mehrzahl der Flächen des einen Typus von denen der anderen verschieden ist. Dieser Umstand, an und für sich schon interessant, wird jedoch dadurch noch viel wichtiger, daß nur die Flächen eines und desselben Typus rationale und zugleich sehr einfache Axenverhältnisse zeigen. Versucht man aber, sämmtliche Flächen auf eine gemeinsame Grundform zurückzuführen, so werden jene Axenverhältnisse ungleich weniger einfach.

Wegen des Vergleiches der Humitformen mit denen des Olivins wollen wir die Bezeichung der Axen und Flächen bei jenen, wie sie Scacchi gegeben hat, in die für den Olivin nach G. Rose's Vorgang eingeführte') umändern. Dann ist Fläche $A=c:\infty a:\infty b; B=b:\infty a:\infty c; C=a:\infty b:\infty c$. Die Flächen o sind alsdann erste Paare $(a:nb:\infty c)$; e sind zweite Paare $(b:nc:\infty a)$ und i dritte Paare $(a:nc:\infty b)$. Ferner müssen wir den von Scacchi angenommen Werth seines c oder unseres a=2a setzen.

Dann ist das Axenverhältniss der Grundsorm oder a:b:c

für den ersten Typus = 0,46287:1:4,0764

- » » zweiten » = 0,46315:1:2,9086
 - " dritten " = 0,46260:1:5,2430.

Während also für diese drei Grundformen das Verhältniss a: b dasselbe ist, variirt die Axe c in dem Ver1) S. diese Ann. Bd. 4. S. 173.

hältnis 7:5:9. Will man daher eine gemeinsame Grundform aufstellen, so wird deren Axenverhältnis:

Eine solche Grundform, deren Mittelwerth für a:b:c = 0,46287:1:0,58223 giebt, ist aber zugleich die des Olivins, da sich aus den Untersuchungen von G. Rose das Verhältnifs 0,46454:1:0,5868, aus den neueren von Scacchi 0,4613:1:0,57855 und (an einem andern Krystall) 0,46755:1:0,58663 ergiebt.

Wie nahe die Beobachtungselemente dieser Grundformen übereinstimmen, lehrt folgende Uebersicht. Es ist nämlich die Neigung der Oktaëderslächen in den:

	b	eim Humi	t	G. Rose	Olivin Scacchi (d. zweite
	I.	11.	III.		Angabe.)
Seitenkanten	108° 24'	108° 18'	108° 26′	108° 38′	108° 20'
schärferen Endkanten	85 14	85 16	85 10	85 6	85 28
stumpferen Endkanten	140 10	140 6	140 12	140 0	139 50

Es ist hiernach wohl keinem Zweisel unterworsen, dass Humit und Olivin isomorph sind. Dennoch unterscheiden sich beide durch die Ausbildung gewisser Zonen und Flächen. Beim Olivin ist die Zone des ersten Paars oder die horizontale Zone stets durch Flächen repräsentirt, ja ost ist diese Zone die herrschende, die Krystalle sind in der Richtung der Axe c verlängert. Durch Verkürzung nach a und Ausdehnung der Hexaïdsläche a: xb: xc werden sie taselartig. In der Vertikalzone des zweiten Paars kennt man drei Flächen, in der des dritten nur eine; der Rhombenoktaëder sind vier beobachtet worden.

Wir fügen hier eine Uebersicht der Olivinformen und deren Bezeichnung nach G. Rose und Scacchi hinzu.

Oktaëder: R. Sc. a: b: c = e r $a: \frac{1}{2}b: c = f n$ $a: \frac{1}{3}b: c = l$ a: 2b: c = g Hexaïdflächen: R. Sc. $a: \infty \ b: \infty \ c = M$ C $b: \infty \ a: \infty \ c = T$ B $c: \infty \ a: \infty \ b = P$ A

Dodekaïdflächen, und zwar Erste Paare:

 $a: b: \infty c = n$ o^{3} $a: \frac{1}{2}b: \infty c = s$ o^{2} $a: \frac{1}{3}b: \infty c = r$ o

Zweite Paare:

 $b: c: \infty a = k \quad e$ $\frac{1}{7}b: c: \infty a = k \quad e^{2}$ $\frac{1}{4}b: c: \infty a = i$

Dritte Paare: $a:c:\infty b = d$ i.

Anders ist es beim Humit. Die Hexaïdfläche $a: \infty b: \infty c$ fehlt dem ersten Typus, der dafür ausschließlich zwei rhombische Prismen der Horizontalzone (erste Paare) aufzuweisen hat. Am meisten ist die Vertikalzone des zweiten Paares (Flächen e) entwickelt, weniger die des dritten, die sich beim zweiten Typus auf eine Fläche (i) beschränkt. Vor allem aber ist der Reichthum an Rhombenoktaëdern bemerkenswerth, der größer ist, als bei allen anderen zweigliedrigen Substanzen. Denn nicht allein, daß, wie beim Olivin, drei Reihen erscheinen, mit $b, \frac{1}{2}b$ und $\frac{1}{3}b$ (letztere fehlen dem ersten Typus), so finden sich stumpfere und schärfere in jeder Reihe, besonders in der des Hauptoktaëders. Das letztere selbst ist aber beim ersten Typus nicht beobachtet worden.

Zur Vergleichung mit dem Olivin möchte es nicht überflüssig seyn, die Humitformen nebst ihrer Bezeichnung nach Scacchi, bezogen auf eine und dieselbe Grundform, welche die oben angeführten geringen Differenzen in den drei Typen zeigt, hier zusammenzustellen:

Rhombenoktaëder:

 $a:b: \frac{3}{5}c=r$ III. $2a:b: \frac{9}{7}c = n \text{ III.}$ $2 a : b : \frac{5}{3} c = n$ II. $a:b:\frac{7}{10}c=r$ I. $a:b: \frac{5}{7}c = r$ II. $2a:b: \frac{9}{3}c = n^2 III.$ $a:b: \frac{9}{13} c = r^2$ III. $2a:b: \frac{7}{3}c = n \text{ I.}$ $2a:b: 3c=n^3 \text{ III.}$ $a:b: \ \tfrac{7}{8} c = r^2 \text{ I.}$ $a: b: {}_{\mathsf{TT}}^{9} c = r^{3} \mathsf{III}.$ $2 a : b : 5 c = n^2 II.$ $a:b: c=r^2 II.$ $2a:b: 7c = n^2 I$. rª III. $a:b: \frac{7}{6}c = r^3 I.$ $a:b: \ \tfrac{9}{7} c = r^5 \text{ III}.$ 3a:b: 3c=m II. $a:b: \frac{5}{3}c=r^3$ II. m III. $3 a: b: 15 c = m^2 II.$ $a:b: \frac{7}{4}c = r^4 I.$ $a:b: \frac{9}{5}c=r^{6}$ III. $3 a: b: 27 c = m^2 III.$ $a:b: 3c=r^{7}$ III. $a:b: \frac{7}{2}c = r^5$ I. $a:b: 5c=r^4$ II. $a:b: 9c = r^8 III.$ Hexaïdflächen: Zweite Paare:

 $c: \infty a: \infty b = A$ $b: {}^{9}_{7}c: \infty a = e$ III. $b: \infty a: \infty c = B$ $b: \frac{7}{8}c: \infty a = e$ 1. $a: \infty a: \infty c = C$ $b: \frac{5}{3} c: x a = e$ II. $b: \frac{7}{4} c: \infty a = e^2 I$. Erste Paare: $b: \frac{9}{5} c: \infty a = e^2 \text{ II.}$ $a:b:\infty c=o^2$ I. $b: \frac{7}{4} c: \infty a = e^3$ I. $3a:b:\infty c=0$ I. $b:3c:\infty a=e^3$ III. $b: \frac{7}{2} c: \infty a = e^4 I.$ $b:5 c:\infty a=e^2$ II. $b:7c:\infty a=e^5$ I.

Dritte Paare:

 $b:9 c: \infty a = e^4$ III.

 $a: \frac{7}{10} c: \infty b = i$ I. $a: \frac{3}{4} c: \infty b = i$ III. $a: \frac{9}{8} c: \infty b = i^2$ III. $a: \frac{7}{6} c: \infty b = i^2$ I. $a: \frac{5}{4} c: \infty b = i$ II. $a: \frac{9}{4} c: \infty b = i^3$ III. $a: \frac{7}{4} b: \infty b = i^3$ I. Die berechneten Winkel stimmen mit den von Scacchi selbst sowie von Marignac gemessenen so gut überein, dass sich der eigenthümlichen Progression nach den Zahlen 5:7:9 nichts entgegensetzen läst. Ja selbst, wenn man, von der Isomorphie mit dem Olivin ganz absehend, irgend eines der anderen Oktaëder zur Grundform wählt, so werden die Zeichen nicht durchgängig so einfach, dass man die größeren Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung gelten lassen könnte.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit des Humits liegt in den Partialformen der Oktaëder r beim zweiten und dritten Typus, die zwar nicht immer, jedoch in den meisten Fällen, sich zeigen. Es bleibt und verschwindet nämlich von den beiden den schärferen Endkanten anliegenden Flächenpaaren das eine, so das sich rhombische Prismen bilden, wobei mit großer Regelmäßigkeit die einzelnen Glieder der Reihe abwechselnd rechts und links erscheinen. Dieses Verhalten trifft theilweise auch die Oktaëder m und n.

Zwillinge kommen bei allen drei Typen vor. Beide Individuen haben eine Fläche aus der Zone der zweiten Paare gemein, die übrigen umgekehrt liegen. Nach Scacchi wären $b:c:\infty a$ (das zweite Paar des Hauptoktaëders, welches sich an den Krystallen noch nicht gefunden hat) und $b:3c:\infty a$ die Zwillingsebenen.

Vom Chondrodit, welcher gewöhnlich nur in körnigen Massen vorkommt, hat Dana einen Krystall von Orange-County, N. York, beschrieben und abgebildet '), wonach er zwei- und eingliedrig wäre. Die Messungen sind nur approximativ, und die angegebenen Werthe lassen sich, auch wenn man das zwei- und eingliedrige Ansehen aus den Partialformen der Rhombenoktaëder erklären wollte, doch nicht gut auf den Humit zurückführen. Wäre das Prisma M, dessen Diagonalen = 0.6745:1 oder = 1:1.4826 sind, ein erstes Paar, so ließe es sich allenfalls als $a:\frac{2}{3}b:\infty c$ oder als $3a:b:\infty c$ beim Humit ansehen. Dann

¹⁾ Syst. of Min. III Edit. p. 280.

müste das Prisma a, dessen Diagonalen = 1:1,0913 sind, ein drittes Paar seyn, $a:\frac{5}{6}c:\infty b$; allein dann wären die Oktaëder ĕ und ē, welche auf M gerade aufgesetzt sind, unter denen des Humits nicht zu finden. Und ebenso wenig geht es an, a als $2a:b:\infty c$, M als $a:\frac{5}{4}c:\infty b$ anzusehen, weil dann beide Oktaëder ungleiche Werthe in a und b haben würden.

Es kann desshalb die Form des Chondrodits für jetzt noch nicht mit der des Olivins und Humits verglichen werden.

Chemische Zusammensetzung des Humits und Chondrodits.

A. Chondrodit.

Nächst d'Ohsson, Seybert und Thomson habe ich schon vor längerer Zeit den Chondrodit, und zwar den amerikanischen wie den finnländischen, ausführlich untersucht '). Da später die Methode zur Bestimmung des Fluors durch H. Rose eine größere Genauigkeit erhalten hat, so erschien es passend, die Versuche mit dem erstern zu wiederholen. Es wurden zwei Analysen mit kohlensaurem Natron und eine dritte mit Schwefelsäure gemacht, bei welcher natürlich die Kieselsäure zum Theil verloren geht.

Das spec. Gew. des amerikanischen Chondrodits fand sich bei zwei verschiedenen Proben = 3,189 und 3,22.

Bei den nachfolgenden Angaben ist das Atg. der Talkerde =250 (Sauerstoff =40 Proc.) gesetzt. a und b sind zwei ältere, c und d neuere Versuche, von denen c mit dem Material von a und b angestellt wurde; e ist eine Analyse mittelst Schwefelsäure.

•	a.	b .	с.	d .	e.
Kieselsäure	33,06	33,97	34,06	32,98	30,77
Talkerde	55,46	56,79	54,94	56,90	57,47
Eisenoxydul	3,65	3,48	3,69	2,22	1,78
Fluor	7,60	7,44	7,98	7,43	
	99,77	101,68	100,67	99,53.	

¹⁾ Diese Ann. Bd. 53, S. 130.

Ein besonderer Versuch gab 6,97 Fluor, und es sind die späteren Bestimmungen folglich den früheren fast gleich.

Das Mittel aus diesen 5 Analysen (abgesehen von der Kieselsäure in e) ist:

Kieselsäure	33,52
Talkerde	56,30
Eisenoxydul	2,96
Fluor	7,46
	100.24.

Für diese Zahlen hat man bisher entweder die Formel MgFl+2Mg³ Si oder (MgFl+Mg)+2Mg³ Si angenommen. Beide passen jedoch nicht in dem Grade, wie man erwarten sollte.

Da 2,96 Eisenoxydul = 1,64 Talkerde, so ist die Gesammtmenge derselben = 57,94 Proc. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist = 17,42, und der der Talkerde = 23,18. Zieht man' nun, um MgFl zu bilden, 4,79 Magnesium = 7,98 Talkerde ab, die = 3,19 Sauerstoff sind, so bleiben für das Silikat 49,96 Talkerde = 19,98 Sauerstoff. Dann ist zwar der Sauerstoff, der dem Magnesium im Fluorür zukommt, und der der Talkerde im Silikat = 3,19 : 19,98 = 1:6,26, d. h. fast = 1:6, wie die Formel verlangt, allein das Silikat selbst hat für Mg3 Si zu viel Basis, indem sich der Sauerstoff von Säure und Basis = 17,42:19,98 verhalten. Wählt man aber die zweite Formel, und legt dem Fluorür noch 1 At. Talkerde hinzu, d. h. 7,98 Proc., so bleiben für das Silikat 41,98 Talkerde, und das Sauerstoffverhältnis wird = 17,43:16,79, d. h. fast = 1:1, aber dann ist der Sauerstoff, der zum Metall im basischen Fluorür gehört, und der der Basis im Silikat = 6.38: 16.8 = 1:2.63 anstatt 1:3, und man müste die unwahrscheinliche Formel 9(MgFl + Mg) + 16 Mg 3 Si annehmen.

Dieser Umstand, so wie die beim Humit anzuführenden Erfahrungen scheinen zu beweisen, dass die Rolle, welche das Fluor in diesen Mineralien spielt, gleich wie im Topas, Apophyllit, Glimmer, Turmalin und anderen Silikaten, in einer Vertretung des Sauerstoffs besteht.

Nun verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure und der Talkerde im Chondrodit = 17.42:23.18=3:3.99 d. h. = 3:4. Der Chondrodit ist daher $Mg^4\ddot{S}i$, und mit dieser Verbindung ist das Fluorür $4MgFl+SiFl^3$ vereinigt, welches mit ihr isomorph ist. Da 7.46 Fluor = 3.20 Sauerstoff sind, und die Gesammtmenge des letzteren 40.6 beträgt, so ist $\frac{1}{13}$ desselben durch Fluor ersetzt, oder es ist 1.4t. des Fluorürs mit 12 At. Silikat vereinigt, so dass die Formel $(4MgFl+SiFl^3)+12Mg^4\ddot{S}i$ ist.

B. Humit.

Das spec. Gew. des Humits ist von Scacchi und von mir gefunden:

		Scacchi	R.
I. I	`ypu	s = 3,234	3,216
II.	»	= 3,177	3,190
III.	»	=3,186	3,177
		3,199	3,200
			3.210.

Marignac hat dasselbe = 3,150 angegeben.

Alle Varietäten des Humits verhalten sich in chemischer Beziehung dem Chondrodit gleich, d. h. sie werden durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefesäure unter Gallertbildung zersetzt

Marignac hat aus Mangel an Material nur eine Zerlegung des Humits mit Schwefelsäure vorgenommen, wobei sich also weder die Kieselsäure noch das Fluor bestimmen ließen. Er erhielt: Kieselsäure 30,88, Talkerde 56,72, Eisenoxydul 2,19 und schloß aus der Uebereinstimmung mit meinen früheren Versuchen am Chondrodit, daß beide Mineralien gleiche Zusammensetzung hätten.

Meine Analysen der drei Haupttypen habe ich so weit ausgedehnt, als es die Menge des von Hrn. Scacch i mir überlassenen Materials gestattete. Der Gang derselben war genau der beim Chondrodit befolgte, und kleine Mengen von Thonerde und Kalkerde, welche dabei gefunden wurden, müssen auf Rechnung von Beimengungen gesetzt werden.

I. Typus.

Die Krystalle waren graugelb gefärbt, ihre Menge genügte nur für eine Analyse, bei welcher das Mineral durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt wurde.

Kieselsäure	34,80
Talkerde	60,08
Eisenoxydul	2,40
Fluor	3,47
	100,75.

II. Typus.

Bräunlichgelbe Krystallfragmente. a ist eine Analyse mit kohlensaurem Natron, b mit Schwefelsäure.

	a.	ь.
Kieselsäure	33,26	(33,01)
Talkerde	58,02	57,82
Eisenoxydul	2,30	2,29
Kalkerde	0,74	
Thonerde	0,90	1,23
Fluor	5,04	•
-	100,26.	

III. Typus.

Gelblichweiße Krystallbruchstücke. a und b sind Analysen mit kohlensaurem Natron, c ist mit Schwefelsäure gemacht.

	a.	b. .	c.
Kieselsäure	37,23	36,11	
Talkerde	57,78	56,69	56,02
Eisenoxydul mit			
Spur Thonerde	1,57	1,49	1,95
Fluor	2,33	2,90	
	98,91	97,19.	

Eine Zusammenstellung dieser Resultate, wobei für II und III die Mittel genommen sind, ist folgende:

•	· III.	. I•	II.
Kieselsäure'	36,67	34,80	33,26
Talkerde	56,83	60,08	57,92
Eisenoxydul	1,67	2,40	2,30
Thonerde	_		1,06
Kalkerde			0,74
Fluor	2,61	3,47	5,04
-	97,78	100,75	100,32.

Es folgt also hieraus, dass die drei Humittypen sich im Fluorgehalt unterscheiden, und dass mit steigender Menge desselben ein Sinken des Kieselsäuregehaltes eintritt, wodurch die von mir über die Stellung des Fluors in Silikaten aufgestellte Ansicht offenbar unterstützt wird.

Nun ist der Sauerstoffgehalt der Bestandtheile folgender:

	111.	I.	II.
Kieselsäure	19,05	18,08	17,28
Talkerde	$\left. \begin{array}{c} 22,73 \\ 0,37 \end{array} \right\}$ 23,10	$\left. \begin{array}{c} 24,03 \\ 0,53 \end{array} \right\} 24,56$	$\left. \begin{array}{c} 23,17 \\ 0,51 \end{array} \right\} 23,68$
Eisenoxydul	0.37	0.53	0,51 \ 23,08
Fluor-Sauersto	ff 1,12	1,49	2,16.

Es verhält sich mithin der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Talkerde (und des Eisenoxyduls)

in III =
$$3:3,64$$

in II = $3:4,07$
in I = $3:4,11$.

Wenn im ersten Fall das Verhältnis nicht genau das von 3:4 ist, so dürfte dies an einem Verlust an Talkerde liegen. Das Maximum der gesundenen Menge 57,78 Proc. (=23,11 Sauerstoff) erhebt das Verhältnis schon auf das von 3:3,70. Rechnet man aber die sehlenden 2,22 Proc. als Talkerde binzu, so erhält man 3:3,78.

Es scheint also wohl, als dürse man annehmen, dass in den verschiedenen Humittypen dieselbe Zusammensetzung wie im Chondrodit, nämlich das Silikat Mg⁴ Si, wiederkehrt. Der Unterschied zwischen ihnen und dem Chon-

drodit liegt nur in dem Fluorgehalt, d. h. in der Menge des isomorphen Fluorürs. Die Berechnung dieser letzteren ergiebt sich aus dem Verhältnifs des dem vorhandenen Fluor aequivalenten Sauerstoffs zu seiner Gesammtmenge in den Oxyden, minus jenem, insofern dieses Verhältnifs ist:

beim Humit, Typus III =
$$1,12:41,03 = 1:36,6$$

" " I = $1,49:41,15 = 1:27,7$

" " II = $2,16:38,80 = 1:18,0$

" Chondrodit = $3,20:37,40 = 1:11,7$.

Diess will sagen, dass z. B. beim zweiten Typus des Humits von 19 At. Sauerstoff der Verbindung 1 Atom durch 1 Atom (Aeq.) Fluor vertreten, oder 1 At. des Fluorürs mit 18 At. des Sauerstoffsalzes vereinigt sey.

Es wird erlaubt seyn, die Zahlen 11,7 — 27,7 — 36,6 in 12 — 27 — 36 umzuändern, und demgemäß die detaillirten Formeln zu schreiben;

Chondrodit =
$$(4 \text{Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 12 \text{Mg}^4 \text{Si}$$

Humit, II. Typ. = $(4 \text{Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 18 \text{Mg}^4 \text{Si}$
* I. * = $(4 \text{Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 27 \text{Mg}^4 \text{Si}$
* III. * = $(4 \text{Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 36 \text{Mg}^4 \text{Si}$

Der Fluorgehalt steht dann in diesen Verbindungen in einem einfachen Verhältnis, und ist beim

Chondrodit = 3 = 9
Humit, II. Typ. = 2 = 6
" I. " =
$$\frac{1}{3}$$
 = 4
" III. " = 1 = 3.

Wenn es nun hiernach feststeht, dass der Chondrodit vom Humit sich nicht mehr unterscheidet als die Humittypen unter sich, so ist wohl zu erwarten, dass seine Krystallform, im Fall sie dereinst deutlich gefunden wird, mit der Form des Humits übereinstimmt. Alsdann würde der Namen Chondrodit wegsallen, und die Substanz als ein vierter Humittypus betrachtet werden können.

Die Differenzen in der Krystallform des Humits in seinen drei Typen wiederholen sich in seiner chemischen

Mischung, wenngleich sie darin keine Erklärung finden, und sich nur im Allgemeinen annehmen lässt, dass eine größere oder geringere Menge Kieselsluormagnesium auf die relative Größe der Axen und das Austreten gewisser Flächen einen Einsluß haben werde. Die Beobachtungen zeigen, dass mit steigendem Fluorürgehalt auch die Axe a sich vergrößert, Axe c dagegen abnimmt.

		Fluorgehalt.	Axe c.	Axe a.
III.	Typus	2,61 Proc.	0,58256	0,46260
I.	»	3,47 »	0,58234	0,46287
II.	»	5,04 »	0,58178	0,46315

Nun ist der Humit isomorph mit dem Olivin, d. h. Mg⁴ Si hat die Form von Mg³ Si. Das Fluorür des Humits kann hier ganz außer Acht gelassen werden, da es die im Nachfolgenden erhaltenen Resultate nicht merklich ändert. Diese Formengleichheit bei nicht analoger Zusammensetzung erklärt sich wie die der Turmaline aus der Gleichheit der Atomvolume.

Das Atomgewicht von $\dot{M}g^4 \ddot{S}i$ ist = 1577,3, das spec. Gew. des Humits im Mittel = 3,2, folglich das Atomvolum = 493.

In dem Olivin, insbesondere dem krystallisirten, ist $\frac{1}{6}$ der Talkerde durch Eisenoxydul vertreten. Das Atg. ist dann = 1427,6; das spec. Gew. nach Haidinger = 3,44 genommen, ist das Atomvolum = 415.

Wenn man nun nach Dana die Atomvolume durch die Atomenanzahl der Elemente dividirt, so erhält man als reducirtes Atomvolum

für Humit
$$\frac{493}{12} = 41,08$$

für Olivin $\frac{415}{10} = 41,50$.

Die Atomvolume sind mithin gleich.

Fluorgehalt des Olivins. Die nahen Beziehungen zwischen Humit und Olivin treten noch mehr hervor, seit man auch in letzterem Fluor nachgewiesen hat, so dass das Fluorur 3MgFl+SiFl³ in isomorpher Mischung mit Mg³ Si

Digitized by Google

erscheint. A. Erdmann fand nämlich im Olivin von Elfdalen und Tunaberg, welcher letztere mit Granat und Augit ein eigenthümliches Gemenge (Eulysit) lagerartig im Gneis bildet, deutliche Spuren von Fluor 1). In den sonstigen Olivinanalysen fehlt dasselbe allerdings, und ich selbst konnte in einem Olivin aus dem Basalt der Eifel es nicht auffinden. Vielleicht ist es nur in dem älteren Olivin zu suchen.

Es giebt noch zwei andere Substanzen, welche mit dem Humit und Olivin isomorph sind, nämlich *Chrysoberyll* und *Bittersalz* (natürlich auch Zink - und Nickelvitriol).

Für das als Grundform gewöhnlich angenommene Rhombenoktaëder des *Chrysoberylls* ist a:b:c (nach den Messungen von Mohs) = 0.4702:1:0.5801.

Beim Bittersalz ist das Axenverhältnis = 0,9901:1: 0,5709, oder, wenn man das Oktaëder $\frac{1}{2}a:b:c$ als Grundform wählt, = 0,4950:1:0,5709.

Die Differenzen in den Axeneinheiten fallen mithin in die zweite Decimalstelle, so dass Humit, Olivin, Chrysoberyll und Bittersalz eine im weiteren Sinne des Worts isomorphe Gruppe bilden.

Der Chrysoberyll ist entweder Be Al oder wahrscheinlicher Be Al³. Im ersten Fall ist sein Atg. = 800,4, im letzten = 2417. Setzt man sein spec. Gew. mit G. Rose = 3,69, so ist sein Atomvol. entweder = 217 oder = 655.

Das Atg. des Bittersalzes ist = 1538,2, sein spec. Gew. = 1,67 (Kopp), sein Atomvol. also = 921.

Die reducirten Atomvolume beider Körper sind daher $\frac{655}{16} = 41$ und $\frac{921}{20} = 46$, nicht sehr abweichend von denen des Humits und Olivins.

1) Försök till en geognostisk-mineralogisk beskrifning öfver Tunabergs socken i Södermanland. In den K. Vet. Acad. Handl. f. 1849.

IV. Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen; von L. Heffter.

Die antimonsauren Salze sind zuerst von Berzelius dargestellt worden '), welcher ihre Zusammensetzung so verschiedenartig fand, dass er selbst auf keine seiner Analysen einen Werth legte.

Später veröffentlichte Hr. Fremy eine Abhandlung über das antimonsaure Natron und Kali²).

Die vorliegende Arbeit wurde als Fortsetzung derselben begonnen; da sich aber in Folge davon Manches ergab, was mit dem von Fremy Angegebenen nicht übereinstimmte, so mußten die Verbindungen der Antimonsäure mit dem Kali und Natron noch ein Mal ausführlicher bearbeitet werden.

Es wäre sehr wünschenswerth gewesen, hätte diese Arbeit eine einfachere Methode, das Antimon zu bestimmen und dasselbe von andern Körpern zu trennen, hervorgerufen, indem es meine Absicht war, dabei die unangenehme Anwendung des Schwefelwasserstoffs entbehrlich zu machen. Es ist mir diess jedoch nicht gelungen, und ich kann nur zu der von Hrn. H. Rose angegebenen Methode etwas hinzufügen, was letztere bequemer und genauer macht.

Mit Uebergehung aller vergeblichen Versuche, welche die Vermeidung des Schwefelwasserstoffs bezweckten, erwähne ich hier nur des einen, weil er Aufschlufs über eine Fehlerquelle geben kann, die sich bei der Analyse von Antimon enthaltenden Körpern darbieten kann.

Die Antimonsäure ist in Salpetersäure fast unlöslich, besonders wenn sie mit dieser zur Trocknifs eingedampft, und das Geglühte mit starkem Spiritus versetzt wird. Behandelt man nun die lufttrocknen antimonsauren Salze auf

¹⁾ Schweigger 6, 144.

²⁾ Journal f. pract. Chemie 1845, I, 293.

die eben angegebene Art, so kann allerdings eine Flüssigkeit erhalten werden, die mit Schwefelwasserstoff geprüft, kein Schwefelantimon erzeugt. Dagegen hat die zurückgebliebene Antimonsäure nicht unbedeutende Mengen der Base zurückgehalten, so dass z. B. die Antimonsäure, welche aus dem antimonsauren Kupferoxyd durch Behandlung mit Salpetersäure abgeschieden wird, einen deutlichen Stich ins Blaue von zurückgehaltenem Kupferoxyd zeigt, welcher selbst durch wiederholtes Digeriren mit Salpetersäure nicht verschwindet.

Hierdurch aufmerksam gemacht, untersuchte ich noch ähnliche Verbindungen, welche bisher für reine Antimonsäure gehalten worden sind, und gebrauchte dabei die Vorsicht, die Verbindungen, aus denen die Antimonsäure abgeschieden werden sollte, anstatt sie mit Salpetersäure zu digeriren, in starker Salzsäure aufzulösen, und dann die Auflösung so lange mit Wasser zu vermischen, bis kein Niederschlag mehr entstand. Denn sobald die Antimonsäure in diesem Falle noch einen Theil der Base zurückhält, so kann man dies Verhalten nicht davon herrührend annehmen, dass die Salpetersäure in dem vorigen Falle auf das trockne antimonsaure Salz nicht vollständig zersetzend gewirkt habe.

Wurde die Antimonsäure auf diese Weise aus dem antimonsauren Zinkoxyd und Kupferoxyd abgeschieden, so enthielt sie noch 1 Proc. von ihrer Base.

Antimonsaures Natron, auf dieselbe Weise behandelt, gab einen flockigen, sich rasch absetzenden Niederschlag, welcher auf einem Filtrum mit einer Mischung von Alkohol und Wasser (denn mit blofsem Wasser lief er trübe durch dasselbe und verstopfte es zuletzt) ausgewaschen wurde, bis er vollständig von dem Chlornatrium befreit war. Getrocknet war es ein schneeweises leichtes Pulver, welches man füglich für reine Antimonsäure ansehen konnte. Nichtsdestoweniger enthielten 1,060 Grm. davon in 100 Theilen, indem sie mit Salmiak geglüht wurden, worauf das Natron aus dem Chlornatrium berechnet wurde:

Digitized by Google

		Sauerstoff.
Natron	1,04	
Antimonsäure	78,91	17,67
Wasser	20,05	17,77
-	100,00.	

Eben so wenig frei von Alkali sind zwei schon sehr lange bekannte Verbindungen, das antimonium diaphoreticum ablutum, welches erhalten wird, wenn antimonsaures Kali mit Schwefelsäure oder Essigsäure digerirt wird, und die Perlenmaterie oder materia perlata, erhalten durch Fällung einer Auflösung von antimonsaurem Kali mit Säuren. Beide wurden von Berzelius für reines antimonsaures Hydrat gehalten, denn er bestimmte aus ihnen den Wassergehalt desselben. Aber in drei Analysen, fand ich, dass der Gehalt an Kali zwischen 1 und 3 Procent schwanken könne.

Dieser Gehalt an Alkali kann nach meinen Versuchen durch die stärksten Säuren nicht von der Antimonsäure getrennt werden; man kann diese Niederschläge mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen und die Hitze dabei sosteigern, das jene sich zu verslüchtigen anfängt, stets bleibt die Antimonsäure mit dem Alkali vereinigt.

Hiermit scheint es bewiesen, dass sich die Antimonsäure durch sonst so kräftige Reagentien nicht von den Basen, mit denen sie einmal verbunden war, vollständig trennen läst, und das jede auf die eben besprochene Weise unternommene Bestimmung und Trennung einen nicht geringen Fehler erzeugen muss, um so mehr, als bei einer Säure, welche 5 Atome Sauerstoff enthält, schon ein kleiner Fehler in der procentischen Zusammensetzung große Differenzen in der rationellen Zusammensetzung hervorruft.

Erst mit Hülfe von Schwefelwasserstoff, im Verein mit einer starken Säure, ist man im Stande, die Verbindungen, von welchen hier die Rede ist, zu zerlegen.

Alle antimonsauren Salze lösen sich leicht und vollständig in Salzsäure auf, sofern sie noch nicht bei 100° getrocknet und ihre Basen in dieser Säure löslich sind. Zu dieser Auflösung setzt man gleich so viel Wasser, als nöthig ist, die Säure zu verdünnen. Es entsteht dann zwar ein Niederschlag von Antimonsäure verbunden mit etwas Base in reichlicher Menge, aber der flockige und höchst lockere Niederschlag wird viel leichter in Schwefelantimon verwandelt, als sich Schwefelantimon in einer sehr sauren klaren Lösung bildet, selbst wenn nach und nach Wasser hinzugefügt wird; außerdem setzt sich das auf letztere Weise entstandene Schwefelantimon so fest an die Wände der Gefäse an, das man es nie vollständig auf ein Filtrum bringen kann. Weinsteinsäure, wodurch beides erreicht worden wäre, war nicht anwendbar, weil sie die spätere Bestimmung der Basen sehr erschwert hätte.

Nach dem Trocknen des Schwefelantimons bei 100° wurde nun nicht ein kleiner Theil desselben der weiteren Untersuchung unterworfen, sondern die ganze Menge, so viel sich mit Leichtigkeit vom Filter loslösen liefs.

Ich habe außer dem schon bekannten noch zwei Wege kennen gelernt und angewendet, das Schwefelantimon näher zu bestimmen, und bediente mich also folgender drei Methoden:

- 1) Die Methode von Hrn. H. Rose, bei welcher das Schwefelantimon mit Wasserstoffgas reducirt und als Antimon gewogen wird.
- 2) Das Schwefelantimon wird in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt, und als reines Schwefelantimon SbS³ gewogen.
- 3) Es wird das Schwefelantimon einer Temperatur von 200° 230° C. längere Zeit ausgesetzt und dann ebenfalls als Schwefelantimon gewogen.

Die erste von den bisher angegebenen, wohl die genauste Methode ist gleichwohl eine solche, welche nur ein annäherndes Resultat zuläst, da leicht ein Verlust von 1/4 bis 1 Proc. eintreten kann.

Ich bediente mich dazu einer solchen Kugelröhre, bei welcher an die Kugel eine ziemlich enge Röhre und auf

der andern Seite eine möglichst weite eingesetzt war, wodurch das Füllen der Kugel wesentlich erleichtert wird. Für diesen Zweck war eine zweite trockne Röhre vorbereitet, welche oben etwas trichterartig erweitert und unten mit einem Kork verschlossen werden konnte; sie passte gut in das weite Ende der Kugelröhre. In diese Füllungsröhre wurde das schnell zerkleinerte bei 100° getrocknete Schwefelantimon gebracht, der Kork abgezogen, und dann dieselbe in wagerechter Lage behutsam in die Kugelröhre geschoben, bis ihre Mündung in die Kugel reichte; alsdann bewirkte man durch gelindes Klopfen die Entleerung des füllenden Rohres. Man erspart auf diese Weise das höchst lästige Reinigen der Kugelröhre von dem anhaftenden Schwefelantimon; ja oft gelingt diess nicht vollständig, so lange das Schwefelantimon noch keine Feuchtigkeit angezogen hat.

Sobald die Kugel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bei der niedrigsten Temperatur einer Berzeliuslampe erhitzt wird, bemerkt man in dem engen Ende des Kugelrohrs, welches nicht mit dem Gasentwicklungsapparat in Verbindung steht, einen schwarzen Anflug, von dem sich der Schwefel wegtreiben lässt, ohne dass dieser Anflug bei dieser Hitze nun selbst wieder flüchtig ist. ist diess offenbar Schwefelantimon, welches durch das gasförmige Entweichen des Schwefels mit fortgerissen worden Diess Sublimat kann deswegen noch nicht von zersetztem Antimonwasserstoff herrühren, weil zu seiner Bildung die Temperatur einerseits noch zu niedrig, andererseits der Vorgang ganz derselbe ist, wenn statt Wasser stoffgas ein Strom von Kohlensäure angewendet wird, in welchem Fall sich kein Antimonwasserstoffgas bilden kann. Diess letztere bildet sich jedoch in bedeutender Menge, wenn die Hitze gegen das Ende der Operation hin gesteigert wird, was zur vollständigen Reduction des Schwefelantimons aber durchaus erforderlich ist.

Da dieser flüchtige Körper erst bei einer hohen Temperatur gebildet worden ist, so ist einleuchtend, dass er dadurch nicht zersetzt werden kann, wenn das enge Ende der Kugelröhre an einigen Stellen zur Rothglühhitze erwärmt wird, und dass er die Hauptursache eines nicht ganz kleinen Fehlers ist.

In einem Porcellantiegel mit durchbohrtem Deckel kann diese Reduction noch ungenauer werden, wenn durch das gasförmige Entweichen des Schwefels noch nicht reducirtes Schwefelantimon durch den Verschluß des Tiegels hindurchgerissen wird. Es setzt sich dann in diesem Falle an der äußern Seite des Tiegels als ein weißer Anflug an. Ganz genau dagegen ist die zweite oben schon erwähnte Methode, Kohlensäure über das in einer Kugelröhre befindliche Schwefelantimon zu leiten, wodurch man ein von Schwefel nicht verunreinigtes Schwefelantimon erhält, welches durch die Kohlensäure vor Oxydation geschützt ist. Man muß wie vorher zuerst eine schwache Hitze anwenden, und zuletzt nur eine so starke, daß das Schwefelantimon zwar nicht schmilzt, aber eine blasige Oberfläche zeigt.

Von der Genauigkeit dieses Verfahrens überzeugte ich mich auf die Weise, dass ich das Kugelrohr, welches dabei angewendet wurde, in eine zwei Fus lange enge Röhre endigen liess. In diese wurde bis 7 Zoll hinter die Kugel Schweselantimon gerissen, von da an war die Röhre rein geblieben. Denn das Schweselantimon verstüchtigt sich erst bei einer höheren Temperatur, indem es dabei ein oranienrothes Gas bildet, welches sich in der langen Röhre als eben so gefärbter Beschlag wieder ansetzt.

An Genauigkeit lässt diese Methode nichts zu wünschen übrig, wohl aber an Leichtigkeit der Anwendung, denn sie nimmt die Ausmerksamkeit fast noch mehr in Anspruch, als die vorher beschriebene. Jedoch kommt man auf solgende Weise leicht zu demselben Resultat:

Das wohlgetrocknete Schwefelantimon wird, so viel es angeht, vollständig in einen gewogenen Porcellantiegel mit Deckel geschüttet, gewogen, und nur so lange einer Temperatur von 200° bis 230° C. im Luftbade ausgesetzt, bis kein Schwefel mehr am Deckel des Tiegels zu bemerken ist, und das Gewicht des Tiegels constant gefunden wird, nachdem man ihn zwischen jeder Wägung wieder eine halbe Stunde lang der erwähnten Hitze ausgesetzt hat.

Das Schwefelantimon kann diese Hitze sogar noch in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft ertragen, wenn es von den 2 Atomen Schwefel schon befreit ist, welche es bei erhöhter Temperatur verliert ohne sich zu oxydiren. Man muss aber die Temperatur des Lustbades erniedrigen. wenn man einen Tiegel zum Wiegen herausnehmen will, weil es sich leicht ereignen kann, dass sich der noch nicht verjagte Schwefel durch zu frühes Oeffnen des Tiegels bei dieser Temperatur entzündet, wodurch ein Verlust an Schwefelantimon unausbleiblich verursacht wird. Es ist natürlich, dass diese Operation, bei welcher man mehrere so gefüllte Tiegel zu gleicher Zeit behandeln kann, wenn nur das Lustbad groß genug war, in kürzerer oder längerer Zeit beendigt ist, je nach dem das zu analysirende Schwefelantimon mit wenig oder viel Schwefel gemengt ist. Um z. B. 2 Grm. Schwefelantimon, welche durch Fällung der Antimonsäure mit Schwefelwasserstoff enstanden sind, auf diese Weise von dem Schwefel zu befreien. der sich durch erhöhte Temperatur daraus entfernen lässt, muss man das Luftbad während 24 Stunden auf der angegebenen Temperatur erhalten. Bedenkt man aber, dass diese Methode bei großer Genauigkeit und Einfachheit es erlaubt, das Schwefelantimon ganz sich selbst zu überlassen, während die andern Methoden innerhalb 6 Stunden die ungetheilte Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, so wird man dieser gewiss gern den Vorzug einräumen.

Die Verbindungen der Antimonsäure mit den Alkalien endlich wurden mit vielem Vortheil und Ersparniss an Zeit durch Glühen mit Salmiak analysirt, welche Methode von Hrn. H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 73, S. 582 beschrieben ist.

Bei der Darstellung der antimonsauren Salze sties ich auf Schwierigkeiten, welche ich hier in der Kürze erwähne. Das aufgelöste antimonsaure Kali nämlich, welches nach der Vorschrift von Berzelius erhalten wird, giebt, wie Fremy gezeigt hat, mit allen löslichen Kalisalzen einen flockigen Niederschlag, der sicherlich auch mit anderen Metallsalzen gebildet werden, und deren Niederschläge mit antimonsaurem Kali verunreinigen wird. Mehr Aussicht auf Erfolg gewährte das körnige antimonsaure Kali von Fremy, wenn größere Quantitäten davon zu erhalten nicht so schwierig wäre.

Dagegen ist es leicht, sich große Quantitäten von antimonsaurem Natron zu verschaffen, welches durch seinen krystallisirten Zustand Reinheit und eine bestimmte Zusammensetzung verbürgt.

In Folge seiner Schwerlöslichkeit versuchte ich durch Zusammenreiben desselben mit anderen Salzen, und Befeuchten mit Wasser einen Austausch hervorzubringen, aber die Zersetzung ist nicht vollständig.

In kaltem Wasser ist das antimonsaure Natron fast unlöslich; in heißem löst es sich nur sehr wenig, etwas leichter als Gyps. Durch mehrere Versuche, die aber nicht ganz genau sind, bei welchen das Salz in einer gemessenen Quantität Wasser aufgelöst wurde, fand ich, daß sich ein Theil davon in ungefähr 350 Theilen kochenden Wassers löse, während Gyps erst in 400 Theilen löslich ist.

Wenn es auch im ersten Augenblicke abschreckend erschien, mit so großen Quantitäten Wasser zu arbeiten, so gab es doch keinen anderen Weg, nach ganz bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Salze zu erhalten; ebenso war bei diesem Verfahren noch am meisten Hoffnung vorhanden, krystallisirte antimonsaure Salze bilden zu können, wenn in der großen Menge Wasser hinreichend viel von der neu entstandenen Verbindung aufgelöst bliebe.

Die folgenden Salze wurden also so dargestellt, dass zuerst abgewogene Quantitäten von antimonsaurem Natron, auf das feinste gepulvert, in einer Silberschale, die 80 Unzen Wasser halten konnte, aufgelöst wurden. War die Lösung klar, so wurde sie in ein Gefäß gegossen, worin sich eine abgewogene Quantität des zu fällenden Salzes in wenig Wasser gelöst befand. Beide Lösungen wurden gut vermischt, und, sobald nach mehreren Tagen sich keine Krystallisation zeigte, der gebildete Niederschlag so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser die nun mit dem Natron verbundene Säure durch Reagentien nicht mehr zu erkennen war.

Diese Salze enthalten alle chemisch gebundenes Wasser in beträchtlicher Menge; die krystallisirten weit mehr als die amorphen.

Sie enthalten alle eine geringe Menge Natron; ich habe mich überzeugt, dass es nicht davon herrührt, dass antimonsaures Natron sich aus seiner heißen Lösung schon ausgeschieden hätte, ehe die Zersetzung mit dem hinzugefügten Metallsalz vor sich gegangen. Denn eine solche Lösung kann filtrirt werden ohne sich zu trüben; indessen wurde sie jedes Mal zur noch größeren Sicherheit vor ihrer Vermischung in ein Glas gegossen, und nur dann angewendet, wenn sie sich vollkommen klar zeigte. Sie war nur selten getrübt, stets aber dann, wenn viel mehr antimonsaures Natron hinzugefügt worden, als das Wasser aufzulösen im Stande war.

Die antimonsauren Salze, das antimonsaure Natron ausgenommen, geben, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet worden sind, bei 100° schon ziemlich viel ihres Wassergehaltes ab und enthalten bei 300° C. getrocknet noch nahe 1 Atom oder vielmehr 1½ Atom davon, welches sie erst beim Glühen verlieren, indem sie dabei, wie Berzelius zuerst bemerkt hat, eine Feuerscheinung zeigen, ohne dadurch einen wesentlichen Verlust an Gewicht zu erleiden. Diese merkwürdige Thatsache, welche Fremy auch schon bei den antimonsauren Alkalien beobachtet hat ¹) kann zu der Annahme veranlassen, dass in den antimonsauren Salzen 2 Atome Base gegen 1 Atom der Säure enthalten sind,

¹⁾ Journ. für pract. Chemie Bd. 34, S. 298.

wenn man nämlich das eine Atom Wasser, welches noch bei 300° in den Salzen enthalten ist, für basisches Wasser hält. Da die meisten der untersuchten antimonsauren Salze bei 100° C. noch 2 Atome Wasser zurückhalten, so könnte man mit demselben Rechte in denselben bei 200° 3 Atome Base annehmen.

Die alkalischen und Erdsalze, die antimonsaure Magnesia ausgenommen, welche schwarzgrau wird, behalten ihre weiße Farbe, die gefärbten färben sich dunkler.

In heißem Wasser sind sie alle schwer löslicher, als das antimonsaure Natron, da sie mit demselben bereitet sogleich als amorphe Niederschläge sich ausgeschieden haben. Nur die antimonsaure Magnesia ist vielleicht eben so löslich, da einige Zeit vergeht, ehe sie sich abscheidet.

Werden die amorphen Salze im trocknen Zustande mit Wasser oder Salzsäure übergossen, so knistern sie.

Ihre Zusammensetzung lässt sich nicht durch die einfachste Formel ausdrücken, da sie alle etwas basischer Natur sind.

Antimonsaures Natron.

Dieses Salz entsteht bei der Einwirkung des löslichen antimonsauren Kalis auf ein Natronsalz. Nach Fremy fällt es sogleich in kleinen Krystallen nieder, wenn es durch körniges antimonsaures Kali gebildet wird; bei der Anwendung des gummiartigen Salzes geschieht der Niederschlag langsam, ist erst amorph, und ändert sich erst nach längerer Zeit in Krystalle um.

Große Mengen davon bereitete ich auf die Weise, daß das Waschwasser des durch Verpuffung mit Salpeter entstandenen antimonsauren Kalis, von dem angeführt wird, daß es nur wenig gelöstes antimonsaures Salz enthalte, welches jedoch sehr viel davon aufgelöst hat, mit einem Natronsalz versetzt wurde. Die gebildeten Krystalle schienen oft ziemlich groß zu seyn, zeigten sich aber bei näherer Besichtigung mit der Lupe als Gruppirungen mehrerer Individuen zu ganz feinen dünnen Tafeln. Auf diese Weise erhielt ich die ganze Menge des schon gelösten antimon-

sauren Kalis durch Zusatz eines Natronsalzes als krystallisirtes antimonsaures Natron.

Im luftleeren Zustande, über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet enthält es 23½ Proc. Wasser. Bei 200° verliert es 17½ Proc. bei 300° 20½ Proc., der Rest Wasser wird erst durch Glühen ausgetrieben.

Es zeigte sich in 3 Analysen in 100 Theilen zusammengesetzt:

	I. 2,9	943 Grm.	II. 1,	461 Grm.	111. 2,	239 Grm.
•		Sauerst.		Sauerst.		Sauerst.
Natron	12,77	(3,27)	12,73	(3,25)	12,59	(3,24)
Antimonsäure	63,20	(14,95)	63,73	(15,07)	63,81	(15,08)
Wasser	23,71	(21,33)	23,54	(20,92)	23,60	(20,93)
_	99,68	_	100,00	-	100,00.	- ' -

Die Analyse I. wurde auf nassem Wege gemacht, bei II. und III. das Natron durch Glühen mit Salmiak bestimmt. Im Betreff des angewandten antimonsauren Natrons bemerke ich, dass jedes auf verschiedene Weise bereitet war.

Die Analyse III. stimmt vollständig mit einer Analyse von Hr. R. Weber, welche in Pogg. Ann. Bd. 73, S. 582 zu finden ist.

Nach Fremy hingegen besteht das antimonsaure Natron aus:

Natron	11,9
Antimonsäure	64,2
Wasser	23,9
-	100,0.

Während sich in diesem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 5:1 verhält, so verhält er sich in meinen Analysen 4,6:1.

Fremy hat jedoch nicht angegeben, wie er die Trennung und Bestimmung der Antimonsäure gemacht hat; jedenfalls war ihm damals das so einfache Verfahren, antimonsaure Alkalien mit Salmiak zu glühen, noch nicht bekannt.

Um alle Zweifel über eine mögliche stätige Verunreinigung des antimonsauren Natrons zu beseitigen, bereitete

ich aus Goldschwefel SbS⁵ und kaustischem Natron ein mit Schwefel gemengtes antimonsaures Natron, löste es bei der Siedhitze in Wasser auf, filtrirte und liefs die klare Lösung 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich der größte Theil in den gewöhnlichen nur unter dem Mikroskop zu erkennenden Krystallen ausgeschieden hatte. Das Wasser wurde abgegossen und konnte nun zu einem zweiten und dritten Male zum Auflösen von antimonsaurem Natron dienen. Diese Auflösungen wurden zu den schon gebildeten Krystallen hinzugefügt; sie vergrößerten die schon gebildeten Krystalle so außerordentlich, dass ich schon am dritten Tage lauter schön gebildete Individuen von der Größe eines großen Stecknadelknopfes erhielt, ausgezeichnet durch den Glanz ihrer Flächen, welche es möglich machten, sie schon unter einer Lupe als vollkommen reguläre Octaëder zu erkennen, was auch von Hrn. G. Rose bestätigt worden ist, der die Winkel dieser Octaeder gemessen hat.

Ihre Zusammensetzung ergab ein vollständig übereinstimmendes Resultat mit der Analyse III. Es gaben nämlich 1,989 Grm. von diesem schön krystallisirtem Salz eine Zusammensetzung von:

Natron 12,51 Antimonsäure 63,61 Wasser 23,88 100,00.

Es ist schon eine längere Zeit bekannte Thatsache, dass das geglühte antimonsaure Natron mit Säuren übergossen braust, indem es dabei Kohlensäure entwickelt. Diese Kohlensäure war mit einer Menge Natron verbunden, welche durch das Glühen erst frei geworden ist, denn das ungeglühte Salz entwickelt keine Spur von Kohlensäure. Da aber das Natron ohne Wasser nicht bestehen kann, so hält es beim Glühen Wasser zurück. Man erhält also bei der ersten Wägung nach dem Glühen scheinbar weniger Wasser als das Salz in der That enthält. Aber auch das Natronhydrat ist nicht beständig, es zieht Kohlensäure aus der Luft an; ist es damit gesättigt, so geht durch das Glühen zwar.

alles Wasser fort, dafür ist aber Kohlensäure zum Natron getreten, und nun erhält man bei den nächsten Wägungen noch weniger Wasser, da das Atomgewicht der Kohlensäure schwerer ist als das des Wassers.

Will man also den Wassergehalt des antimonsauren Natrons genau bestimmen, so muss man dasselbe erst in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder mit trocknem kohlensaurem Ammoniak glühen, und dann die Quantität des freigewordenen Natrons bestimmen, woraus man wieder berechnen kann, wie viel Kohlensäure das Salz angezogen hat. Unterläst man diese Bestimmung, so wird man bei allen wasserhaltigen antimonsauren Alkalien, welche durch Glühen mit Salmiak analysirt werden, zuviel Antimonsäure und zu wenig Wasser erhalten, da die Antimonsäure durch den Verlust aus dem Gewicht des Wassers und des Alkalis bestimmt wird.

I. 2,812 Grm. antimonsaures Natron verloren in einem Strom von Kohlensäure beim Glühen 22,90 Proc. Wasser.

Das trockne antimonsaure Natron wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser brauste mit Chlorwasserstoffsäure und gab 0,063 Grm. Chlornatrium. Diess entspricht 1,17 Proc. Natron und 0,82 Proc. Kohlensäure. Diese 0,82 Proc. sind noch zu dem Gewicht des gefundenen Wassers hinzuzufügen, man erhält also 23,72 Proc. Wasser.

II. 2,224 Grm. antimonsaures Natron, mit trocknem kohlensaurem Ammoniak geglüht, gaben auf dieselbe Weise: 1,12 Proc. Natron.

Es ist hiermit bewiesen, das immer eine bestimmte Menge Natron durch das Glühen frei wird. Das geglühte und ausgewaschene antimonsaure Natron zieht dann keine Kohlensäure mehr an.

Wir haben oben gesehen, dass in drei Analysen des antimonsauren Natrons ein Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Base und dem Sauerstoff der Säure stattfand, welches nicht dem Verhältniss 1:5 entsprach. Bringen wir jetzt die Quantität des ausgezogenen Natrons in Rech-

nung bei der Analyse I des antimonsauren Natrons, so erhalten wir

Natron 11,60 (12,77 — 1,17) Sauerstoff 2,97 Antimonsäure 63,20 » 14,95 oder den Zustand des antimonsauren Natrons, in welchem sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure ziemlich genau wie 1:5 verhält, welchen wir den neutralen nennen wollen.

Bevor ich diese Thatsache gefunden hatte, waren mehrere krystallisirte Salze der Antimonsäure von mir untersucht worden, und, da sie alle in ihrer Zusammensetzung kein Verhältnifs gaben, welches füglich für das neutrale angesehen werden konnte, so entstand die Vermuthung, dass das Atomgewicht des Antimons zu hoch sey.

Unter diesen Umständen mußte diese Vermuthung jedoch verschwinden, da das krystallisirte wasserhaltige antimonsaure Natron durch Glühen und Auswaschen in ein Salz verwandelt wird, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base in einem ganz einfachen Verhältniß steht, und welches sich sowohl durch seine Unauflöslichkeit in Säuren, als auch dadurch als eine sehr charakteristische Verbindung erweist, daß es unter dem Mikroskop ebenfalls krystallisirt erscheint. Nimmt man aber das Atomgewicht des Antimons so an, daß das gewöhnliche krystallisirte wasserhaltige antimonsaure Natron neutral genannt werden muß, wie soll man dann die durch Glühen und Auswaschen desselben entstandene Verbindung nennen? Sie würde dann eine in demselben Verhältnisse saure Verbindung bilden müssen, wie jene jetzt eine basische ist.

Aber der beste Beleg für die Richtigkeit des Atomgewichts sind die zahlreichen Analysen, welche von mir auf die verschiedenste Art angestellt worden sind. Wäre das Atomgewicht des Antimons nicht ganz richtig, so mußte die Bestimmung der Antimonsäure, wenn sie durch Reduction des Schwefelantimons mit Wasserstoff erhalten ist, bedeutend von einer solchen abweichen, bei welcher sie aus dem erhaltenen Gewicht Schwefelantimon berechnet

ist; beide wiederum müsten bedeutend von den Resultaten variiren, in welchen die Antimonsäure durch den Verlust bestimmt wurde.

Es fragt sich jetzt, welcher Formel das basische antimonsaure Natron am Besten entspreche? Schon aus dem früher Gesagten geht hervor, dass dieses Salz, und von den folgenden werde ich ganz das nämliche Verhalten beweisen, nach der Formel NaH+x(NaSb+7H) zusammengesetzt seyn müsse, für welche nur noch der Werth von x zu bestimmen ist.

Die Menge Natron, welche sich ausziehen läst, ist zwar ungefähr 11 von der ganzen Menge desselben, und danach würde die Formel NaH+10 (NaSb+7H) geschrieben werden, aber aus Gründen, auf welche ich bei der Baryterde weitläusiger zurückkommen werde, und deshalb, weil das geglühte antimonsaure Natron in Wasser nicht absolut unlöslich ist, ein kleiner Theil davon also mit dem abfiltrirten kohlensauren Natron gewogen worden ist, schreibe ich die Formel des lufttrocknen oder des bei 100° getrockneten Salzes:

$$\dot{N}a\dot{H} + 12(\dot{N}a\ddot{S}b + 7\dot{H})$$

welche, wie man sieht, sehr gut mit den gefundenen Mengen übereinstimmt.

	Gefunden:	Berechnet:
Natron	12,77	12,67
Antimonsäure	63,20	63,41
Wasser	23,70	23,92
	99,67	100,00

Bei 200° hat es d. Zusammensetzung: Na H + 12 (Na Sb + 3 H) bei 300° " Na H + 12 (Na Sb + H)

Bevor wir uns jetzt zu dem antimonsauren Kali wenden, muß noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht werden, der vielleicht von Vortheil für die quantitative Chemie seyn kann. — Glüht man antimonsaures Natron, ohne es mit so viel Kohlensäure in Berührung zu bringen,

dass das freiwerdende Natron sich damit sättigen kann, und bringt es dann auf ein Filtrum, so geht, selbst wenn noch so lange ausgewaschen wird, immer etwas antimonsaures Natron trübe mit durch das Filter, wahrscheinlich deshalb, weil das geglühte neutrale antimonsaure Natron etwas in dem ausgeschiedenen kaustischen Natron löslich ist. Leitet man aber Kohlensäure zu dem geglühten Salz, oder glüht es mit trocknem kohlensaurem Ammoniak, so wird es in kaltem Wasser so ziemlich unauflöslich. Die zurückgebliebene Menge ist dann neutrales antimonsaures Natron, aus dessen Gewicht das Antimon leicht und unmittelbar herechnet werden kann.

Antimonsaures Kali.

Dieses Salz wurde nach der Vorschrift von Berzelius und nach der der preußischen Pharmacopoe dargestellt, indem 1 Theil fein gepulvertes Antimon mit 3 Theilen Salpeter detonirt und die erhaltene Masse sorgfältig ausgesüßt wurde. Es war so zusammensetzt, wie Berzelius und Fremy es angegeben haben, denn ich fand in 2 Analysen durch Glühen mit Salmiak

	l.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Kali	21,21	3,59	21,29	3,61
Antimons.	78,79	18,64	78,71	18,62
	100,00		100,00,	

in welchen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1:5,19 und wie 1:5,05 verhält.

Es wurde 6 Stunden in einer großen Platinschale stark mit Wasser gekocht, und das verdampfte Wasser ersetzt. Nach dieser Zeit hatte es sich nicht vollständig aufgelöst, und wurde als milchichte Flüssigkeit in ein gut verschließbares Gefäß gegossen, damit sich das Nichtgelöste absetze, das Gelöste aber sicher vor jeder Veränderung durch die Kohlensäure der Luft geschützt war.

Das Nichtgelöste wurde zwischen Löschpapier getrocknet, und mäßig erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme stattfand; es röthete schwach das befeuchtete blaue Lackmus-

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

papier, während sonst antimonsaures Kali stets etwas alkalisch reagirt.

0,84 Grm. gaben in 100 Theilen durch die Analyse mit Salmiak:

> Kali 15,79 Sauerstoff 2,67 Antimonsäure 84,21 » 19,92

Da das Verhältnis des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure 1:7,46 ist, so entspricht die Verbindung der Formel K²Sb³.

Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, und es bleibt daher in der Auflösung des antimonsauren Kalis zurück, welche in diesem Falle, wie Fremy gezeigt hat, einen sehr leichten flockigen Niederschlag mit löslichen Kalisalzen bildet, von dem ich vermuthete, daße er von der Verbindung K²Sb³ selbst gebildet wurde, indem sie sich in den zugesetzten Kalisalzen ausscheidet. Eine Analyse erhebt diese Vermuthung zu noch größerer Wahrscheinlichkeit, obgleich mir nur wenig von der Verbindung zu Gebote stand.

Zu diesem Ende versetzte ich eine klare Auflösung von antimonsaurem Kali mit reinem schwefelsaurem Kali, und kochte es einige Zeit, wodurch die Ausscheidung beschleunigt wird. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt, und zwischen Löschpapier ausgepresst und getrocknet, weil er sich nicht aussüsen läst. Er enthielt keine Schwefelsäure mehr und war zusammengesetzt aus:

Kali 15,41 Sauerstoff 2,61 Antimons. 84,59 * 20,20

oder ebenso, wie das eben besprochene K2 Sb3.

So gering auch die Menge war, welche zur Analyse angewendet wurde (sie betrug nur 0,162 Grm.) so läst die Anwendung des Salmiaks dennoch eine sehr große Genauigkeit zu, weshalb man dieser Analyse im Verein mit der vorigen immer einiges Vertrauen schenken darf. Jedenfalls beweisen beide, dass von dem zweisachsauren Salze,

für welche diese Verbindungen von Fremy gehalten worden sind, hier nicht die Rede seyn kann. Die Zusammensetzung eines zweifachsauren Salzes konnte nun nur noch die Verbindung zeigen, welche nach Berzelius erhalten wird, wenn man einen langsamen Strom von Kohlensäure in eine Auflösung von antimonsaurem Kali leitet, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Ebenso wenn man diese Lösung so lange mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, als diese in der Lösung noch einen Niederschlag hervorbringen. Das Letztere kann aber nicht richtig seyn, denn wird durch eine klare Auflösung von antimonsaurem Natron Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet, der gebildete Niederschlag abfiltrirt, so erhält man durch verdünnte Säuren in der abfiltrirten Flüssigkeit noch immer einen Niederschlag, der mithin von anderer Beschaffenheit ist, als die mit Kohlensäure gefällte Verbindung, und zu den Niederschlägen gehört, die zum größten Theil aus Antimonsäure mit etwas Alkali verbunden bestehen, und von denen oben schon Mehreres gesagt ist.

Das von Berzelius für saures antimonsaures Kali gehaltene Salz ist ein blendend weißes Pulver, welches nach Berzelius Angabe 12,29 Proc. Wasser enthält, welches mit 12,99 Proc., welche von mir gefunden sind, so übereinstimmt, daß man von der Identität der Verbindung, welche von Berzelius erhalten wurde, mit der von mir dargestellten überzeugt seyn kann. Durch Glühen mit Salmiak wurde seine Zusammensetzung bestimmt.

1,853 Grm. über 3	Schwefelsäur	e getrockn	et gaben
Kali	13,62	Sauerstoff	2,31
Antimonsäure	e 73,09	»	17,29
Wasser	12,99	»	11,54

Welche Zusammensetzung genau der Formel K²Sb³+10 H entspricht.

Hiermit ist bewiesen, dass das für zweisachsaures antimonsaures Kali angesehene Salz nur ein anderthalbsachsaures ist; dass sich beim Auslösen des geglühten antimon28 *

Digitized by Google

sauren Kalis stets diese Verbindung bildet; dass sie eine sehr beständige Verbindung ist, da wir sie sowohl durch Auflösen des geglühten antimonsauren Kalis, als auch durch Fällung einer Auflösung desselben durch Kohlensäure erhalten.

Wir wenden uns jetzt wieder zu den Eigenschaften der Auflösung des antimonsauren Kalis, welche von dem anderthalbfach sauren antimonsauren Kali abfiltrirt worden war. Dieselbe wurde in einer Platinschale zur Trockniss eingedampft, wobei sie die bekannte Erscheinung zeigte, dass sie vor der vollkommenen Trockniss eine gummiartige durchsichtige Masse bildete. Das trockene Salz enthält 22.4 Proc. Wasser, welche aber nicht durch unmittelbares Glühen erhalten werden können, weil es, nach Art des antimonsauren Natrons, entweder Wasser zurückhält, oder Kohlensäure anzieht, so dass man immer nur 21.8 Proc. angegeben findet. Vor dem Glühen in Salzsäure geworfen, entwickelt es keine Kohlensäure, zum Beweise, dass der ganze Gehalt an Kali noch mit der Antimonsäure chemisch verbunden ist. Wird es nun aber beim Zutritt der Luft geglüht, so wird Kali frei, welches schnell Kohlensäure anzieht, und dieselbe bei Berührung mit einer starken Säure wieder entwickelt.

Seine Zusammensetzung bestimmte ich durch zwei Analysen, indem ich das Salz so lange mit Stückchen von kohlensaurem Ammoniak glühte, bis es weder an Gewicht zunoch abnahm, und dann den einen Theil davon auf den Gehalt an Kohlensäure, den andern auf den von Kalidurch Glühen mit Salmiak untersuchte. Zu jenem Versuche wurden 2,61 Grm., zu diesem 1,665 Grm. angewandt und gefunden:

ana Soranacu	•				
	•				nsetzung d. igen Salzes.
	I.				II.
Kohlens. Kali	2,38	Sauerstoff		Kali	18,03
Kali	21,44	»	3,63	Antimons.	59,57
Antimonsäure	76,18	»	18,02	Wasser	22,40
ī	00,00.		•	-	100,00.

Also in der That neutrales antimonsaures Kali, wenn man das mit der Kohlensäure verbundene Kali in Abzug bringt; thut man dieses hingegen nicht, so erhält man eine Zusammensetzung, die der des gewöhnlichen antimonsauren Natrons vollständig analog ist, wie folgendes zeigt:

Kohlensäure	0,76	Sauerstoff	•
Kali	23,06	»	3,91
Antimonsäure	76,18	, »	18,02
•	100.00.		

Anstatt, dass sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1:5 verhalten sollte, verhält er sich wie 1:4,6 also gerade wie im antimonsauren Natron.

Die Quantität Kali, welche mit der Kohlensäure verbunden war, heträgt hier 1's von der ganzen Menge desselben, so dass wir die Formel KH+12(KSb+7H) erhalten, wenn wir den oben angegebenen Wassergehalt mit berechnen.

Das geglühte neutrale antimonsaure Kali zerfällt also durch Kochen mit Wasser in zwei Verbindungen, in eine saure und eine basische; addirt man die Formeln derselben zusammen, so erhält man wieder neutrales Salz:

$$\begin{array}{r}
 13 \ddot{K} + 12 \ddot{S} b \\
 2 \ddot{K} + 3 \ddot{S} b \\
 \hline
 15 \ddot{K} + 15 \ddot{S} b.
 \end{array}$$

Ich habe nicht untersucht, ob diese Zersetzung so vor sich geht, dass gerade 1 Atom von dem basischen und 1 Atom von dem sauren Salz entsteht.

Es bleibt noch zu zeigen übrig, das das körnige antimonsaure Kali, dessen Bereitung Fremy angegeben hat, nicht die von demselben mitgetheilte Zusammensetzung hat, sondern eine dem basischen antimonsauren Kali und Natron analoge. Ich habe nie größere Quantitäten davon bekommen können; jedoch zeigte das erhaltene Salz, die Eigenschaften, welche dadurch es wichtig machen, das es mit Kalisalzen keinen, mit Natronsalzen sosort einen krystallinischen Niederschlag giebt. Die erstere Eigenschaft

rührt unstreitig daher, dass durch Schmelzen des antimonsauren Kalis mit caustischem Kali eine Bildung des sauren Salzes unmöglich gemacht wird, indem gleich so viel Kali zum neutralen Salz hinzugefügt wird, um es in das basische zu verwandeln, in welchem Zustande die Verbindung der Antimonsäure mit den Alkalien nur möglich ist. wiefern aber das körnige antimonsaure Kali die Eigenschaft bekommen hat, mit Natronsalzen sofort einen krystallinischen Niederschlag zu geben, während eine gewöhnliche Auflösung erst einen amorphen bewirkt, kann ich noch nicht angeben; jedenfalls läst dieser Umstand sich durch. das Fehlen des sauren Salzes in der Auflösung des körnigen nicht erklären, denn wenn man antimonsaures Kali noch Ein Mal mit Salpeter verpufft, so erhält man durch Auflösen der ausgewaschenen Masse auch eine Auflösung, welche sofort einen krystallinischen Niederschlag in Natronlösungen bewirkt, mit Kalisalzen jedoch den flockigen hervorbringt.

Ich fand das Salz zusammengesetzt, bei Anwendung von 1,082 Grm., welche bei 100° getrocknet 11,09 Proc. Wasser, beim Glühen 22,22 (nach Berechnung des vom Kali zurückgehaltenen Wassers) verloren; aus:

Kali	18,32	Sauerstoff	3,10	berechnet. 17,99
Antimonsäure	59,56	» ·	14,09	59,54
Wasser	22,22	»	19,75	22,47
-	100,00.			100,00.

Der Sauerstoff der Base verhält sich zu dem der Säure wie 1:4,54; also ist die Zusammensetzung des gelösten antimonsauren Kalis ganz dieselbe, welche das körnige Salz besitzt, KH+12(KSb+7H).

Hr. Fremy giebt seine Zusammensetzung an:

_	gefunden.	berechne
Antimons.	61,0	61,3
Kali	16,6	16,9
Wasser	21,6	21,8
	99,2.	100,0.

wofür die Formel SbK+7H passen würde.

Digitized by Google

Antimonsaure Baryterde.

Wird eine siedendheiße Lösung von antimonsaurem Natron in eine Lösung von Chlorbaryum gegossen, so erhält man sofort einen weißen flockigen Niederschlag, der sich ziemlich langsam absetzt. Vermischt man nur einige Tropfen der ersteren Lösung mit letzterer, so entsteht gar kein Niederschlag, indem die antimonsaure Baryterde in einem Ueberschuß von Chlorbaryum aufgelöst bleibt.

Läst man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage längere Zeit bei einer Temperatur unter Null stehen, so setzen sich an die Wände des Gefäses ganz dünne Nadeln von antimonsaurer Baryterde an, die ½ Zoll lang werden, und bei kleinen Erschütterungen sogleich zu Boden fallen, wo man sie unversehrt wiedersindet und durch Schlämmen von dem amorphen Niederschlage trennen kann. Um eine Analyse davon zu machen, erhielt ich leider eine nicht hinreichende Quantität. Hr. Wackenroder erhielt durch Anwendung von antimonsaurem Kali eine kleine Menge einer sehr seinen Salzrinde, welche aus rundlichen, zusammenhängenden, fischrogenähnlichen Körnern bestand, von denen er nicht mit Sicherheit angeben konnte, ob sie der Kohlensäure der Lust einen Antheil ihrer Entstehung verdanken.

Das amorphe Salz wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die abgelaufene Flüssigkeit keine Chlorwasserstoffsäure mehr enthielt. Im Wasser ist es nicht ganz unauflöslich, denn das Aussüßswasser enthält mit Schwefelwasserstoff geprüft immer Antimonsäure, selbst wenn bei der Fällung Chlorbaryum im Ueberschuß angewendet worden war.

Im Platintiegel erhitzt, zeigt es eine ganz schwache Verglimmung, so dass schon Ausmerksamkeit dazu gehört, sie zu bemerken, und hat dann, wenn es über Schweselsäure getrocknet war, 17,8 bis 18,2 Proc. Wasser verloren. Uebrigens ist zu bemerken, dass es beim Glühen et1) Arch. d. Pharmaz. Bd. 34, S. 275.

was Kohlensäure anzieht, und sich dabei wie die antimonsauren Alkalien verhält.

Ich fand in 2 Analysen, indem die Antimonsäure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde, die Baryterde mit Schwefelsäure gefällt und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Natron als schwefelsaures Natron bestimmt wurde, folgende Zusammensetzung:

]	. 1,727 (Grm.	11.	1,172 G	rm.
		Sauerstoff.			Sauerstoff.
Baryterde	26,10	(2,72)		26,19	(2,73)
Natron	0,46	(0,12)		0,46	(0,12)
Antimonsäure	55,64	(13,16)		55,29	(13,06)
Wasser	17,80	(15,82)		17,80	(15,82)
-	100,00.	,	_	99,74.	

Hier verhält sich die Summe des Sauerstoffs der Basen zu dem der Antimonsäure gerade so, wie im gewöhnlichen antimonsauren Natron.

Bei dem antimonsauren Kali und Natron war es möglich gewesen, den Theil des Alkalis, welcher durch Glühen ausgeschieden worden war, direct zu bestimmen, weil derselbe Kohlensäure angezogen hatte. Bei diesem und den folgenden Salzen finden wir ganz dasselbe Verhältnis zwischen Base und Säure, ohne aber durch einen directen Versuch nachweisen zu können, das ein Theil von der Baryterde, Kalkerde, Strontianerde etc. der entsprechenden antimonsauren Verbindungen durch Glühen ausgeschieden sey. Denn diese Erden und wasserfreien Metalloxyde lösen sich nicht in Wasser auf, einige sogar schwer in Salzsäure, welche aber von der Verbindung selbst etwas auflöst.

Nach dem Vorgange der Verbindungen der Antimonsäure mit den beiden Alkalien haben wir aber keinen Grund mehr, zu zweifeln, dass in den Verbindungen der Antimonsäure mit den Erden und Metalloxyden ebenfalls ein Theil derselben durch Glühen sich ausscheide. Die Verbindungen der Antimonsäure mit den alkalischen Erden verhal-

ten sich insofern beim Glühen wie die antimonsauren Alkalien, als sie auch etwas Kohlensäure anziehen können. Man kann also bei diesen Verbindungen nicht den Wassergehalt derselben unmittelbar durch Glühen finden. Indessen ist der Fehler, der dadurch begangen worden, außerordentlich gering. Bei allen andern antimonsauren Verbindungen, deren Basen beim Glühen das Wasser leicht verlieren, und keine Kohlensäure anziehen können, kann durchs Glühen der Wassergehalt mit noch größerer Genauigkeit gefunden werden.

Es ist aber nicht schwer, Formeln für die Verbindungen der Antimonsäure mit andern Basen zu berechnen, nachdem zuvor das in allen folgenden Verbindungen befindliche Natron dadurch beseitigt ist, dass die Menge Antimonsäure und Wasser gesucht wird, welche nach der Formel NaH+12(NaSb+7H) zu dem Gehalt an Natron gehörte, und die gefundene von der der Antimonsäure und des Wassers abgezogen wird.

Es bleibt dann ein antimonsaures Salz zurück, welches zwar frei von Alkali ist, dessen einzelne Bestandtheile aber noch nach demselben Verhältniss wie vorher verbunden sind. In neutralen antimonsauren Verbindungen würde 🐇 des Sauerstoffs der Säure eben so groß seyn, wie der Sauerstoff der Base, während er in den vorliegenden kleiner ist, also ein Rest bleiben wird, wenn 1 des Sauerstoffs der Säure von dem der Base abgezogen wird. Dieser Rest aber ist der Theil der Base, welcher durch das Glühen ausgeschieden ist, und nicht direct nachgewiesen werden kann. Mit ihm braucht man nur in den Sauerstoff der Base zu dividiren, um im Quotienten für die Formel RH + x(RSb + yH) die Zahl x + 1 zu finden. Es leuchtet aber ein, dass diese durch selbst sehr kleine Fehler der Analyse beträchtlich afficirt werden wird, aus welchem Grunde ich sie für alle antimonsauren Verbindungen berechnete, und aus ihrer Summe die Mitte zog, wodurch ich x=12,4 fand, so dass die vorhergehenden und alle

folgenden Salze nach der Formel $\dot{R}\dot{H} + 12(\dot{R}\dot{S}\dot{b} + y\dot{H})$ zusammengesetzt sind.

Hiernach hat die antimonsaure Baryterde im lufttrocknen Zustande BaH+12(BaSb+6H), welche, wie man sieht, mit den gefundenen Mengen sehr gut übereinstimmt.

	gefunden:	berechnet
Baryterde	27,15	27,03
Antimonsäure	55,27	55,11
Wasser	17,58	17,86
	100,00.	100,00.

Antimonsaure Kalkerde.

Wird eine siedend heiße Lösung von antimonsaurem Natron mit Chlorcalcium vermischt, so erhält man sogleich einen schneeweißen, flockigen Niederschlag von antimonsaurer Kalkerde, welcher der antimonsauren Baryterde sehr ähnlich ist, wegen größerer Leichtigkeit sich aber noch langsamer absetzt. Von Krystallisation bemerkte ich bei sehr langem Stehenlassen der Flüssigkeit keine Spur, wiewohl Hr. Wackenroder ') einen feinen Krystallrahm erhielt, den er für sauren antimonsauren Kalk hielt. Wahrscheinlich ist es jedoch, daß es kohlensaure Kalkerde oder wenigstens eine Mengung mit demselben ist.

Die antimonsaure Kalkerde verliert bei 100° 6,17 Proc., bei 200° 11,4 Proc., bei 300° 14,7 Proc.; beim Glühen unter schwachem Verglimmen 18,6 Proc. Wasser. Die Antimonsäure wurde mit Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung abgeschieden; die Kalkerde mit Oxalsäure gefällt und das Natron als Chlornatrium bestimmt. Das Salz enthielt in 1,21 Grm.

		Sauerstoff.
Kalkerde	12,10	3,4
Natron	0,60	0,1
Antimonsäure	68,01	16,08
Wasser	18,31	16,53
	99,02.	•

¹⁾ Archiv d. Pharmac, Bd. 34, S. 277.

Das Verhältniss der Sauerstoffmengen ist wiederum das gewöhnliche: 1:4,59, weshalb die Formel

$$\dot{C}a\dot{H} + 12(\dot{C}a\ddot{S}b + 5\dot{H})$$

der Zusammensetzung entspricht, wie folgt.

	gefunden:	berechnet:
Kalkerde	12,79	12,42
Antimons.	68,73	68,91
Wasser	18,48	18,67
-	100,00.	100,00.

Antimonsaure Strontianerde.

Die antimonsaure Strontianerde entsteht ebenso, wie die anderen Verbindungen durch doppelte Zersetzung des antimonsauren Natrons mit Chlorstrontium; und es gilt alles bei der antimonsauren Kalkerde Gesagte auch für sie. Von einem krystallisirten Salze erhielt ich keine Spur, wiewohl Hr. Wackenroder fischrogenähnliche Salzkörner fand, welche unter dem Mikroskop als Kugeln erschienen ohne Krystallflächen, jedoch deutlich aus concentrischen Lagen gebildet.

Die antimonsaure Strontianerde giebt bei 100° getrocknet 8,17 Proc. bei 200° 12,42 Proc., bei 300° 14,62 Proc. Wasser ab, beim Glühen mit schwachem Verglimmen 19,80 Proc.

Durch 2 Analysen wurde ihre Zusammensetzung bestimmt, indem die von dem Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Strontianerde und das Natron enthielt, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, und die von der kohlensauren Strontianerde abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wurde.

	I. 2,2	231 Grm.	II. 2	,299 Grm.
Strontianerde	19,31	(2,98)	19,20	(2,97)
Natron	0,26	(0,06)	0,29	(0,07)
Antimonsäure	59,90	(14,17)	60,11	(14,22)
Wasser	19,80	(17,60)	19,80	(17,60)
	99,27.		99,40.	

Das Verhältniss der Summe des Sauerstoffs der Basen

zu dem der Säure ist in beiden Analysen 1:4,65, weshalb die antimonsaure Strontianerde der Formel entspricht:

$\dot{S}r\dot{H} + 12(\dot{S}r\dot{S}b + 6\dot{H})$

	gefunden:	berechnet
Strontianerde	19,77	20,00
Antimonsäure	60,41	60,42
Wasser	19,82	19,58
	100,00.	100,00.

Antimonsaure Magnesia.

Wird eine bei der Siedhitze gesättigte Lösung von antimonsaurem Natron mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia vermischt, so bleibt anfänglich alles klar, indem antimonsaure Magnesia eben so löslich ist, als das antimonsaure Natron. Beim Erkalten scheiden sich kleine, farblose, glänzende und sehr harte Krystalle von antimonsaurer Magnesia ab. Man kann sie vergrößern, wenn man die Mutterlauge abgießt, und eine neue kochend heiße Mischung hinzufügt. Ein weißes krystallinisches sandiges Pulver von antimonsaurer Magnesia entsteht, wenn man mit einer concentrirten Lösung von antimonsaurem Kali fällt; bildet sich dabei ein geringer amorpher Niederschlag, so verwandelt er sich nicht in das krystallinische Salz, wahrscheinlich besteht dasselbe aus K²Sb³.

Die schönen Krystalle von antimonsaurer Magnesia enthalten Natron, ohne dass ich bisjetzt weiss, wodurch dieser Gehalt an Natron überhaupt entsteht, noch wodurch er bald größer bald kleiner wird. Ob diess letztere bei den anderen Salzen auch stattfindet, habe ich nicht untersucht, da ich bei ihnen nur immer dieselbe Qualität von derselben Bereitung zur Analyse anwendete; jedoch ist es sehr wahrscheinlich.

Hr. G. Rose hat drei von mir dargestellte krystallisirte Verbindungen der Antimonsäure mit der Magnesia, dem Nickel und Kobaltoxyd gemessen und sie sämmtlich isomorph gefunden, sie sind niedrige reguläre sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Bei der Glätte der Flächen ließen sich ungeachtet der Kleinheit der Krystalle die Winkel von 120° und 90° mit großer Genauigkeit bestimmen.

Hr. Wackenroder') hat die antimonsaure Magnesia untersucht, welche durch Fällung mit antimonsaurem Kalientsteht, und ihre Krystallform auf ein schiefes rhombisches Prisma zurückgeführt, dessen stumpfe Seitenkante häufig abgestumpft ist.

Die antimonsaure Magnesia, welche von den drei genannten Salzen am schönsten erhalten war, verliert bei 100° 24,82 Proc., bei 200° 31,29 Proc., bei 300° 33,39 Proc. und endlich beim Glühen 36,55 Proc. Wasser, ohne eine Feuererscheinung zu geben. Statt dessen wird sie schwarz und bildet gepulvert stets ein schwarzgraues Pulver.

Durch Glühen mit Salmiak kann die Antimonsäure bei dieser und den folgenden Verbindungen nicht vollständig ausgetrieben werden.

Zwei Analysen dieser Krystalle, von nicht ein und derselben Bereitung, wurden auf die Weise untersucht, dass das Schwefelantimon durch Filtration von den Basen getrennt und letztere darauf eingetrocknet und mit Quecksilberoxyd geglüht wurden, wodurch die Magnesia unlöslich gemacht, das Chlornatrium aber absiltrirt werden konnte. Die zurückgebliebene Talkerde wurde dann wieder gelöst und als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt.

	I. 2,	,192 Grm.	II. 1	,992 Grm.
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Magnesia	6,79	(2,71)	. 6,87	(2,74)
Natron	0,50	(0,12)	0,20	(0,05)
Antimonsäure	55,88	(13,22)	55,98	(13,24)
Wasser	36,55	(32,48)	36,55	(32,48)
-	99,72.		99,60.	

Das Verhältniss des Sauerstoffs ist hier 1:4,67 und 1:4,73, wonach die Zusammensetzung des Salzes im lusttrocknen Zustande durch die Formel:

$$\dot{M}g\dot{H} + 12(\dot{M}g\ddot{S}b + 12\dot{H})$$

¹⁾ Archiv d. Pharmacie. 34, 279.

ausgedrückt werden kann, welche mit der gesundenen Menge übereinstimmt wie folgt:

	gefunden:	berechnet:
Magnesia	7,00	7,26
Antimons.	56,08	56,43
Wasser	36,92	36,31
	100,00.	100.00.

Bei	100° C.	hat das	Salz die	Zusammensetzung:	$\dot{M}_g \dot{H} + 12 (\dot{M}_g \ddot{S} \dot{b} + 4 \dot{H})$
>>	200° C.	>>	w	»	$\dot{M}_{g}\dot{H} + 12(\dot{M}_{g}\dot{S}b + 2\dot{H})$
10	300° C.	**	20		$\dot{M}_e \dot{H} + 12(\dot{M}_e \ddot{\ddot{S}}_b + \dot{H})$

Antimonsaures Nickeloxyd.

Wird eine siedendheiße Lösung von antimonsaurem Natron mit schwefelsaurem Nickeloxyd versetzt, so fällt sogleich eine hellgrüne flockige Verbindung, welche schwer genug ist, um sich schnell abzusetzen. Nach einigen Tagen schwimmen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, kleine Krystalle, die sich durch ihre dunkler grüne Farbe leicht von dem amorphen Niederschlage unterscheiden lassen, bei längerem Stehen immer größer werden, und zuletzt zu Boden fallen, wo sie sich unter dem amorphen Niederschlage verbergen, und zu gleicher Zeit werden die Wände des Gefäßes mit zahlreichen Krystallen von dieser schönen Verbindung bekleidet.

Ist die Krystallisation nach einigen Monaten beendigt, so trennt man die Krystalle durch Abschlämmen von dem viel leichteren amorphen Salz, spült sie ab, lässt sie im Gefäs ganz trocken werden, und bricht sie dann mit einem weichen Instrument, einer Feder, los. Um 12 Grm. davon zu erhalten, waren 320 Unzen Wasser, ½ Unze antimonsaures Natron und ½ Unze schweselsaures Nickeloxyd nöthig gewesen, ein Verhältnis, in welchem das meiste antimonsaure Nickeloxyd ausgelöst blieb. Die Krystalle sind ziemlich hart und nicht größer als ein Stecknadelknops. Auch wenn gepulvertes amorphes antimonsaures Nickeloxyd mit sehr vielem Wasser gekocht wird, bilden sie sich, aber nicht so schön, sondern mehr in Krusten.

Sie verlieren bei 100° 22,96 Proc., bei 200° 27,91 Proc., bei 300° 31,49 Proc. und beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung 34,9 Proc. Wasser; ihre Farbe ist dann kaffebraun geworden.

Durch 2 Analysen wurde ihre Zusammensetzung bestimmt, indem die Auflösung des Nickeloxyds und Natrons in Salzsäure, nachdem die Antimonsäure als Schwefelantimon davon geschieden war, zur Trockniss eingedampft, und durch Wasserstoffgas das Chlornickel reducirt wurde.

•	I. 1,1	07 Grm.	II. 1, 5	667 Grm.
		Sauerstoff:		Sauerstoff:
Nickeloxyd	12,31	2,63	12,26	2,62
Natron	0,18	0,04	0,20	0,04
Antimonsäure	52,33	12,38	52,64	12,38
Wasser	34,90	31,02	34,90	31,02
· -	99,72.		100,00.	•

Das Verhältnis ist hier 1:4,65 und 1:4,68, also ganz so, wie im antimonsauren Natron und Kali, so dass es nicht mehr wunderbar erscheint, wie ein Salz, so vollkommen krystallisirt, dennoch nicht die neutrale Zusammensetzung zeigt. Das Salz im lusttrocknen Zustande entspricht der Formel (wiewohl, der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden ist):

Ni H+12(Ni Sb+12H)

	gefunden:	berechnet
Nickeloxyd	12,45	12,78
Antimons.	52,46	53,07
Wasser	35,09	34,15
_	100,00.	100,00.

Das amorphe antimonsaure Nickeloxyd enthält weit weniger Krystallwasser, als das krystallisirte, ist bedeutend heller grün gefärbt, und wird durch Wasser nicht zersetzt.

Bei 100° gieht es 8,76 Proc. Wasser ab, beim Glühen

19,38 Proc., wobei die Feuererscheinung nicht minder lebhaft ist, wie bei dem krystallisirten.

Es bestand in 1,598 Grm. aus:

		Sauerstoff.
Nickeloxyd	14,26	(3,03)
Natron	1,00	(0,25)
Antimonsäure	65,01	(15,39)
Wasser	19,38	(17,22).
_	99,65.	

Das Sauerstoffverhältniss ist hier wiederum das gewöhnliche 1:4,69, und es entspricht das Salz im lufttrocknen Zustande der Formel

 $\dot{N}i\dot{H} + 12\dot{N}i\dot{S}\dot{b} + 6\dot{H}$).

Bei 100° hat das Salz die Zusammensetzung:

 $\dot{N}i\dot{H}+12(\dot{N}i\ddot{S}b+3\dot{H}).$

Antimonsaures Kobaltoxyd.

Fällt man schwefelsaures Kobaltoxyd mit einer siedendheißen Lösung von antimonsaurem Natron, so bildet sich sogleich ein flockiger schön rosenroth gefärbter Niederschlag von amorphem antimonsaurem Kobaltoxyd. Das krystallisirte Salz zeigt sich erst nach einigen Tagen, wie das antimonsaure Nickeloxyd.

Das krystallisirte antimonsaure Kobaltoxyd erhält man nicht durch Auflösen des amorphen Salzes.

Es enthält 34,37 Proc. Wasser, welches es unter lebhafter Feuererscheinung, die mit ein wenig Geräusch verbunden ist, verliert, und färbt sich dann schwarz mit einem Stich ins Grüne.

Bei 100° gehen davon 23,55 Proc. Wasser fort, das Salz ist dann tief violett gefärbt; bei 200° 29,08 Proc. und bei 300° 32,00 Proc.

2,951 Grm. gaben

•		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	12,67	2,7
Natron	0,36	0,08
Antimonsäure	52,65	12,44
Wasser	34,37	30,55
-	100,05.	•

Die

Die Summe des Sauerstoffs der Basen verhält sich zu dem der Säure wie 1:4,47 während er 1:4,6 seyn sollte.

Es ist hier in der Bestimmung des Kobaltoxydes ein kleiner Fehler vorgekommen, indem das mit Wasserstoffgas reducirte Chlorkobalt noch etwas Schwefelsäure enthielt, welche das Gewicht des Kobalts um etwas erhöht hat. Gleichwohl entspricht das Salz im lufttrocknen Zustand der Formel:

CoH+12(CoSb+12H)

	gefunden:	berechnet:
Kobaltoxyd	13,03	12,7
Antimonsäure	52,30	53,0
Wasser	34,67	34,3
	100,00.	100,00.

Das amorphe antimonsaure Kobaltoxyd ist hellrosenroth, verliert bei 100° nur 12,76 Proc. Wasser, ohne seine Farbe dabei zu ändern, und beim Glühen 24,45 Proc. Es zeigt die nämliche Feuererscheinung, wie das krystallisirte Salz, wird aber nach dem Glühen nicht schwarz, sondern schmutzig hellgrün.

1,510 Grm. gaben

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	13,37	(2,85)
Natron	0,92	(0,23)
Antimonsäure	60,71	(14,36)
Wasser _	24,45	(21,65)
	99,45.	

wofür die Formel des Salzes im lufttrocknen Zustande berechnet wurde

$$\dot{C}_0 \dot{H} + 12(\dot{C}_0 \ddot{S}\dot{b} + 7\dot{H}).$$

Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung:

Antimonsaures Zinkoxyd.

Wird nach Berzelius eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung von antimonsaurem Kali versetzt, so erhält man einen schweren, weißen, in Wasser nicht ganz unauflöslichen Niederschlag, welcher sich an das Glas in einer Kruste von Krystallkörnern ansetzt, und nach dem Aussüßen und Austrocknen ein der kohlensauren Kalkerde ähnliches Krystallpulver giebt. Gleichwohl erhält man keine Spur von Krystallen, wenn man eine siedendheiße Lösung von antimonsaurem Natron mit schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt, und das Ganze lange stehen läßt, während beim antimonsauren Kobaltoxyd unter beiden Verhältnissen Krystalle erhalten wurden.

Das auf die letzte Art erhaltene Salz ist also vollkommen amorph, verliert bei 100° 9,66 Proc., bei 200° 14,78 Proc., bei 300° 16,30 Proc. und beim Glühen mit starker Feuererscheinung 20,50 Proc. Wasser; durch Auswaschen mit Wasser wird es zersetzt, denn in einem so lange ausgewaschenen antimonsauren Zinkoxyd, dass es keine Schwefelsäure mehr enthielt, fand ich in 1,216 Grm.:

		Sauerstoff:
Zinkoxyd	16,16	(3,18)
Natron	1,38	(0,35)
Antimonsäure	62,32	(14,74)
Wasser	20,50	
	100,36.	

Das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säure ist hier 1:4,17; also ist bedeutend viel Antimonsäure mit ausgewaschen worden.

Auch wenn das frisch bereitete antimonsaure Zinkoxyd auf einem Filtrum gesammelt, und dann nicht ausgewaschen, sondern nur so lange zwischen Löschpapier gepresst wird, bis es trocken ist, so zeigt es ebenfalls nicht das normale Verhältnis des antimonsauren Natrons:

2,669 Grm. gaben

		Sauerstoff:
Zinkoxyd	11,61	(2,29)
Natron	0,70	(0,17)
Antimonsäure	45,48	(10,76)
Schwefelsaures Natron	0,10	• •
Wasser	42,02	
-	100,00.	

D. h. der Sauerstoff der Basen verhält sich zu dem der Säure wie 1:4,37.

Eine Erklärung des merkwürdigen Verhaltens der angegebenen antimonsauren Salze, weshalb das geglühte neutrale antimonsaure Kali beim Kochen mit Wasser in ein basisches und ein saures Salz zerfällt, und weshalb alle auf nassem Wege dargestellten Verbindungen der Antimonsäure einen Ueberschuss an Base besitzen, kann von mir noch nicht gegeben werden, und muß die Aufgabe einer weiteren Untersuchung seyn.

V. Ueber das Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, nach Is. Pierre's Beobachtungen; von M. L. Frankenheim¹).

Unter den Körpern, deren Ausdehnung Pierre untersucht hat, ist auch das Wasser. Aber da sie sich nicht wie die anderer Körper durch eine Gleichung

$$V_{t} = A + Bt + Ct^{2} + Dd^{3},$$

darstellen ließ, so hat er sich begnügt, die Beobachtungen selbst mitzutheilen, nämlich bloß die Temperatur t° , das ihr entsprechende Volumen V_{\cdot} , das Volumen bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt, und die mittlere Ausdehnung von t bis 0° , also V_{\cdot} : t. Wer also die Ausdehnung des Wassers bei einer ihm ge-

Gegenwärtiger Aufsatz wurde mir schon vor einigen Jahren vom Hrn.
 Verfasser übergeben.

P.
29 *

gebenen Temperatur, z. B. 30°, 40° und 50° wissen will, ist genöthigt sie aus den Beobachtungen selbst zu interpoliren.

Zwar fehlt es nicht an Tabellen, die auf älteren Beobachtungen beruhen. Aber diese leiden sämmtlich an Mängeln, die Hallström in seinen bekannten und weit überschätzten Abhandlungen (Pogg. Ann. 1824 Bd. I, S. 129 und 1835 Bd. XXXIV, S. 220), theils hervorgehoben, theils selbst begangen hat, die aber Pierre mehr oder weniger glücklich vermieden hat. Da ich nun bei der Reduction meiner Beobachtungen der Synaphie einer solchen Tabelle bedurfte und dadurch schon an weitläufige Rechnungen der Art gewöhnt war, so habe ich mich nicht gescheut, Pierre's Beobachtungen sämmtlich zu berechnen und will, um Anderen die Mühe zu ersparen, das Resultat hier mittheilen.

Pierre's Beobachtungen gehen von - 13° bis + 98° (Ann. Ch. Ph. 1845. XV.) Seine Temperatur-Angaben gehen auf Hundertel Grade, was wohl nur eine Folge von Correctionen ist: denn selbst auf Zehntel Grade, läst sich nur mit großer Mühe eine schnell vorübergehende Gleichförmigkeit erhalten. Die Röhren seiner Thermometer waren nicht ganz in das Bad getaucht, und was man auch thun möge, die Correction bleibt immer unsicher. Aber seine Beobachtungen sind sorgfältig angestellt und wer mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt war, weiss den geringen Belang der Beobachtungsfehler, der sich bei der Vergleichung der beobachteten mit den aus den Interpolationsformeln berechneten Werthen ergiebt, wohl zu würdigen. Dass Pierre 11 Decimalstellen hat, also 4 bis 5 zu viel, ist in Vergleich mit anderen Physikern, die bei einer 10 bis 100 mal kleinern Genauigkeit 25 haben, als eine lobenswerthe Mässigung anzusehen. Weniger möchte ich entschuldigen, dass Pierre aus den Interpolationsformeln, die er, nicht bei dem Wasser, aber bei anderen von ihm untersuchten Flüssigkeiten berechnet hat, Maxima oder Minima herauszurechnen sucht, die weit außerhalb der Gränzen seiner Beobachtungen liegen würden. Aber auch hierin kann er sich auf viele ältere und jüngere Physiker berufen. Uebrigens hat Pierre seine Formeln, wenn er etwa drei Constanten bedurfte, nach drei beliebig hervorgehobenen Beobachtungen berechnet. Dieses ist zwar bei sorgfältigen Beobachtungen wie die seinigen sind, ohne großen Nachtheil; da jedoch die Mühe bei diesem Verfahren nicht gar viel kleiner ist, als wenn man die Constanten mit Hülfe der kleinsten Quadrate berechnet, so wird das genaue Verfahren doch immer vorzuziehen seyn. Ich habe es daher auch in dem Folgenden immer angewendet.

Pierre hat neun Reihen von Beobachtungen innerhalb verschiedener Temperatur-Intervalle, zum Theil mit verschiedenen Wasserthermometern angestellt. Der Coëfficient der kubischen Ausdehnung des Glases, variirte bei ihm von 0,00002002 bis 0,0000244 auf 1° C. Die gewöhnliche Ausdehnung französischer Gläser unmittelbar bestimmt, ist bei Regnault 25,4 bis 26,1 Milliontel. Dulong fand ähnliche Resultate. Pierre bestimmte die Ausdehnung seiner Thermometer, indem er sie mit Quecksilber füllte und dabei von dem Dulong'schen Coëssicienten für Quecksilber = 3500 auf 1º C. ausging. Bekanntlich ist dieser nicht ganz zuverlässig. Auch ist eine Methode, wobei eine kleine Zahl aus der Differenz zwei größerer, die beide Fehlern unterworfen sind, bestimmt wird, nicht zweckmässig. Auch zeigt sich dieses in den Versuchen. Indessen habe ich nicht umhin gekonnt, den von Pierre angenommenen Coëfficienten für seine Wasser-Thermometer beizubehalten.

Wie es scheint, hat Pierre bei jeder Reihe das Volumen des Wassers bei 0° bestimmt. Wollte man streng der Regel folgen, so müßte man diese Beobachtung ganz wie die übrigen behandeln. Die Methode der kleinsten Quadraten beruhet auf der Voraussetzung, daß die auf gleiche Weise behandelten Beobachtungen dem Irrthume auf gleiche Weise unterworfen seyen. Aber die Beobachtung bei 0° konnte mit einer weit größeren Sorgfalt angestellt werden, so dass die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers bei ihr viel kleiner ist als bei den übrigen Temperaturen. Ich habe sie daher als genau genommen, das erste Glied der Gleichung = 1 und

$$V_t = 1 + At + Bt^2 + Ct^3$$
.

Zu dieser Gleichung konnten die Constanten A, B, C nach zwei Voraussetzungen gesucht werden, entweder unmittelbar, indem die Summe der Fehlerquadraten von V_i als Minimum genommen wurde, oder indem man der Gleichung die Form

$$\frac{V_t-1}{t}=A+Bt+Ct^2$$

gab, und dann auf gewöhnliche Weise rechnete. In dem einen Falle wurde bei allen Beobachtungen, t mochte groß oder klein seyn, eine gleiche Genauigkeit angenommen; in dem zweiten dagegen wurde den Beobachtungen in höherer Temperatur eine im Verhältnis von t geringe Genauigkeit zugeschrieben. Beides ist nicht vollkommen richtig; aber für die Genauigkeit des Resultates ist es fast gleichgültig, welchen von beiden Wegen man einschlägt und da habe ich den zweiten als den für die Rechnung bequemeren gewählt.

Den Werth von $\frac{V_t-1}{t}$ hat schon Pierre für jede Beobachtung berechnet. Er mag T heißen. Er ist die mittlere Ausdehnung von 0° bis t° . Ich werde im Folgenden den beobachteten Werth von T geben. ΔT ist die Größe, welche man von dem beobachteten Werthe von T abziehen muß, um den berechneten zu erlangen.

Ich werde ferner, um Raum zu sparen, stets Milliontel des Volumens geben und die überflüssigen Decimalen entfernen. Auch werde ich die Gleichungen für T weglassen, weil sie aus den S. 459 zusammengestellten Werthen von V, leicht abgeleitet werden können.

1. Neunte Reihe von Pierre.

	Milliontel	Volumen
t ⁰ C.	T .	Δ T .
- 0°,39 0,89 2,36 2,40 2,80 3,83 5,38 7,44 9,59 11,25 13,14	98,6 99,8 98,4 98,6 99,1 104,5 119,4 142,3 165,6 187,5 213,6	+0,7 +3,9 -2,7 -2,5 -3,8 -3,9 +0,2 +4,2 +2,6 +1,2 -2,9

Der durchschnittliche Fehler, ganz einfach berechnet, indem die Fehler ohne Rücksicht auf das Zeichen addirt und durch die Anzahl der Beobachtungen dividirt wurden, ist = 0.0000026.

Correction des Glases = 0.00244 für 100°.

2. Erste Reihe von Pierre. Die erste Beobachtung als zu sehr abweichend weggelassen.

t° C.	Milliontel T.	Volumen Δ T.
+ 0°,80 2,37 3,36 4,00 4,67 5,13 6,63 7,12	- 56,1 42,1 34,6 29,8 24,7 20,7 9,9 5,3	- 0,2 + 0,5 + 0,1 - 0,2 - 0,4 + 0,0 - 0,5 + 0,5

Der durchschnittl. Fehler = 0,0000003, also sehr klein. Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

3. Zweite und sechste Reihe von Pierre, mit demselben Wasser-Thermometer und bei benachbarten Temperaturen angestellt, wurden zusammengefast.

t⁰ C.	Milliontel T.	Volumen Δ T.
+ 3,06	36,8	- 0,1
3,82	31,3	- 0,5
4,83	29,2	- 0,2
5,34	19,6	- 0,5

	Milliontel	Volumen
t° C.	T .	Δ Τ .
+ 6,84 7,42 8,24 8,45 10,07 10,49	7,3 2,5 2,8 4,2 14,3 16,8	+ 0,5 + 1,1 + 0,5 + 0,4 - 1,1 - 1,5
6,73 7,36 8,03 8,67 14,44 14,75 16,01 18,09	- 8,9 3,1 - 0,9 9,2 45,2 47,2 54,6 68,5	- 0,2 + 1,0 + 0,1 + 0,8 + 0,2 + 0,2 - 0,5 + 0,4

Der durchschnittliche Fehler = 0,0000005. So klein er ist, so hätte man ihn wie die regelmäsige Folge der Fehler zeigt, noch beträchtlich vermindern können, wenn jede der beiden Reihen besonders berechnet worden wäre. Man hätte aber dadurch practisch nichts gewonnen.

Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

4. Dritte und fünfte Reihe von Pierre, aus demselben Grunde vereinigt, wie die vorhergehenden.

+ 5,57 7,59 9,39 12,44 12.76	Milliontel Volumen		
<i>t</i> [♥] G.	T.	ΔΤ.	
7,59 9,39	- 18,2 1,8 10,1 31,7 34,2	+ 0,1 + 0,8 - 0,5 + 0,7 + 1,5	
6,16 7,85 9,22 10,25 10,33	14,1 0,4 -+ 9,7 16,0 16,1	- 0,5 + 0,1 + 0,1 - 0,6 - 1,1	

Der durchschnittliche Fehler $\Rightarrow 0,0000006$. Correction des Glases 0,00244 für 100° C.

¹⁾ Durch einen Drucktehler steht im Originale 4,3. Anfangs übersehen, kostete es mich eine vergebliche, mühsame Berechnung der ganzen Reihe.

5. Vierte Reihe von Pierre.

ŧ⁰ C.	Milliontel T.	Volumen Δ T.
6,44 7,09 7,72 8,93 9,55 9,77 9,92 13,07 13,79	- 10,6 5,6 1,3 + 7,8 11,7 13,5 13,3 36,6 41,2	- 0,4 - 0,1 + 0,0 + 0,6 + 0,2 + 0,4 - 0,9 - 0,0 + 0,2

Der durchschnittliche Fehler = 0,0000003. Correction des Glases 0,00225 für 100° C.

6. Siebente Reihe von Pierre.

t° C.	Milliontel T.	Volumen ΔT .
21,24	+ 88,9	+ 1,9
22,98	97,8	_ 1,1
25,54	114,1	+ 2,8
27,97 -	126,9	+ 2,3
31,41	133,8	- 9,4
33,25	143,6	- 9,4
34,20	159,7	+ 1,6
35,34	155,5	— 8,5
35,87	168,7	+ 2,1
35,97	172,9	+ 5,7
37,86	179,0	+ 2,0
39,02	184,8	+ 1,9
39,99	187,3	- 0,5
41,63	198,4	+2,1
41,69	198,8	+ 2,6
43,75	207,3	+ 1,0
43,88	208.4	+ 0,4
46,22	219,7	+ 1,4
46,27	219,5	+ 1,0
46,95	222,7	+ 0,9
51,10	221,0	- 0,3
52,52	247,5	- 0,4
54,15	254,5	— 0,9
57,29	267,3	- 2,0

Der durchschnittliche Fehler = 0,0000026, also weit größer, als sonst. Hätte man die drei Beobachtungen, wo die Fehler — 9,4 und 8,5 waren, weggelassen, so wäre

das Resultat viel günstiger geworden. Dieses schien mir jedoch zu willkührlich zu seyn. Auch scheinen die Beobachtungen dieser Reihe mit geringerer Sorgfalt angestellt zu seyn wie die übrigen.

Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

7. Achte Reihe von Pierre.

t° C.	Milliontel T .	Volumen Δ T.
54,69	+- 261,9	+ 0,4
60,10	286,0	+ 0,3
64,05	303,4	+ 0,6
67,57	317,0	- 0,6
71,54	334,2	+ 0,2
71,70	334,4	- 0,1
76,77	355,1	+ 0,5
76,96	354,5	- 0,9
81,84	361,8	- 0,6
85,12	385,4	- 0,6
89,78	402,7	+ 0,1
97,72	430,1	+ 0,8

Der durchschnittliche Fehler = 0,0000005. Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

Die Hauptursache aller dieser Differenzen liegt nicht in den Fehlern der Ablesung oder in den Maasstäben, sondern in den Temperaturen. Das Wasser im Thermometer hatte die Temperatur des Quecksilbers bald nicht erreicht, bald überschritten. Man kann dieses deutlich sehen, wenn man den Beobachtungsfehler bei steigender Temperatur mit denen bei der abweichenden vergleicht, in jenen wird die Ausdehnung des Wassers gewöhnlich zu klein, bei diesen zu groß befunden. In sehr hoher Temperatur ist vermuthlich die Ausdehnung etwas größer als sie Pierre gefunden hat. So sorgfältig seine Versuche sind, so läßt sich, was den Einfluß der Temperatur beträfe, eine noch höhere Genauigkeit erreichen, wenn man den Thermometern, sowohl mit Wasser als Quecksilber, noch mehr Zeit läßt ihre Temperaturen auszugleichen.

Die Gleichungen selbst sind:

- 1) $V_t=1-0.00009417t+0.000001449t^2-0.0000005985t^3$ 0° bis - 13°; durchschnittlicher Fehler = 0.0000137;
- 2) $V_{t}=1-0.00006284t+0.000008716t^{2}-0.0000001004t^{3}$ 1° bis + 7°; durchschnittlicher Fehler = 0.0000013;
- 3) $V_{t}=1-0,00006120t+0,000008174t^2-0,0000000570t^3$ +3° bis+18°; durchschnittlicher Fehler=0,0000050;
- 4) $V_{t}=1-0.00006756t+0.000009577t^{2}-0.0000001328t^{3}$ 6° bis 13°; durchschnittlicher Fehler = 0.0000062;
- 5) $V_i=1-0.00005601 t+0.000007128 t^2-0.0000000055 t^3$ 6° bis 14°; durchschnittlicher Fehler =0.0000030;
- 6) $V_i = 1 0.00004222t + 0.000006470t^2 0.00000001800t^3$ 21° bis 57°; durchschnittlicher Fehler = 0.0000538;
- 7) $V_t=1-0.00003310t+0.000006223t^2-0.00000001527t^3$ 55° bis 98°; durchschnittlicher Fehler = 0.0000364.

Diese Gleichungen sind also nicht nur bei verschiedenen Temperatur-Intervallen von einander verschieden, was bei Interpolationsformeln nicht anders seyn kann, sondern auch wenn sie sich auf dasselbe Intervall beziehen. Z. B No. 4 und 5. Außer den zufälligen Beobachtungsfehlern, welche man einigermaßen durch die Interpolationsformel beseitigen kann, hat eine jede Reihe noch constante Fehler, die nur durch Anwendung verschiedener Methoden unschädlich gemacht werden können. Daß jedoch der practische Nachtheil nicht so groß ist, als man nach der großen Verschiedenheit der Coëfficienten glauben sollte wird aus der Tabelle hervorgehen.

Aus jeder dieser Gleichungen habe ich nun, so weit sie gehen, das Volumen von Grad zu Grad berechnet. Neben einem jeden dieser Werthe steht die No. der Gleichung, aus welcher er abgeleitet ist. Ich bin dabei niemals um mehrere Grade über die Gränzen der wirklichen Beobachtung hinaus gegangen, und dann geschah es gewöhnlich nur, um ein Beispiel von den Irrthümern zu geben, denen man schon bei geringer Ueberschreitung jener Gränzen unterworfen ist. Angaben, die mehr als 1° C.

von der nächsten beobachteten Temperatur, 0° ausgenommen, entfernt sind, habe ich mit einem Sternchen bezeichnet. Wo mehrere Beobachtungen vorhanden waren, ist nach dem Grade der Wahrscheinlichkeit das Medium berechnet, und zwar so, dass man ohne merklichen Fehler aus dem Bereiche einer Reihe in die einer anderen übergehen konnte.

Tabelle über das Volumen des Wassers von Grad zu Grad C.

ŧ⁰ C.	Volumen.	No.	t° C.	Volumen.	No.
— 15°	1,0037584*	1	— 7°	1,0009355	1
14	32446	· »	6	7465	»
13	27839	>>	5	5819	, c
12	23729	»	4	4382	, »
11	20070	» ·	3	3117	»
10	16851	, w	2	1989	>>
9	14013	 W	1 1	0962	, w
8	11526	v	1 0	0000	ĸ

t⁰ C.	Volumen.	No.	Volumen.	No.	Mittleres Vo- lumen 1).
+1	0,9999458	2	*0,9999469	3	0,9999458
2	9084	»	* 9098) »	9094
3	8872) »	8884	, c	8878
4 5	8817	l »	8824	>>	8820
5	8912) »	8910) »	8993
6 7	9150	>>	9142	3	9148
7	9528))	9524) »	9528
8	1,0000038	»	1,0000040	»	1,0000044
9	* 0673	»	0693	»	0694
10	* 1429	»	1480	»	1482
11		»	2398	»	2392
12) »	3432		3420
13		,	4542	»	4557
14		, n	5880	»	5877
15		- »	7275	»	7275
16		, ,	8784	, n	8784
17		, w	1,0010404	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	1,0010404
18		»	2132	»	2132
19		1	3965		3965
20	*1,0016000	6	* 5880	»	5940

Bei diesen mittleren VVerthen sind die nach No. 4 und 5 berechneten VVerthe schon, so weit als nöthig, berücksichtigt.

No.	Volumen.	No.	Volumen.	t° C.
5	*0,9998975	4	0,9998850	+ 5
) »	9193	»	9108	6
»	9553) »	9508	7
»	1,0000053	»	1,0000045	8
, »	0692	, ,,	0709	9
,	1472		1493	10
l »	2390	»	2389	11
, »	3448	»	3380	12
»	4645	>>	4485	13
, x	5979	»	* 5669	14
»	* 7450	>>	* 6933	15

t° C.	Volumen.	No.	₽° C.	Volumen.	No.
21	1,0017997	6	36	1,0060228	6
22	20108	»	.37	63825	>>
23	22310	>>	38	67526	, »
24	24648	»	39	71292	»
25	27075	»	40	75120	»
26	29588	»	41	79048	>>
27	32211	39	42	83076	5)
28	34944	»	43	87161	>>
29	37758	»	44	91344	>>
30	40710	»	45	95625	>>
31	43741	»	46	99958	>>
32	46848	>>	47	1,0104387	>>
33	50061	20	48	08912	>>
34	53380	»	49	13484))
35	56770	>>	50	18150	»

ℓ° C.	Volumen.	No.	Volumen.	No.	Mittleres Vo- lumen.
51	1.0122910	6	*1,0124720	7	1,0122910
52	27712	l »	* 29584	39	27712
53	32553) »	* 34525	>>	33210
54	37538	• »	39541	>>	38539
55	42560) »	44633	>>	43596
56	47672	, p	40789	>>	48730
57	52817	»	55028	»	53922
58	58050	»	60341	20	59195
59	* 63371	»	65725	»	64040
60	* 68720	20	71180	»	71180

t ⁰ C.	Volumen.	No.	t° C.	Volumen.	No.
61	1,0176705	7	81	1,0300316	7
62	82292	»	82	07090	Ą
63	87954	»	83	13906	>>
64	93677	»	84	20779	>>
65	99465	»	85	27692	>>
66	1,0205326	»	86	34652	>>
67	11244	»	87	41657	30
68	17226	»	88	48709	20
69	23270	»	89	55803	39
70	29376	. »	90	62943	20
71	35542	»	91	70124	22
72	41769	»	92	77347	33
73	48054	»	93	84611	×
74	54399	»	94	91905	39
75	60782	»	95	99247	33
76	1,0267239	>>	96	1,0406627	»
77	73750	»	97	14035	×
78	80316	»	98	21488	19
79	86928	l »	99	* 28967	39
80	93600	29	100	* 36490	»

Die Temperatur des Maximums zu bestimmen sind nur diejenigen Beobachtungen geeignet, die in der Nähe derselben angestellt sind, also am besten die Gleichung No. 2. Diese führt für das Maximum auf:

$$628,4 - 174,32t + 3,009t^2 = 0$$

also $t = 28,97 = 25,11$ oder $3^{\circ},86$

das Volumen bei dem Maximum = 0,9998812.

Dass die Gleichung auch noch ein zweites Maximum oder Minimum bei $54^{\circ},08$ hat, ist etwas ganz unerhebliches. Es bestätigt bloss, was auch sonst nicht bezweiselt werden konnte, dass die Gleichung auf höhere Temperaturen keine Anwendung findet. Die Correction für die Röhre ist in dieser Reihe 0,0020 gesetzt. Sollte diese zu klein angenommen seyn, so ist das Maximum gtöser. Wenn z. B. die wirkliche Ausdehnung des Glases =0,0035 ist, so würde das Maximum nun $=3^{\circ},46$ seyn; bei 0,0025, wie bei den meisten französischen Glasarten $=3^{\circ},66$. Würde die Correction ganz vernachlässigt, so wäre scheinbar $t=4^{\circ},78$.

Aus den übrigen Gleichungen folgen andere Werthe für die Temperaturen des Maximums, die um so mehr ab-

weichen, je weiter das Temperatur-Intervall, aus dem sie hervorgehen, von dem Maximum entfernt ist.

Aus No. 3 [3° - 18°] wurde folgen $t = 4^{\circ},04$ Aus No. 4 [6° - 13°] " $t = 3^{\circ},55$ Aus No. 5 [6° - 14°] " $t = 3^{\circ},95$

No. 6 und No. 7 würden noch unrichtigere Größen geben. Die Beobachtungen unter 0° in No. 1 führen auf 941,7 — 28,98t + 179,55 t²

mit imaginären Wurzeln. Bei der geringen Entfernung des wirklichen Maximums von dem Anfangspunkte der Beobachtung in dieser Reihe, läfst sich diese Abweichung nur durch einen beträchtlichen Fehler in der Formel erklären. Vermuthlich ist der Coëfficient von t^3 viel zu groß. Als Resultat von Pierre's Beobachtungen kann man daher das Maximum bei t=3,86 setzen.

Despretz (Ann. Ch. Ph. 1840 LXXIII. 296 ff.) hat t=4,004 d. h. genau = 4° .

Joule und Playfair (L. Ed. Ph. Mag. 1847 XXX. 4.) fanden durch eine hydrostatische Methode, $t=3^{\circ},945$ C. Ich bin geneigt dieses Verfahren für das genaueste zu der Bestimmung der Temperatur des Maximums zu halten.

Ich hatte, als ich die Berechnung der Beobachtungen von Pierre am Wasser aufnahm, eigentlich einen andern Zweck als den, bloss Interpolationsformeln zu finden. Dieser konnte, wenn man die Mühe nicht scheute, nicht mislingen, hatte aber auch keinen anderen als den practischen Nutzen, zu jeder Temperatur die Ausdehnung leicht fin-Ich hoffte ein weit wichtigeres Resultat den zu können. zu erlangen, nämlich den mathematischen Ausdruck des Naturgesetzes zu finden, das alle Beobachtungen umfaste, und mit der Abänderung einer oder mehrerer Constanten für die Ausdehnug aller Flüssigkeiten seine Gültigkeit haben müsste. Bei dem Wasser ist zwar die Ausdehnung am wenigsten gleichförmig; es hat sogar, unter allen Körpern bis jetzt das einzige Beispiel, die Anomalie sich unterhalb einer gewissen Temperatur durch Erkaltung auszudehnen. Aber

erade diese Anomalie macht es zu dem geeignetsten Prüfungsmittel für die Richtigkeit einer Formel. Meine Bemühungen waren vergebens. Ich ging von verschiedenen theoretischen Rücksichten aus, versuchte mehrere Formeln, aber keine zeigte die gesuchte Uebereinstimmung, auch nicht die, welche ich selbst vor vielen Jahren aufgestellt, und mit minder guten Beobachtungen innerhalb der Beobachtungsfehler ziemlich übereinstimmend gefunden hatte. Man sollte glauben, dass dieser Conslict zwischen der Wärme und der Cohäsion, der sich in dem specifischen Gewichte ausspricht, einen einfachen Ausdruck zulassen müste. Aber dieses ist der Fall nicht. Das Problem ist noch ungelöst.

VI. Ueber die Qualität der bei gleicher Temperatur von verschiedenen Körpern ausgestrahlten VVärme; von HH. F. de la Provostaye und P. Desains.

Seit den Untersuchungen von Mariotte, Laroche und Melloni weiss man, dass Wärmequellen von verschiedener Temperatur Strahlen von verschiedener Qualität oder ungleicher Durchgänglichkeit durch diathermane Körper aussenden. Nach den von uns angestellten Untersuchungen glauben wir hinzusügen zu können, dass die Körper, selbst bei vollkommen identen Temperaturen, sehr heterogene Wärmestrahlen aussenden. Nachdem die Vorderseite eines großen kupfernen Gefässes halb mit Zinnober, halb mit Kienruss überzogen worden, wurde es mit Oel gefüllt, und bis 173° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur war das Verbältnis der directen Strahlen = 0,83, das der durch eine sehr dünne Glasplatte gegangenen = 0,67. Die vom Zinnober ausgesandten Strahlen werden also in größerem Verhältnis absorbirt als die vom Kienrus (Compt. rend. XXXIV. p. 951).

VII. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung.)

II. Ueber das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen.

Bei der Bestimmung des Atomgewichts der einfachen Körper fand Berzelius bei keinem so viele Schwierigkeiten wie bei der Bestimmung des Bors. Zu oft wiederholten Malen suchte er die Sättigungscapacität der Borsäure durch die Analyse von borsauren Salzen festzustellen; er fand aber so widersprechende Resultate, dass er die Untersuchung oft bei Seite setzte, um sie zu einer anderen Zeit wieder vorzunehmen.

Die meisten Versuche hat er nicht bekannt gemacht, da die Resultate derselben gar nicht mit dem bekannten Gesetze übereinstimmten, dass wenn zwei Salze in Auslösungen sich einander zersetzten, die Zersetzungsproducte von derselben Neutralität wie die der angewandten Salze seyn müssen.

In der Zusammenstellung der Versuche, welche Berzelius zur weiteren Entwicklung der chemischen Verhältnisse angestellt hatte 1), finden sich nur einige wenige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Borsäure aus ihrer Sättigungscapacität berechnet. Er untersuchte das Borsäurehydrat, und bestimmte die Sättigungscapacität der Säure nur durch Untersuchung des borsauren Ammoniaks; er fand dadurch einen Gehalt von 74,17 Proc. Sauerstoff in der Säure. Ueber die Resultate der Versuche, welche er über die Zusammensetzung anderer borsaurer Salze anstellte, äußerte er sich folgendermaßen: "Einige Versuche, um borsaure Baryterde und borsaures Bleioxyd zu untersuchen gaben variirende und ungenaue Resultate, be-

Digitized by Google

Afhandlinger i Fysik, Kemi och Mineralogie Bd. 5, S. 441; übersetzt in Schweigger's Journal Bd. 23, S. 160.
 Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

sonders das Baryterdesalz, welches oft durch dasselbe Fällungsmittel nach ungleichen langwierigen Auswaschen, wodurch es theilweise gelöst wurde, von ungleichen Sättigungsgraden erhalten wurde; und im Allgemeinen enthält die gefällte borsaure Baryterde die Säure in einem größeren Verhältnis, als das zur Fällung angewandte borsaure Alkali.«

Dieser Ausspruch von Berzelius steht im Gegensatz zu den Versuchen, welche in dieser Abhandlung mitgetheilt werden sollen. Man muss die Untersuchungen von Berzelius genau studiren, um die Ursachen dieses Widerspruches aufzufinden. In einer Uebersicht, welche Berzelius in den Annals of philos. V. III. 1) über die Atomgewichte der einfachen Körper gegeben hat, hat er bei den Versuchen, welche er über die des Bors angestellt hat, die Untersuchungen über die Zusammensetzung des borsauren Bleioxyds und der borsauren Baryterde etwas genauer beschrieben. Es geht aus ihnen hervor, dass er zu den Fällungen, in denen er mehr Borsäure fand, als in dem angewandten borsauren Alkali enthalten war, borsaures Ammoniak angewandt hatte. Ich werde später im Verlauf dieser Abhandlung auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen.

Berzelius beschäftigte sich nicht früher wieder mit der Bestimmung des Atomgewichts des Bors, und der Sättigungscapacität der Borsäure als im Jahre 1824, bei Gelegenheit der bekannten wichtigen Arbeiten über die Fluorverbindungen ²). Nachdem er das Bor auf eine leichte Weise aus dem Borfluorkalium vermittelst Kaliums dargestellt und den Sauerstoffgehalt der Borsäure annähernd durch Verbrennung des Bors bestimmt hatte, stellte er von Neuem einige Untersuchungen über die Sättigungscapacität der Borsäure an, und benutzte dazu auch die Resultate mehrerer Versuche, die ihm Arfvedson über denselben Gegenstand mitgetheilt hatte. Berzelius un-

¹⁾ Uebersetzt in Schweigger's Journal Bd. 21, S. 307.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 2, S. 113.

tersuchte den Borax und bestimmte dadurch die Sättigungscapacität der Borsäure in allen dem Borax entsprechend zusammengesetzten Salzen; aber die Versuche von Arfvedson gaben eine so große Mannigfaltigkeit in den Verbindungen zu erkennen, dass sie fast verwirrend war. Arfvedson hatte 3 verschiedene Salze mit Ammoniumoxyd dargestellt, von denen er aber zwei nicht wieder erhalten konnte; eben so wenig wie es Berzelius gelingen wollte, das von ihm früher untersuchte Ammoniaksalz wieder zu erzeugen. Berzelius schloss aus allen Versuchen, dass die Borsäure in nicht weniger als in sechs Verhältnissen sich mit den Basen verbinden könne, und hielt endlich die dem Borax entsprechend zusammengesetzten Verbindungen der Borsäure für die neutralen. Er war daher genöthigt, in der Borsäure 6 Atome Sauerstoff anzunehmen. Den Sauerstoffgehalt derselben bestimmte er genau zu 68,77 Proc. der auch noch jetzt allgemein angenommen ist.

Eine so große Anzahl von Sauerstoffatomen verbunden mit nur einem Atom eines einfachen Radicals schien indessen Berzelius später weniger wahrscheinlich, und er nahm deshalb an, dass in der Borsäure 2 Atome Radical mit 6 Atomen Sauerstoff verbunden sind. Bei der Untersuchung aber der Verbindungen des Tellurs fand er, dass bei der Tellursäure ein sehr analoges Verhältniss wie bei der Borsäure stattfände, dass ferner bei den Verbindungen der Tellursäure mit den Alkalien die zweifach- und vierfach-tellursauren Salze alkalisch reagirten, und dass die neutralen Verbindungen sich nur mit besonderen Handgriffen darstellen ließen. Als er darauf eine Auflösung von Borax, welche bekanntlich gegen Lackmuspapier alkalisch reagirt, mit kohlensaurem Natron kochte, konnte er eine deutliche Entwicklung von Kohlensäuregas wahrnehmen und es glückte ihm durchs Erhitzen von gleichen Atomgewichten von Borax und von kohlensaurem Natron ein krystallisirtes Salz darzustellen, in welchem die Säure nur dreimal so viel Sauerstoff enthielt als das Natron 1).

Digitized by Google

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 34, S. 561.

Diesen Sättigungsgrad der Borsäure hielt er von nun an für den neutralen, und nannte das erhaltene Salz neutralen Borax. Er gab an, dass die Auslösung desselben zu neutralen Auslösungen von Erd- und Metalloxydsalzen gesetzt borsaure Salze von demselben Sättigungsgrade erzeugte.

Die merkwürdige Zersetzung der alkalischen kohlensauren Salze durch Borax hat später v. Schafgotsch benutzt, um darauf eine sehr gute Methode zu gründen, die Kohlensäure in demselben quantitativ zu bestimmen 1).

In neuerer Zeit hat Hermann²) es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass in der Borsäure 1 Atom Bor mit 2 Atomen Sauerstoff vereinigt sey, eine Ansicht, welche Berzelius in den letzten Bänden seines Jahresberichts und in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs der Chemie zu widerlegen suchte.

Schon 1815 hatte Leopold Gmelin eine Abhandlung über einige Verbindungen des Bors und der Borsäure bekannt gemacht³). Er untersuchte zuerst die borsaure Baryterde, welche er durch Fällung eines auslöslichen Barytsalzes vermittelst einer Auslösung von Borax erhalten hatte. Bei der Bestimmung der Borsäure im Borax legte er das durch die Zusammensetzung der borsauren Baryterde berechnete Atomgewicht der Borsäure zum Grunde. Wir werden später sehen, das die durch Borax gefällte borsaure Baryterde weniger Borsäure enthält, als sie der Berechnung nach enthalten sollte. Gmelin musste daher weniger Borsäure im Borax durch jene Berechnung erhalten, als wirklich darin enthalten ist.

Gmelin machte bei seinen Untersuchungen darauf aufmerksam, dass sich bei der Behandlung von schwefelsaurer Magnesia mit Borax eine merkürdige Verbindung bilden kann, welche außer borsaurer Magnesia auch noch Natron und Schwefelsäure enthalten könne. Wöhler*), der später

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 57, S. 263.

²⁾ Journ. für pract. Chemie Bd. 35, S. 236.

³⁾ Schweigger's Journal Bd. 15, S. 245.

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. 28, S. 525.

diesen Gegenstand genauer untersuchte, erzeugte durch schweselsaure Magnesia und Borax ein Doppelsalz aus borsaurem Natron und borsaurer Magnesia, dessen Zusammensetzung Rammelsberg¹) später bestimmte. Beide erhielten aber dabei noch neutrale borsaure Magnesia, und stellten saure Verbindungen von Borsäure mit Magnesia dar, indem sie kohlensaure Magnesia oder Magnesiahydrat mit überschüssiger Borsäure behandelten.

Im Jahre 1830 erschien von Tünnermann²) eine große Arbeit über die Zusammensetzung der borsauren Verbindungen, in welcher er zu zeigen suchte, daß bei der Zersetzung der borsauren Salze durch die Auslösungen anderer Salze Zersetzungsproducte entstehen, die der Zusammensetzung der angewandten Salze nicht entsprechen. Bei den Untersuchungen ist indessen nicht die gehörige Genauigkeit beobachtet worden, und sie sind nicht mit der gehörigen Umsicht angestellt.

Einige Jahre darauf, im Jahre 1834 erschien eine ausführliche Abhandlung von Barentin über die borsauren Salze³), in welcher die wichtigsten borsauren Verbindungen nach besseren Methoden der Untersuchung unterworfen worden waren, als diess von Tünnermann geschehen war.

In den darauf folgenden Jahren haben sich nur wenige Chemiker mit der Untersuchung der borsauren Salze beschäftigt. Boley stellte 1848 durch Behandlung von Borax mit einer Auflösung von Chlorammonium das vierfach-borsaure Natron dar 4). Herapath untersuchte 1849 die Verbindungen der Borsäure mit dem Bleioxyd 5), deren Resultate später mit den in dieser Abhandlung beschriebenen werden verglichen werden, was auch bei den Ver-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 49, S. 451.

²⁾ Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie Bd. 2, S. 1.

³⁾ De boratibus, dissertatatio chemica. Berlin 1834.

⁴⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 68, S. 122.

⁵⁾ Journ. für practische Chemie Bd. 47, S. 225.

suchen von Laurent der Fall seyn soll, welche derselbe 1850 über die borsauren Salze anstellte 1).

Im Jahre 1830 fand ich bei qualitativen Untersuchungen, die ich für die Ausarbeitung meines Handbuches der analytischen Chemie, angestellt hatte, dass eine verdünnte Auflösung von Borax gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd sich ganz anders verhalte als eine concentrirte?). Aus letzterer wurde weißes borsaures Silberoxyd erhalten, das in vielem Wasser vollkommen auflöslich ist, während durch eine verdünnte Boraxlösung reines Silberoxyd von gelbbrauner Farbe niedergeschlagen wird, das durch vieles Wasser nicht gelöst wird. Ich bemerkte hierbei, dass in einer verdünnten Auflösung von Borax die Wirkung der Borsäure, wenigstens gegen eine Silberoxydlösung, so gänzlich verschwinde, dass sie nur wie reines Alkali gegen dieselbe wirkt. - In neuester Zeit ist auch Schweitzer³) durch ähnliche Versuche zu demselben Schluss gelangt.

Das sonderbare Verhalten des Borax gegen eine Silberoxydauslösung hat fortwährend meine Ausmerksamkeit auf
sich gezogen. Es wurde mir dadurch klar, das bei den
Auslösungen der Salze das Wasser keine so indissernte
Rolle spiele, wie man bisher anzunehmen geneigt war,
und das durch eine große Menge desselben selbst solche
Salze zersetzt werden können, die oft zu den beständigsten
gezählt wurden.

Wenn man Borax in Wasser auflöst, so ist in der Auflösung das Natron mit der Borsäure nicht in dem nämlichen Verhältnis verbunden, wie im festen Salze, wenigstens nicht, wenn die Auflösung sehr verdünnt ist. Das Wasser äußert eine größere Verwandtschaft zum Natron als zur Borsäure und verbindet sich mit jenem als Säure, und dieß geschieht um so vollständiger, je größer die chemische Masse des Wassers wirkt.

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 76, S. 257.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 19, S. 153.

³⁾ Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Heft 4, S. 1.

Ganz indessen ist aber auch in einer sehr verdünnten Boraxlösung die Verwandtschaft des Natrons zur Borsäure durch das Wasser nicht aufgehoben. Denn beim Kochen einer sehr verdünnten Boraxlösung verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers keine Borsäure, und die feuerbeständigen Alkalien, aber fast nur diese allein unter allen Basen, köunen die Verflüchtigung der Borsäure mit den Wasserdämpfen vollkommen verhindern 1).

Ich habe schon früher, in der Einleitung zu dieser Arbeit, darauf aufmerksam gemacht, dass nur solche Salze sich unzersetzt im Wasser aufzulösen scheinen, die aus einer starken Säure und einer starken Base bestehen, wie z. B. das neutrale schwefelsaure Kali oder Natron. gleich das Wasser sowohl gegen die Schwefelsäure als auch gegen das Alkali eine nicht unbedeutende Verwandtschaft äußert, so müssen sich in diesem Falle die Verwandtschaften, die des Wassers, als Base betrachtet, zur Schwefelsäure, und die es als Säure zum Alkali äußert, so das Gleichgewicht halten, dass dadurch die zersetzende Wirkung des Wassers ganz gehemmt wird. Ist aber in einem Salze eine starke Base mit einer schwachen Säure verbunden, wie im Borax, so ist die Verwandtschaft des Wassers zur Base weit größer, als die zur Säure, und in einer verdünnten Auflösung von Borax kann daher Natronhyrat neben Borsäure bestehen. Diese ist in diesem Falle eben so wenig im Stande das Wasser aus dem Natronbydrate auszutreiben, wie Kohlensäure aus kohlensaurem Alkali, denn es kann in ziemlich concentrirten Auflösungen des letzteren freie Borsäure selbst nicht durch Erhitzung eine Zersetzung bewirken, und eine Entwicklung von Kohlensäure veranlassen. - Die viel größere Verwandtschaft des Wassers zum Natron als zur Borsäure giebt sich auch schon dadurch zu erkennen, dass wir letztere leicht wasserfrei darstellen können, ersteres aber nicht. Bei höheren Temperaturen freilich änderen sich die Verwandtschaften und schon wegen der schwereren Flüchtigkeit der Borsäure 1) Pogg. Ann. Bd. 80, S. 276.

Digitized by Google

verbindet sich dieselbe bekanntlich beim Schmelzen mit dem Natron, und treibt aus diesem sowohl Wasser als Kohlensäure aus.

Dass Kohlensäure und Borsäure als gleich schwache Säuren in vielen Fällen auftreten, zeigt sich besonders in ihrem Verhalten zu Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle, aus denen durch jene Säure in der Kälte fast kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden kann und beim Erhitzen nicht mehr, als ein Strom von Kohlensäuregas aus der erhitzten Auflösung entwickelt haben würde.

Wenn wir ein lösliches Salz in Wasser auflösen, so ist diese Auflösung daher ähnlich zu betrachten, wie die Auflösung eines im Wasser unlöslichen Salzes in einer Säure. Dass eine Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde in Salpetersäure nicht wie eine Auflösung ohne Zersetzung angesehen werden kann, ist klar; wie viel Base aber die Salpetersäure dem unlöslichen Salze entzieht, und wie viel salpetersaure Kalkerde sich neben auflöslicher saurer phosphorsaurer Kalkerde oder neben freier Phosphorsäure bildet, mag wenigstens schwerer durch Versuche zu bestimmen seyn, als wie viel Wasser nöthig ist, um in einer Auflösung von Borax das Natronhydrat von der Borsäure zu trennen.

Nur in manchen Fällen kann man den Grad der Zersetzung unlöslicher oder auch in Wasser löslicher Salze durch Säuren vermittelst Versuche verfolgen. Es ist bekannt, dass die Meta- und die Pyrophosphorsäure, wenn sie mit der sehr schwachen Base Wasser verbunden und in derselben aufgelöst sind, bald in gewöhnliche Phosphorsäure übergehen, und dann unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln gelbe Niederschläge mit Silberoxydlösungen hervorbringen. Schnell geschieht diese Umwandlung durchs Kochen. Sind hingegen jene Modificationen der Phosphorsäure mit starken Basen verbunden, so können sie in diesen Verbindungen nicht die Metamorphose in gewöhnliche Phosphorsäure erleiden, wenn sie auch auf die verschiedenste Weise mit Wasser behandelt werden. Die Auf-

lösung des pyrophosphorsauren Natrons, auch wenn man sie verdünnt, kann viele Jahre hindurch aufbewahrt werden, ohne sich im Mindesten zu verändern, und eben so wenig erleiden die unlöslichen pyrophosphorsauren Salze eine Zersetzung, wenn man sie mit Wasser behandelt. Löst man die unlöslichen in der Kälte in einer Säure auf, oder fügt man zu der Auflösung der löslichen Salze eine Säure hinzu, so bleibt in ihnen in der Kälte die Pyrophosphorsäure noch unverändert, und man erhält bekanntlich nach Sättigung mit Ammoniak durch Silberoxydlösung noch einen weißen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd. Die angewandte Säure hat also noch keine Trennung der Base von der Pyrophosphorsäure bewirkt. Erhitzt man aber das Ganze, so bewirkt die Säure die Zersetzung; bei erhöhter Temperatur entreisst sie den Basen die Pyrophosphorsäure, welche nun leicht im freien Zustande bei erhöhter Temperatur in gewöhnliche Phosphorsäure übergehen kann. Diese Umwandlung ist um so vollständiger, je stärker die angewandte Säure als Säure, je concentrirter sie ist, und je länger die Erhitzung gedauert hat, das heisst, je vollständiger die Zersetzung der pyrophosphorsauren Salze, und die Isolirung der Pyrophosphorsäure erfolgt ist. Sie glückt daher am vollständigsten, wenn man sich der heißen concentrirten Schweselsäure bedient, durch Salpetersäure und durch Chlorwasserstoffsäure ist es schwer, durch Erhitzen die letzten Spuren der Pyrophosphorsäure in 'Phosphorsäure zu verwandeln, und bei Anwendung von Essigsäure, welche überhaupt nur sehr wenig auflösend auf unlösliche pyrophosphorsaure Salze wirkt, ist die Umwandlung nur höchst unvollständig.

Die Zersetzung des Borax durch eine große Menge von Wasser kann durch Versuche deutlich gemacht werden.

Setzt man zu einem Volumen einer concentrirten Boraxlösung so viel von einer durch Essigsäure gerötheten Lackmustinctur, dass die rothe Farbe derselben größtentheils aber nicht völlig verschwindet, und noch deutlich roth genannt werden kann, so geht dieselbe in ein Blau

über, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird. Durch die größere Verdünnung ist zwar die Farbe bedeutend lichter geworden, aber sie hat den Stich ins Rothe verloren.

Um das Resultat dieses Versuches unzweideutig beurtheilen zu können, kann man ihn auf folgende Weise ausführen. Man fülle ein cylindrisches Glas, z. B. ein sogenanntes Reagensglas mit der concentrirten Boraxlösung, welche auf die angesührte Weise schwach roth gefärbt ist. Man gieße ein gleiches Volumen dieser rothen Lösung in ein Cylinderglas, welches aber von weit größerem Durchmesser seyn muss. Man vergleiche nun den Durchmesser des Reagensglases mit dem des Cylinderglases, und verdünne die Lösung in dem letzteren mit so viel Wasser, als dem Durchmesser dieses Glases entspricht. Verhält sich der Durchmesser beider Gläser z. B. wie 1:4, so gieße man zu einem Volumen der rothen Lösung drei Volumina Wasser. Vergleicht man nun die Farbe der concentrirten Lösung im Reagensglase mit der der verdünnten im Cylinderglase, so überzeugt man sich leicht, dass die beiden Lösungen bei nun gleicher Intensität in der Farbe eine verschiedene Nüance zeigen. Die verdünnte Lösung ist blau, während die concentrirte röthlich erscheint. Der Unterschied in der Farbe ist um so größer je größer der Unterschied im Durchmesser bei beiden Gläsern ist, je mehr man also die Lösung im Cylinderglase mit Wasser verdünnen muss. Auch ist anzurathen den Erfolg erst nach einiger Zeit zu beurtheilen.

Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man statt der Lösung des gewöhnlichen Borax die des neutralen anwendet. Derselbe ist weit auflöslicher als der gewöhnliche Borax, das Resultat ist daher noch auffallender, nur muß man bei diesem Versuch größere Vorsicht anwenden, da durch Hinzufügung der rothen Lackmustinctur zur concentrirten Lösung des neutralen Borax wegen des Einflusses der freien Essigsäure, wenn deren Menge etwas bedeutend ist, sich gewöhnlicher Borax ausscheiden kann.

Ich habe verschiedene Gegenversuche angestellt, um

mich bestimmt zu überzeugen, dass der Uebergang der rothen Farbe zur blauen vermittelst der Verdünnung mit Wasser nur von Zersetzung des Borax durchs Wasser herrührt. Rothe Lackmustinctur allein erleidet nach Verdünnung mit Wasser bei gleicher Intensität der Farbe keine Veränderung in der Nüance derselben. Eben so wenig verändern durch ähnliche Versuche Auflösungen von alkalischen Salzen mit schwachen Säuren, wie z. B. neutrales essigsaures Alkali, nach der Färbung vermittelst rother Lackmustinctur durch Verdünnung mit Wasser ihre Farbe.

Nur die Lösung des krystallisirten kieselsauren Natrons verhält sich, nachdem sie durch rothe Lackmustinctur geröthet, bei der Verdünnung mit Wasser, wie die Lösungen des Borax. Dieser Versuch ist aber mit Vorsicht anzustellen, und man darf die Lösung des Salzes nicht in einem zu concentrirten Zustande mit rother Lackmustinctur versetzen, da sich dadurch leicht Kieselsäure gallertartig abscheidet. Ich werde aber in der Folge, wenn ich von dem Verhalten des Wassers gegen Kieselsäure in kieselsauren Salzen handeln werde, auf diesen Versuch zurückkommen.

Die Borsäure kann die stark basischen Eigenschaften der Alkalien und anderer starker Basen nicht stärker abstumpfen, als die Kohlensäure, und obgleich der Borax mit Recht als ein saures Salz betrachtet werden kann, so zeigt er hinsichtlich seiner Reactionen eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit dem kohlensauren Kali oder Natron. Ich will nur einiger dieser ähnlichen Reactionen hier Erwähnung thun.

Schmelzt man wasserfreien neutralen Borax mit einem gleichen Gewicht von Schwefel zusammen, so erhält man ein förmliches Hepar sulphuris, wie durchs Schmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Alkali. Die gelb gefärbte Auflösung läst durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefel von weißer Farbe fallen, und die von diesem getrennte Flüssigkeit giebt mit Chlorbaryum eine Fällung von schwe-

felsaurer Baryterde. — Wird gewöhnlicher Borax im wasserfreien Zustande mit Schwefel zusammengeschmolzen, so ist die Bildung von Hepar nur sehr beschränkt; die Auflösung ist nur sehr schwach gelb gefärbt, durch Chlorwasserstoffsäure wird aus ihr nur wenig Schwefel, aber viel Borsäure gefällt, und sie enthält nur eine geringe Menge von Schwefelsäure.

Kocht man eine Auflösung von neutralem Borax, welcher frei von kohlensaurem Natron ist, mit Schwefel, so wird ein großer Theil von demselben aufgelöst, und man erhält eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, wie durch längeres Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Natron mit Schwefel. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird aus ihr Schwefel von weißer Farbe gefällt, aber die davon getrennte Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. -Auch durch längeres Kochen einer Auflösung von gewöhnlichem Borax mit Schwefel wird von letzterem aufgelöst, jedoch lange nicht so viel wie vom neutralen Borax; die Auflösung ist schwächer gelb gefärbt, sie lässt durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefel fallen, und enthält keine Schwefelsäure. Jedenfalls erhält man aber durch gewöhnlichen Borax deutlicher ein Hepar auf nassem Wege durchs Kochen seiner Lösung mit Schwefel als durchs Schmelzen.

Aus Auflösungen ammoniakalischer Salze entwickelt kohlensaures Alkali Ammoniak. Dasselbe thut nicht nur der neutrale, sondern auch der gewöhnliche Borax, und es kann sich im letzteren Falle das von Boley dargestellte vierfach-borsaure Natron bilden. Bei diesen verschiedenen Zersetzungen findet nur der Unterschied statt, dass bei Anwendung der kohlensauren Alkalien die Kohlensäure, da sie leicht Gasgestalt annimmt, aus der Auflösung größtentheils entweichen kann, die Borsäure aber aufgelöst bleibt. Aber die Borsäure hat wie die Kohlensäure nur eine schwache Verwandtschaft zum Ammoniak, und Wasser kann aus dem borsauren Ammoniak schon Ammoniak verjagen.

Wenn eine Auslösung von kohlensaurem Kali oder Natron zu einer Quecksilberchloridauslösung gesetzt wird, so entsteht bekanntlich ein rothbrauner Niederschlag, der durch ein Uebermaass des Fällungsmittels seine Farbe nicht verändert, und aus Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid verbunden, besteht.

Ganz dasselbe Verhalten gegen eine Quecksilberchloridauflösung zeigen die Auflösungen sowohl des neutralen als auch des gewöhnlichen Borax. Der entstandene rothbraune Niederschlag besteht ebenfalls aus Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid und enthält keine Borsäure.

Vermischt man eine Auflösung von Quecksilberchloridauflösung mit Chlorammonium und fügt dann kohlensaures Alkali hinzu, so entsteht bekanntlich ein weißer Niederschlag, der sogenannte Mercurius praecipitatus albus, der eine ähnliche Zusammensetzung wie die Fällung hat, welche unmittelbar in einer Quecksilberchloridauflösung durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak hervorgebracht wird.

Neutraler und gewöhnlicher Borax verhalten sich aber gegen die mit Chlorammonium versetzte Quecksilberchloridauflösung vollkommen eben so, wie kohlensaures Alkali, und geben einen ganz ähnlichen weißen Niederschlag.

Die Aehnlichkeit zwischen den kohlensauren und den borsauren Alkalien zeigt sich besonders noch in dem Verhalten derselben gegen gewisse Schwefelmetalle, welches schon aus dem Verhalten der borsauren Alkalien gegen Schwefel geschlossen werden kann. Es ist bekannt, daß die Auflösungen der Hydrate der Alkalien diejenigen metallischen Schwefelverbindungen auflösen können, welche Berzelius Sulfide genannt hat. Das Metall des Sulfids oxydirt sich dabei auf Kosten eines Theils des Alkalis zu Säure, welche sich mit dem andern Theile des Alkalis zu einem alkalischen Sauerstoffsalze verbindet, während das reducirte alkalische Metall sich mit dem Schwefel des zersetzten Sulfids und dieses erzeugte alkalische Schwefel-

metall mit dem unzersetzten Sulfide zu einem im Wasser löslichen Schwefelsalze vereinigt.

Ein ähnliches Verhalten wie die Auflösungen der Hydrate der Alkalien äußern gegen die Sulfide auch die Carbonate der Alkalien, nur in einem mindern Grade als jene. Sie lösen z. B. mit Leichtigkeit die Schwefelverbindungen des Arseniks wie die Hydrate der Alkalien auf, und aus diesen Lösungen, so wie aus denen, welche durch die Hydrate der Alkalien bewirkt sind, werden dieselben durch Lebersättigung vermittelst einer Säure gefällt.

Aber ganz ähnlich wie kohlensaures Alkali verhält sich neutraler und gewöhnlicher Borax gegen Schwefelarsenik. Die Auflösungen beider lösen sowohl das Arseniksulfid (AsS³) als auch das arsenichte Sulfid (Auripigment, AsS³) auf, und zwar vollständig doch erst durchs Erhitzen, während die Lösungen der alkalischen Carbonate diese Auflösung schon in der Kälte bewirken können. Aber die Auflösung bleibt auch nach dem Erkalten klar, und setzt kein Schwefelarsenik ab, das aus der Lösung erst durch Zusatz einer Säure gefällt werden kann, welche das alkalische Schwefelmetall, das in diesen Fällen eben so gut entstanden seyn muß, wie durch die Carbonate und Hydrate der Alkalien, zersetzt. Selbst ein lange anhaltender Strom von Kohlensäuregas kann die Fällung des Schwefelarseniks aus der Lösung desselben in Borax bewirken.

Das Verhalten des neutralen und des gewöhnlichen Borax gegen Schwefelantimon ist noch interessanter als das gegen Schwefelarsenik. Es ist bekannt, dass eine Lösung von kohlensaurem Alkali das antimonichte Sulfid, SbS³, durch längeres Kochen aufzulösen vermag, dass aber der allergrößte Theil des aufgelösten Sulfids durchs Erkalten als Kermes minerale sich wieder ausscheidet. Wird die vom ausgeschiedenen Sulfid getrennte Flüssigkeit durch eine Säure zersetzt, so fällt die geringe Menge des Sulfids nieder, welche in dem gebildeten alkalischen Schwefelmetall in der Kälte aufgelöst erhalten wurde, aber das entstandene Antimonoxyd kann durch den Schwefelwasser-

stoff des zersetzten alkalischen Schwefelmetalls nicht vollständig in Schwefelantimon verwandelt werden, und hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser erzeugt daher noch in dieser Flüssigkeit einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon.

Aehnlich verhält sich eine Auflösung von Borax gegen das Schwefelantimon SbS³. Letzteres wird durchs Kochen in geringerer Menge als vom kohlensauren Alkali aufgelöst, und durchs Erkalten scheidet sich das aufgelöste Schwefelantimon fast vollständig aus, so das die nach 24 Stunden filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt, nur Spuren von Schwefelantimon fallen läst. Antimonoxyd ist aber noch in der sauren Flüssigkeit enthalten, und Schwefelwasserstoffwasser erzeugt daher in ihr einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon. Durchs Kochen einer Boraxlösung mit dem antimonichten Sulfid SbS³ erzeugt sich also Schwefelnatrium, welches aber durchs Erkalten durch die Borsäure des Borax wiederum allmälig zersetzt wird, indem sich dann wieder Borax bildet und Schwefelantimon sich ausscheidet.

Wird das Antimonsulfid SbS⁵ mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, so löst es sich völlig auf; es scheidet sich aber schwerlösliches antimonsaures Natron aus. Nach dem Erkalten entsteht ein rother Niederschlag aber kein sehr bedeutender von sich ausscheidendem Schwefelantimon.

Kocht man hingegen das Antimonsulfid SbS⁵ mit einer Auflösung von neutralem Borax, so löst er sich darin auf; es scheidet sich nur antimonsaures Natron aus, aber durchs Erkalten kein rothes Schwefelantimon.

Wendet man statt des neutralen die Lösung des gewöhnlichen Borax an, so löst auch diese, doch erst nach längerem Kochen das Antimonsulfid auf. Die heiß filtrirte Lösung setzt aber durchs Erkalten rothes Schwefelantimon ab, und es finden immer neue Ausscheidungen desselben statt, wenn das Ausgeschiedene von Zeit zu Zeit abfiltrirt worden ist. Selbst nach 72 Stunden trübte sich die filtrirte Lösung von selbst noch; später aber bleibt sie klar, und wurde kaum röthlich von sich ausscheidendem Schwefelantimon, wenn sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, gab aber dann einen, jedoch nicht bedeutenden, rothen Niederschlag vermittelst Schwefelwasserstoffwasser.

Von anderen Salzen ähneln hinsichtlich des Verhaltens zu den Sulfiden des Arseniks und des Antimons den kohlensauren Alkalien, außer den borsauren nur noch die Lösungen der kieselsauren Alkalien. — Wird eine Auflösung von essigsaurem Natron mit Arseniksulfid lange gekocht, so löst sich nur eine höchst unbedeutende Spur davon auf; und kann aus der Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt werden. Aber dieß erfolgt unstreitig wohl nur, weil bei dem langen Kochen durch das Wasser eine höchst geringe Menge der flüchtigen Essigsäure ausgetrieben worden ist.

Die Aehnlichkeit der Borsäure und Kohlensäure namentlich auch hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser geht nun besonders aus dem Verhalten hervor, welches die borsauren Alkalien sowohl der sogenannte neutrale Borax als auch der gewöhnliche Borax in ihren Auflösungen gegen die Auflösungen der Salze anderer Metalloxyde zeigen. Es wird durch Wasser auf eine ähnliche Weise Borsäure ausgetrieben, wie Kohlensäure bei Anwendung der kohlensauren Alkalien, und im Allgemeinen kann durch das Wasser um so mehr Borsäure ausgeschieden werden, je mehr das Wasser als chemische Masse wirken kann, das heifst je größere Quantitäten von ihm angewandt werden, und die Menge der ausgeschiedenen Borsäure wird noch viel bedeutender, wenn bei den Fällungen eine erhöhte Temperatur angewandt wird, also ähnlich den Erscheinungen, welche bei der Zersetzung der Salze der meisten Metalloxyde durch kohlensaure Alkalien stattfinden. Der Einfluss des Wassers kann sogar bei der Zersetzung der borsauren Salze in vielen Fällen noch weit deutlicher wahrgenommen werden, als bei der Zersetzung der kohlensauren Salze.

Die meisten oder wohl fast alle borsauren Salze, welche

· un-

untersucht worden sind, sind durch Fällung des gewöhnlichen Borax hervorgebracht worden. Will man aber die Zusamensetzung der borsauren Verbindungen mit denen der kohlensauren vergleichen, so muß man nicht die durch neutrale kohlensaure Alkalien erzeugten Niederschläge mit denen zusammenstellen, welche durch Borax erzeugt sind, der ein saures Salz ist, und den doppelt-kohlensauren Alkalien entspricht. Vergleicht man aber das Verhalten der Auflösung des neutralen Borax mit dem der Auflösungen neutraler kohlensaurer Alkalien, namentlich zu den neutralen Salzen mancher starker Basen, so wird man oft eine überraschende Aehnlichkeit nicht verkennen können.

Aufmerksam gemacht durch das sonderbare Verhalten der Boraxlösung gegen salpetersaures Silberoxyd habe ich mich zu verschiedenen Zeiten mit der Untersuchung der borsauren Salze beschäftigt, aber diesen Gegenstand früher immer wieder bei Seite gesetzt, da ich die vielen anomalen Erscheinungen, die sich mir bei diesen Untersuchungen zeigten, nicht zu enträthseln vermochte. Erst nach der Entdeckung des neutralen Borax fand ich eine Uebereinstimmung in dem Verhalten desselben mit dem der neutralen kohlensauren Alkalien, und nach dieser Zeit erst war es mir möglich die Anomalien, die bei der Zersetzung der Metalloxydsalze durch borsaure Alkalien sich zeigen, auf eine ähnliche Weise wie die, welche durch kohlensaure Alkalien entstehen, zu erklären.

Von den Resultaten dieser Untersuchungen werde ich vorzüglich nur die mittheilen, welche in neuerer Zeit Hr. Weber ausgeführt hat. — Die Analysen waren bedeutend schwieriger, als die der kohlensauren Verbindungen, besonders wenn neben der Borsäure auch noch Alkali bestimmt werden mußte.

(Fortsetzung folgt.)

VIII. Ueber die Bildung der Steinkohle.

(Aus einem Vortrage des Hrn. Prof. Göppert in der Sitzung der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur, am 21. Jan. d. J.)

Die Untersuchungen des Vortragenden bestätigen den vorherrschend pflanzlichen Ursprung der Kohle, indem nur an wenigen Stellen Süfswasser- und Meeresmollusken in derselben aufgefunden worden sind. Es sind vorzugsweise die Stämme der Stigmarien, Sigillarien, Lepidodendreen und Calamiten, welche die Masse der Steinkohlenflötze bilden und deren mehr oder minder vollständig erhaltene Rinde meist mit blossen Augen schon an den charakteristischen Blattnarben erkennbar ist. Wenn die zersetzten Stämme jener Pflanzen noch thonige Ausfüllungsmassen enthielten, so entstanden daraus die unreinen Kohlen, die Schieferschnüre und Brandschiefer. Die eigenthümlichen pyramidalen oder kreisförmigen Absonderungen der Kohle, welche in ihrer Form an den krystallinischen Schwefelspiessglanz oder Zinnober erinnern, so wie die unregelmässig concentrischen Kreise der Augenkohle sind durchaus nicht von organischem Ursprung. Dagegen zeigt der sogenannte faserige Anthracit oder die mineralische Holzkohle, welche in Schichten von 1 bis 1 Zoll jede wahre Steinkohle älterer Formation begleitet und in dieser Art des Vorkommens eins der wichtigsten Unterscheidungszeichen derselben ist, unter dem Mikroskop die wohlerhaltene Structur der Araucarien, und erscheint nicht selten in mächtigen Stämmen, welche dem Araucarites carbonarius angéhören. Außerdem kommen noch Calamiten, sehr selten dagegen die übrigen Stämme in dem Zustande der Faserkohle vor, die stets von Schwefelkies begleitet, übrigens leicht verbrennlich und durchaus nicht von anthracitischer Beschaffenheit ist.

Es stellt sich gegenwärtig heraus, dass man mit Unrecht den Farrn einen so bedeutenden Antheil an der Steinkohlenbildung zuschreibt, da die Baumfarrn im Gegentheil hier bisher nur in sehr wenigen Exemplaren aufgefunden wurden; denn die Psarelithen gehören größtentheils dem über der Kohle liegenden rothen Sandstein an. Die Hauptmasse bilden ganz unzweifelhaft die Sigillarien mit den Stigmarien, dann folgen die Araucarien und Calamiten, dann erst die Lepidendreen, die Farrn und die übrigen Pflanzenfamilien der Steinkohlen.

Diese Pslanzen wurden überschwemmt und zersetzten sich alsdann in ihrem Innern, so dass nur die Rinde sich mehr oder minder vollständig erhielt; diese wurde unter Einwirkung von Druck auf nassem Wege in Kohle verwandelt, während das innere Gewebe der Stämme ebenfalls zur Bildung der Flötze beitrug, wie gegenwärtig analytisch und synthetisch nachgewiesen ist. Die Erhaltung der Rinde erklärt sich aus der Thatsache, dass auch bei noch jetzt lebenden Stämmen das Gewebe derselben am längsten der Fäulniss widersteht, wie unter anderen Versuche an Arum arborescens bewiesen, welches seit dem Jahre 1843 macerirt, bis 1849 seine Rinde vollständig behielt, während die Gefässbündel des Innern sich ganz aufgelöst hatten; in diesem Zustande fossilisirt, würde die Rinde die Form des Stammes vollständig wiedergeben. Gegenwärtig ist die Rinde in einzelne Stücke zerfallen und würde in fossilem Zustande nur wenig oder gar keine Charaktere der Mutterbflanze an sich tragen. So erklärt sich aus dem verschiedenen Fäulnisgrade der Pflanzenstämme vor ihrer Umwandlung in Kohle die sehr verschiedene Erhaltung derselben in Flötzen. Nur einzelne Gruben bieten Kohlen, von denen jedes Stück als ein Herbarium der Vorwelt zu betrachten ist; diess gilt von mehreren in dem Saarbrücker und Westphälischen Revier, und in Oberschlesien namentlich in dem ganzen Nikolaier Revier, während beispielsweise in der Kohle des Waldenburger Reviers sich die Pflanzen, aus denen sie enstanden ist, in diesem Grade weit seltener nachweisen lässt.

Von dem größten Einflusse bei der Fäulniss der Stämme 31 *

Digitized by Google

war neben der Zeit und der Temperatur noch die Höhe der Wasserschicht, in sofern durch dieselbe der Luftzutritt mehr oder minder verhindert wurde, wie unmittelbare Macerationsversuche, die unter andern auch an Moosen angestellt wurden, anschaulich machen. Aehnliche Versuche an Flechten ergaben, dass diese Pslanzen unter einer Wasserschicht von 6 bis 8 Zoll allerdings sich rasch zersetzen, dass dieselben dagegen unter einer Schicht von 12 bis 36 Zoll sich seit dem November 1850 bis jetzt ziemlich gut erhalten haben, so dass es schwer erklärlich ist, wenn wirklich Flechten in der Flora der Steinkohlenformation existirten. warum dieselben sich nicht in fossilem Zustande nachweisen Für die Steinflechten ist die Ursache dieser Erscheinung wahrscheinlich in der starken Zertrümmerung und Zersetzung der Felsen zu suchen, auf denen dieselben vegetirten.

Dass endlich die Pflanzen, welche gegenwärtig die Steinkohlenlager bilden, an derselben Stelle, wo sie wuchsen, sich in die Kohle umgewandelt haben, läst sich nach den neuesten Untersuchungen mit der größten Wahrscheinlichkeit behaupten.

Zur Erläuterung wurden die charakterischen, in der Steinkohle enthaltenen Pflanzenformen aus der Sammlung des Vortragenden vorgelegt.

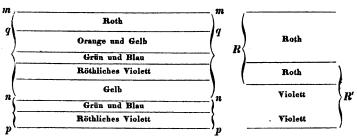
IX. Beobachtung eines ungewöhnlichen Regenbogens; aus einem Briefe des Hrn. Dr. Beer.

Trier, 4. April 1852.

— Ich ergreife diese Gelegenheit, um Ihnen noch von einem interessanten meteorologisch - optischen Phänomen Mittheilung zu machen, das sich mir auf meiner Reise von Bonn hierher am 30. März zu Coblenz darbot. Als ich nämlich dort zur Zeit des Sonnen-Unterganges längs dem Rheine einherging, wurde ich, während sich ein leichter Gewitter-Regen ergoß, einen Regenbogen gewahr, dessen farbige Zusammensetzung von der normalen theilweise abwich. Der Bogen hatte die Gestalt eines Halbkreises und war von dem größeren Nebenbogen begleitet. Seine beiden auf der Erde stehenden Enden zeigten die gewöhnliche Färbung, nur trat, wahrscheinlich weil das Sonnenlicht stark gelb gefärbt war, das Violett fast ganz zu-



rück. In dem höheren Theile von a bis b aber zeigte sich die hier angegebene eigenthümliche Farbenordnung.



Von mm bis nn folgten sich die gewöhnlichen Farben, nur dass der unterste Bogen, welcher violett seyn sollte, röthlich erschien. Von nn aber bis pp waren außergewöhnliche Farben, welche in Ordnung und Breite merklich übereinstimmten mit der zwischen qq und nn gelegenen Zone. Hiernach verhielt sich die Sache so, als ob sich zwei Regenbogen R und R' vorgefunden, die sich theilweise deckten. Das Roth des Bogens R' störte in seinem schwächeren äußeren Theile die Farben von R nicht und verlieh nur in seinem stärkeren Theile dem Violett des letzteren eine röthliche Färbung. Und das schwache Violett des Bogens R störte die Farben von R' nicht merklich. Ich kam sogleich auf die Vermuthung, dass die unteren außergewöhnlichen Farben dem Regenbogen zuzuschreiben seyen, welcher der Interferenz seine Entstehung verdankt. Da ich jedoch die Theorie des letzteren nicht kenne, und auch hier keine Gelegenheit zum Nachschlagen habe, so konnte ich mir hierüber keine Gewissheit verschaffen, und muss somit Ihnen die Deutung des beschriebenen Phänomenes überlassen. Soviel ich mich erinnere, soll der Interserenz-Bogen nur bei kleinen und nahezu gleich großen Regentropsen zum Entstehen kommen. Bei dem (von Donner begleiteten) Gewitter-Regen, dessen ich erwähnte, mögen wohl die Regentropsen nahe gleich groß gewesen seyn, jedenfalls aber waren sie nicht klein.

X. Blitzschläge an der Leitung des elektro-magnetischen Telegraphen der Bonn-Kölner Eisenbahn; von Nöggerath.

Die heftigen Gewitter, welche gegen Ende Mai's und in den ersten acht Tagen des Monats Juni sich in der Gegend von Bonn entluden und mehrfaches Einschlagen des Blitzes zur Folge hatten, wobei einige Tödtungen von Menschen und Vieh vorgekommen sind, brachten auch einige Zerstörungen an der Leitung des elektro-magnetischen Telegraphen der Bonn-Kölner Eisenbahn hervor, welche in ihren Eigenthümlichkeiten denkwürdig genug erscheinen, um hier näher beschrieben zu werden.

An den beiden Tagen, am 27. Mai Nachmittags zwischen 3 und 3½ Uhr, und am 8. Juni Nachmittags 3¾ Uhr fanden diese Ereignisse statt. Sie waren in ihren Folgen einander ähnlich, aber kräftiger am 8. Juni, als am 27. Mai. Am ersteren Tage hat der Blitz sich am Telegraphendrahte unfern des Bonner Bahnhofs, zwischen der Endenicher Strasse und der sogenannten Heerstrasse, welche die Eisenbahn einschneidet, entladen. Auf dieser Strecke waren nämlich siebzehn Telegraphen-Stangen, die eine von der anderen ungefähr 80 Fuss entsernt, mehr oder weniger be-

schädigt worden. Die Beschädigungen bestanden darin, dass von diesen siebzehn Stangen an ihrem Umfange, fast in langgezogenen Spiralwindungen, 1 bis 2 Zoll dicke, einen halben bis 2 Fuss lange Splitter Holz herausgerissen und theils umher geworfen waren, theils noch an den Pfählen sassen. Diese Zerstörung ist nicht so tiefgreifend, dass die Stangen unbrauchbar sind; auch haben die Leitungsdrähte und die gläsernen Isolir-Hütchen durchaus keine Beschädigungen erlitten. Die telegraphischen Blitzableiter in den Stationshäusern, aus zwei Platten von Schmiede-Eisen bestehend, zwischen welchen, nach dem Steinheil'schen Principe, die atmosphärische Elektricität in Funken überspringen und sich entladen kann, hatten auch ihre gehörigen Dienste geleistet, aber eine kleine, merkwürdige Alteration erlitten. Diese Platten sind nämlich durch kleine mit Siegellack-Firniss angestrichene Papier-Scheibchen von einander gehalten, und wo an den Platten der elektrische Funke übergesprungen war, erschien an einer rundlichen Stelle von 1 bis 3 Linien Breite das Schmiede-Eisen so angeschmolzen, dass es einige Platten fest an einander gelöthet hatte. Die Schmelzung liess sich auch an den kugeligen Hervorragungen auf den Eisenplatten mit dem bewaffneten Auge ganz deutlich bemerken. Diese Wirkungen waren an den Blitzableiter-Platten auf den Stationen Bonn, Roisdorf, Sechtem, Brühl, nicht auf der Station Kalscheuren, aber auch wieder auf der Station Köln vorgekommen. Auf der Station Roisdorf war aber auch noch ein feiner kupferner Leitungsdraht im Telegraphen-Apparate selbst durch- und knopfförmig abgeschmolzen, wodurch der Apparat momentan unbrauchbar wurde.

Am 27. Mai waren zehn Telegraphen-Stangen zwischen dem Tannenbusch und Roisdorf ebenfalls in der oben angegebenen Weise beschädigt worden; eine schon im Innern faul gewesene ist aber so stark beschädigt, dass man sie hat auswechseln müssen. Die Draht-Leitung hatte auch nicht gelitten; das Anschmelzen der Blitzableiter-Platten war nur auf der Station Bonn bemerkt worden, und Be-

schädigungen des Telegraphen-Apparats selbst sind auf keiner Station vorgekommen.

Die Annahme, dass der Blitz in der Lust sich getheilt habe und in dieser Weise in resp. siebzehn und zehn Telegraphen-Stangen zugleich eingeschlagen sey, entbehrt aller Wahrscheinlichkeit. Die Blitz-Entladung muß sich vielmehr auf den Leitungsdraht geworfen haben. Die Leitungsdrähte sind nämlich um die an den Stangen befestigten gläsernen Isolir-Hütchen geschlungen, und von diesen Drähten hat sich über die nasse Oberfläche der Isolir-Hütchen (in beiden Fällen regnete es nämlich) ein Theil der reichen Elektricitäts-Beladung des Drahts die Stangen entlang nach der Erde verbreitet. Aehnliche Zersplitterungen mehrerer in einer Reihe auf einander folgenden Telegraphen-Stangen sind anderwärts schon öfter vorgekommen und beschrieben worden. Jene Zerstörungen haben wahrscheinlich darin ihren Grund, dass die Elektricität das Wasser, welches sich während des Gewitter-Regens in die zahlreichen Spalten und Risse des Holzes gezogen hat, plötzlich verdampft, in seine gasförmigen Bestandtheile zerlegt. In dem Falle vom 8. Juni muss die Beladung des Leitungsdrahtes mit Elektricität eine ganz außerordentlich reiche gewesen seyn, indem sie, nach der Abgabe eines gewiss sehr bedeutenden Quantums an die siebzehn beschädigten Stangen und nach einer Fortleitung von beinahe vier Meilen Länge bis nach Köln, dort noch beim Ueberspringen auf den Platten des telegraphischen Blitzableiters das Gusseisen derselben anschmelzen konnte.

Diese interessanten Fälle belehren von Neuem, dass die hoch in die Luft ragenden Telegraphen-Leitungen bei Gewittern den Wagen-Zügen einen bedeutenden Schutz gegen das Einschlagen des Blitzes gewähren können, so wie auch, dass die telegraphischen Blitzableiter auf den Stationen sowohl die Menschen bei den Telegraphen-Apparaten als die letzteren selbst gut zu schützen vermögen.

Bonn, den 11. Juni 1852.

XI. VVirkungen des Blitzes an den Leitungen der elektro-magnetischen Telegraphen-Linien der Köln-Mindener Eisenbahn; von B. v. Minckwitz.

Zur Bestätigung der vom Geh. Bergrath Hrn. Nöggerath mitgetheilten Ansicht über die Art der stattgefundenen Entladung des elektrischen Fluidums auf die Drahtleitung des elektro-magnetischen Telegraphen der Bonn-Kölner Eisenbahn am 27. Mai, resp. 8. Juni d. J., möchten noch folgende Notizen dienen.

Ein am 8. d. Mts. über Düsseldorf hinziehendes starkes Gewitter zerstörte in der Gegend von Deerendorf zwischen 8 und 10 Uhr Abends auch einen Theil der Drahtleitung des elektrischen Telegraphen der Köln-Mindener Bahn. Auf einer Strecke von 160 Ruthen Länge ward der Kupferdraht der Leitung für die durchgehende Correspondenz an zehn verschiedenen Stellen zerschmolzen, und neun Telegraphenstangen wurden vom Blitze so getroffen, dass sie durch neue ersetzt werden mussten. der oberhalb liegenden starken Eisendraht-Leitung (für die Local-Correspondenz) nach den einzelnen Auslösewerken der Signalglocken auf den Wärterhäusern herabführenden feinen Kupferdrähte waren von Station Düsseldorf ab bis Wärterposten 87, auf einer Länge der Bahn von etwa 1000 Ruthen, alle abgeschmolzen und hatten somit den beabsichtigten Zweck, den Wärter vor Blitzschlag zu schützen, fast vollständig erreicht. Die Glockenwerke im Innern der Wärterhäuser, resp. Buden, waren unverletzt, mit Ausnahme von drei Stück, bei welchen ein Ueberschuss atmosphärischer Elektricität die äußere Lage der mit Seide übersponnenen Kupferdraht-Umwindungen der Elektro-Magnete erreicht und an der Stelle durchbrochen hatte, wo dieselben auf einer eisernen Platte aufliegen, wodurch ein Zusammenschmelzen von 2 bis 3 an einander liegenden Windungen auf einer Länge von beiläufig 3 Linien statt hatte. Ein sehr starker Blitzschlag erreichte auch das Innere einer Wärterbude (No. 84), zertrümmerte deren Fenster und einen großen Theil des innern und äußern Pliesterwerks; der darin sitzende Bahnwärter ward zu Boden geworfen, ohne jedoch irgend eine Verletzung davon zu tragen.

Dieser letzte Fall wird dadurch erklärlich, dass die Pliesterruthen auf Bord mit im Zickzack überzogenen Eisendraht genagelt und verputzt sind, und so der durch die Risse des Putzes eingedrungene Regen dem von der Drahtleitung abgesprungenen elektrischen Funken zu einem vortrefflichen Leiter diente. Die im Freien stehenden tannenen Stangen, wie sie zu Telegraphen-Leitungen benutzt werden, haben bekanntlich das Bestreben, ihre Obersläche nach der Sonne zu drehen, wodurch die Längenfaser des Holzes nach und nach spiralförmig gewunden und diese Richtung selbstredend auch den mit der Faser gleichlaufenden Luftrissen mitgetheilt wird. In diesen Rissen sammelt sich die aus der Atmosphäre niedergeschlagene Feuchtigkeit an und bildet bei Gewittern gute Leiter für elektrische Entladungen, natürliche Blitzableiter. Die Aeusserungen des Blitzes an diesen Stangen findet man daher in der Regel in spiralförmigen, den Längenrissen des Holzes folgenden, fast regelmässigen Abschälungen des äußeren Splintes von der Tiefe des früheren Risses bis kurz vor dem Standpunkt der Stange in der Erde. Die Breite dieser Abschälungen an den vorerwähnten neun Stangen ist verschieden: I bis 3 Zoll, an jeder einzelnen Stange aber fast gleichmässig; die verletzten Stellen zeigen gesundes, frisches Holz, ausgenommen an einer Stange, an welcher der Blitz eine mit einem dünnen Span belegte schwärzlich braun gefärbte Rinne hinterlassen hat.

Die getroffenen Stangen standen nicht neben einander und hatten, nach den gemachten Beobachtungen, jede für sich ihre Zersplitterung einem besonderen Blitzschlage zu danken, der in dieser Weise nur eine kurze Strecke des wirklichen Leitungsdrahtes durchlief. Ob bei dieser Gelegenheit gleichzeitig auch der letztere geschmolzen wurde, läst sich nicht seststellen, als wahrscheinlich aber annehmen, da die Hestigkeit der einzelnen Entladungen sehr intensiv gewesen seyn mus, weil neben der Zersplitterung der Stangen und dem Zerschmelzen des starken kupsernen Leitungsdrahtes auch die meisten gläsernen Isolirhütchen zerschellt und die eisernen Stützen derselben fortgeschleudert wurden.

Köln, 12. Juni 1852.

XII. Ueber die Anwendung der Theorie der Capillarphänomene; von Hrn. P. Desains.

(Compt rend. T. XXXIV. p. 765.)

Eine der Hauptanwendungen der Theorie der Capillarphänomene war bisher die Berechnung der Depressionen des Quecksilbers im Barometer; eine andere, ebenso nützlich für chemische Untersuchungen ist die Entwerfung von Tafeln zur Berichtigung der Messungen von Gasen, die entweder über Quecksilber oder Wasser in graduirten Röhren enthalten sind. Im ersten Falle nämlich muss man dem Gasvolum, gezählt von der Wölbung der Röhre bis zur Tangentialehene am Scheitel der Convexität des Quecksilbers, den von dieser Ebene, der Quecksilbersläche und dem Glase eingeschlossenen Meniskus hinzufügen; im zweiten dagegen muss man das Volum des Meniskus abziehen von dem des Gases, gerechnet ebenso bis zur Tangentialebene an der Concavität des Wassers. Es handelt sich also darum, für beide Fälle die Berichtigung aufzusuchen und auszudrücken durch die Höhe eines dem Meniskus gleichen Cylinders, welcher mit der Röhre gleiche Grundfläche hat. Schon Hr. Danger hat für Quecksilber in Glocken, deren Durchmesser von 0.5 bis 30 Millimeter gehen, diese Höhen

experimentell bestimmt'). In der Arbeit, die ich jetzt der Academie vorlege, habe ich die Laplace'sche Theorie auf die zahlreichen und genauen Versuche des Hrn. Danger angewandt und alsdann eine Berichtigungstafel für über Wasser aufgefangene Gase construirt.

Zunächst zeige ich, dass die Höhe m des dem Meniskus gleichen Cylinders, um welchen man das gemessene Volum berichtigen muß, gegeben ist durch die sehr einfache Relation:

$$m = \frac{a^2 \cos \omega}{a} - h; \quad . \quad . \quad (1)$$

 ω ist der Winkel, den die Flüssigkeit mit der Röhrenwand bildet, α der Radius derselben, h die Hebung oder Senkung des Scheitels der krummen Fläche über oder unter das äußere Niveau, a^2 ist eine Constante dergestalt, daß $\frac{a^2\cos\omega}{r}$ die Hebung oder Senkung in einer äußerst engen Röhre vom Radius r vorstellt.

Um nun die Versuche des Hrn. Danger zu berechnen suche ich h mittelst der Laplace'schen Formeln und leite m daraus ab. Die Gleichungen des Letzteren lehren auch den Pfeil des Meniskus kennen d. h. den Abstand der Grundfläche vom Scheitel der krummen Fläche, welchen Hr. Danger ebenfalls gemessen hat und ich auch mit der Theorie verglichen habe. Die Uebereinstimmung ist so groß, dass bei 56 Vergleichungen die Unterschiede zwischen Rechnung und Erfahrung niemals $\frac{1}{30}$ überstiegen, und in den meisten Fällen nicht einmal $\frac{1}{30}$ Millimeter erreichten. Diese Uebereinstimmung scheint mir eine der schlagendsten Bestätigungen der Capillartheorie zu seyn.

Dieselbe Theorie, auf Wasser angewandt, ist schon bestätigt durch die Versuche von Gay-Lussac über das Aufsteigen dieser Flüssigkeit in engen Röhren, und über das zum Abreisen einer Glasscheibe erforderliche Gewicht. Ich habe sie von neuem bestätigt durch Messung eines andern Phänomens, nämlich die des Pfeils am Meniskus des Was-

¹⁾ Diese Ann. Bd. 76, S. 297.

sers in weiten Cylindergläsern. Ich fand den Werth dieses Pfeils = 4^{mm},126 in einer Röhre von 17^{mm},5 Radius und = 3^{mm},858 in einer Röhre von 7^{mm},83 Radius. Nimmt man nun für die Constante a² den Werth an, welchen die älteren Versuche von Gay-Lussac liefern, so geben die Laplace'schen Formeln für diese Pfeile: 4^{mm},116 und 3^{mm},858.

Nachdem die Theorie durch Messungen so mannigfaltiger Phänomene bestätigt war, konnte ich sie anwenden auf die Entwerfung von Berichtigungstafeln für Gase über Ich berechnete h für Röhren von 7 und mehr Millimeter und leitete m mittelst der Gleichung (1) daraus ab. Für enge Röhren berechnete ich h nicht durch Quadraturen, wie ich es beim Quecksilber gethan hatte, son-dern mass es direct in zwei Röhren, deren Durchmesser zwischen 2 und 5 Millimeter fielen; für Röhren von geringerem Durchmesser als 1 Millimeter bediente ich mich der von Gay-Lussac gefundenen Werthe von h, und berechnete m für diese Röhren durch die Formel (1), und dann vervollständigte ich die Tafel, die ich hier gebe, durch Einschaltungen. Darin ist α der Halbmesser der Röhre, m die Höhe des dem Meniskus gleichen Cylinders, welchen man vom Glasvolum abziehen muß. Um sich dieser Tafel zu bedienen, beginne man damit, m in Gradtheilen der angewandten Röhre auszudrücken; man braucht dazu nur den Werth von m durch die Länge einer dieser Gradtheile zn dividiren; der Quotient ist es, den man von dem in Gradtheilen gemessenen Volume abzuziehen hat.

Die Pfeile der den verschiedenen Radien α entsprechenden Menisken berechnend, fand ich, dass, für kleinere Durchmesser als 2 Centimeter, m bis mindestens auf 0,1 Millimeter ein Drittel des Pfeils ist. In der Praxis und bei Röhren von dieser Weite wird man sich also begnügen können, dass man sehe, wie viel Abtheilungen die Höhe des Meniskus einnimmt, dass man ein Drittel davon nehme und vom Gasvolum abziehe.

a.	m.	α.	m.	a.	m.	α.	m.	æ.	m.
1 2 3 4	0,317 0,607 0,839 0,998	6 7	1,140 1,252 1,365 1,299	10 11	1,244 1,193 1,142 1,091	14 15	1,041 0,992 0,945 0,744	30	0,60 3 0,50 4

a und m sind in Millimeter ausgedrückt.

XIII. Ueber die im Glase enthaltenen Krystalle; von Hrn. Leydolt in VVien.

(Compt. rend. T. XXXIV. p. 565).

Seit einiger Zeit bin ich mit dem krystallographischen Studium der Silicate beschäftigt und bei dieser Gelegenheit bin ich darauf geführt worden, zusammengetzte Mineralien, wie Agate, der Wirkung der Flussäure zu unterwersen, um ihre Bestandtheile besser unterscheiden zu können. Das krystallisirte Quarz bleibt unangegriffen, bildet Hervorragungen auf der Agatplatte, so dass man, nachdem man diese Zeichnung, mittelst der galvanoplastischen Processe, in Relief abgeklatscht hat, Abdrücke davon machen kann, welche mit einer Genauigkeit, die der Grabstichel niemals erreichen kann, die ganze innere so mannigsaltige und oft so complicirte Conformation wiedergeben.

Indem ich ebenso mit Glas verfuhr, war ich erstaunt zu sehen, dass dasselbe keine homogene Substanz ist, von welcher chemischen Zusammensetzung es übrigens auch seyn mag. Alle Gläser, welche ich mir verschaffen konnte, enthalten eine mehr oder weniger große Anzahl vollkommen deutlicher regelmässiger und durchsichtiger Krystalle, welche in die amorphe Substanz eingeknetet sind. Um sie sichtbar zu machen, braucht man nur einen Glasstreifen der Wirkung des mit Wasserdämpsen gemengten Flusssäuren-

Gases auszusetzen '). Man hält mit der Operaration ein, im Moment wo die Krystalle durch Weglösung der umgebenden amorphen Substanz, die im Allgemeinen löslicher ist, blossgelegt sind, und kann dann die so erhaltenen Zeichnungen mittelst der galvanoplastischen Verfahrungsarten reproduciren.

Die Operation bietet gar keine Schwierigkeit dar. Man hat nur nöthig, die Glasplatte unter einer gewissen Neigung in das zur Entwicklung von Flussäure dienende Gemisch von Flusspath und Schwefelsäure zu stecken, so dass die Platte sich zum Theil in der Flüssigkeit, zum Theil außerhalb derselben befindet. Die Krystalle werden dann oberhalb der Trennungslinie, auf der der Flüssigkeit zugewandten Seite, sichtbar.

Diese Krystalle erscheinen auch auf der Innenseite der Flaschen, in welche man sehr verdünnte Flussäure aufbewahrt hat; allein sie sind dann begleitet, von gebrochenen Linien und concentrischen Kreisen analog denen des Agats.

Diese Krystalle lassen sich in den verschiedenen Phasen ihrer Bildung mittelst Hochofenschlacken verfolgen und so habe ich mich überzeugen können, dass ihre Anzahl und ihre Entwicklung wesentlich von der Art des Anlassens und von der mehr oder weniger großen Geschwindigkeit der Erkaltung der Masse abhängt.

Uebrigens giebt es natürliche, vollkommen ausgebildete, reine, durchsichtige Krystalle, welche, wenn man sie der Wirkung verschiedener Lösemittel aussetzt, ganz dieselben Homogenitätsmängel zeigen. Dies ist ein neuer Gegenstand der Untersuchung, der mich bisjetzt beschäftigt.

1) Bei meinen galvanischen Versuchen habe ich oft Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass matt geschlissene Platten von Spiegelglas, mit denen Gefäse zugedeckt waren, in welchen sich Thoncylinder voll Salpetersäure besanden, von den Dämpsen dieser Säure Risse nach allen Richtungen bekamen, ganz krystallinisch und bröcklich wurden, so dass man sie mit dem Finger zerdrücken konnte Sogar verdünnte Schweselsäure wirkte ähnlich in slüssiger Gestalt.

XIV. Ueber die Thermochrosie der Sonnenstrahlen.

(Von Hrn. A. v. Humboldt aus einem Brief des Hrn. Melloni an Hrn. Arago mitgetheilt.)

Moretta di Portici bei Neapel, 15. Juli 1852. Die Verwirklichung eines Ihrer alten Versuchspläne hat sehr interessante Ergebnisse geliefert. Sie wissen ohne Zweifel, dass gegen das Ende des verslossenen Märzmonates der Pater Secchi, Director der Römischen Sternwarte, mittelst eines Thermomultiplicators, dessen Säule vor dem Ocular eines Aequatorialfernrohrs passend aufgestellt war, die Wärmestrahlung der verschiedenen Punkte der Sonnenscheibe beobachtet und sehr merkwürdige Verschiedenheiten derselben erkannt hat. Die Wärme nahm im Allgemeinen vom Mittelpunkte nach dem Umfang ab. Während aber diese Abnahme in der auf die Drehungsaxe der Sonne senkrechten Richtung eine ziemlich regelmäßige war, stellte sie sich in der Richtung selber dieser Axe ganz anders dar. In der That fiel das Maximum der Wärme alsdann nicht mehr in den Mittelpunkt der Scheibe, sondern darüber, und zwar sehr nahe dem Punkte, wo, zur Zeit der Beobachtungen des Hrn. Secchi, der sichtbare Theil des Aequators die Drehungsaxe der Sonne schnitt. ser Umstand, verbunden mit der Ansicht, dass wenn, wie man es jetzt anzunehmen pflegt, über der Photosphäre der Sonne noch eine Atmosphäre befindlich ist, die absorbirende Wirkung dieser Atmosphäre in allen Richtungen vom Mittelpunkt aus gleichförmig wachsen müstte, führte Hrn. Secchi dazu, eine stärkere Wärmestrahlung vom Sonnenaequator als von den benachbarten Zonen aus anzunehmen: ein Schluss, der, meiner Meinung nach, völlig gerechtsertigt erscheint. Aber lässt sich dasselbe auch von dem Schlusse sagen, den Hr. Secchi aus der Gleichheit der Strahlungen von den Sonnenrändern aus zieht?

glaube nicht.

Der

Der in der Nähe des Mittelpunktes, wie so eben gesagt wurde, sehr ausgesprochene Temperaturunterschied zwischen den entsprechenden Punkten der oberen und unteren Hälfte der Sonnenscheibe, verschwindet nämlich vollständig, wie man sich dem Umfang der Scheibe nähert. Die Ursache dieser Erscheinung würde nach Hrn. Secchi einleuchten, sobald man eine Sonnenatmosphäre zuläst, deren absorbirende Wirkung bei sehr großer Dicke der Schicht jeden Unterschied zwischen der ursprünglichen Temperatur der Lichtstrahlen verschwinden lassen müßte, wie die absorbirende Wirkung unserer Atmosphäre zu allen Zeiten des Jahres den Glanz und die Wärme der Sonne am Horizonte fast unmerklich macht «1).

Hr. Secchi also nimmt zuerst an, dass das Gesetz, wonach sich die Wärmestrahlung in der Richtung der Sonnenaxe in der Umgebung des Mittelpunktes ändert, auch für die Polarregionen gültig bleibe; und in der That ist diess wahrscheinlich genug. Stellen wir uns also mit ihm vor. dass zwei dem Sonnenrand sehr nahe entsprechend gelegene Punkte zur Zeit der Versuche verschiedene Temperatur besessen haben. Es kommt darauf an zu zeigen, wie die ungleichen Strahlungen dieser beiden Punkte gleiche Temperatur erlangen können, indem sie die Sonnenatmosphäre durchdringen, und ich für mein Theil muss aufrichtig bekennen, dass ich durchaus keine Beziehung wahrzunehmen vermag zwischen dieser Frage und der Schwächung der Licht- und Wärmestrahlung der untergehenden Sonne. Die Erscheinung ist meiner Meinung nach erklärbar nur unter der Voraussetzung einer verschiedenen Natur der beiden Wärmefluthen. Denn nur alsdann könnte durch die ungleiche Wirkung der hypothetischen Sonnenatmosphäre ein gewisser Theil der stärkeren Wärmesluth stär-

Digitized by Google

¹⁾ Sopra le osservazioni fatte alla specolu del Collegio Romano durante l'eclisse del 28 Luglio 1851. Memoria del P. A. Secchi, Direttore dello stesso Osservatorio, seguita da alcune ricerche sulla distribuzione del calore alla superficie solare. Roma 1852 p. 35.

ker absorbirt werden und so die beobachtete Gleichheit zu Stande kommen. Und da diese Strahlungen bei einerlei Temperatur noch verschiedene Wärmefarbe besitzen könnten, so habe ich die IIH. Secchi und Volpicelli ersucht einige Versuche anzustellen, um die Strahlungen, welche von den an den Enden der Drehungsaxe gelegenen Stellen des Sonnenrandes herkommen, in dieser Beziehung zu prüfen, wie auch überhaupt, die Frage nach der Ungleichartigkeit der von den verschiedenen Punkten der Sonnenscheibe ausgesandten Strahlungen zu studiren. Wissen wir nicht in der That, dass die Strahlungen irdischer Wärmequellen con verschiedener Temperatur sich in Bezug auf Transmission, Brechung und Diffusion von einander unterscheiden? Warum sollte nicht das Gleiche für die Strahlungen von verschieden warmen Punkten der Sonnenscheibe der Fall seyn?

Bemerken Sie wohl, mein ehrenwerther Freund, dass diese letztere Vermuthung noch nicht widerlegt seyn würde, selbst wenn die oben bezeichneten Versuche zu verneinenden Ergebnissen führten. Denn die absorbirende Wirkung der Sonnenatmosphäre könnte aus den Strahlungen von den verschiedenen Punkten der darunter gelegenen Photosphäre alle Elemente ausscheiden, die durch unsere Hülfsmittel unterscheidbar sind von denen, welche in der bekannten Strahlung der Sonnenmasse übrig bleiben. (?) Mit anderen Worten: ich behaupte nicht, dass diese Versuche die Frage entscheiden werden, wenn sie zu verneinenden Ergebnissen führen; ich glaube nur, dass sie sehr würdig sind, die Aufmerksamkeit der Astronomen und Physiker auf sich zu lenken. - Zu einer anderen Zeit würde ich nicht gezügert haben sie selbst, so gut wie möglich, hier auf der Sternwarte von Capodimonte zu unternehmen. Jetzt ist mir diess versagt aus Gründen, die Ihr Scharfsinn leicht errathen wird. Diess ist die Ursache, weshalb ich mich an die Gefälligkeit unserer geschickten Fachgenossen in Rom gewendet habe.

Ich füge endlich hinzu, dass die Analogie der verschiede-

nen Wärmegrade, welche die verschiedenen Theile der Sonnenscheibe dargeboten haben, mit unseren irdischen Wärmequellen von verschiedener Temperatur, triftigen Grund zu der Meinung gewährt, dass man nicht alle bekannten Wärmestrahlungselemente der Sonne gleichförmig über ihre Scheibe ausgebreitet finden werde, und das sehr wahrscheinlich die Polarstrahlen im Allgemeinen geringere Grade der Brechbarkeit, Diffusion und Transmission zeigen werden.

Einstweilen, und um alle Streitkräfte, über die ich gebiete, in den Kampf zu führen, habe ich in Bezug auf unsere Atmosphäre die Untersuchung dessen begonnen, was, nach meinen Vermuthungen, in der atmosphärischen Hülle der Sonnen-Photosphäre vor sich gehen muß. Obschon ich noch nicht im Stande bin die Ergebnisse dieser Untersuchung vollständig darzulegen, welche augenscheinlich Zeit und sehr günstige Witterungsumstände erfordert, glaube ich doch bereits versichern zu dürfen, und zwar ohne Furcht vor Irrthum oder Täuschung, wie ich es neulich der Akademie zu Neapel sagte, daß die verschiedenen Elemente, aus denen sich die Wärmestrahlung der Sonne zusammensetzt, durch unsere Atmosphäre in sehr verschiedenem Maaß absorbirt werden. Ich werde, zur Stütze für meine Behauptung, nur einige Thatsachen anführen.

Am 6., 7. und 8. dieses Monats (Juli 1852) gab bei vollkommen klarem Wetter eine zwischen zwei deutschen Spiegelscheiben begriffene Wasserschicht, von den durch einen Heliostaten in die dunkle Kammer reflectirten Wärmestrahlen der Sonne um Mittag 60 und etwa eine Stunde vor Sonnenuntergang 32 Hunderteln den Durchgang. Hingegen eine beruste Bergkrystallplatte lies unter den nämlichen Umständen um Mittag 30, und eine Stunde vor Sonnenuntergang 62 Hundertel durch sich hindurch. Diese Werthe, die um so weniger von einander abwichen, zu je näher gelegenen Zeiten man die Versuche anstellte, zeigten bei der Wiederholung der Messungen kaum merkliche Schwankungen. Die von einem gegebenen Körper durchgelassene Wärmemenge ist also abhängig von der

Digitized by Google

Dicke der atmosphärischen Schicht, welche die Sonnenstrahlen durchlausen haben; und das Gesetz dieser Abhängigkeit stellt sich für verschiedene Körper so verschieden dar, dass es sogar, unter sonst gleichen Umständen, das umgekehrte werden kann. Diese Umkehrung erscheint mir als der bestmögliche Beweis der verschiedenen Absorption, welche die verschiedenen von der Sonne ausgesandten Wärmestrahlen seitens der Atmosphäre erleiden; sie allein reicht aus um gänzlich außer Zweifel zu setzen, daß die von der Sonne ausgesandte Wärme nicht allein ihre Intensität, sondern auch ihre Qualität ändert, in dem Maaße als dieses Gestirn sich dem Horizonte nähert oder von ihm entfernt.

Einladung .

zur 29. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte hat Wiesbaden für ihre diesjährige Zusammenkunft auserwählt und die Unterzeichneten mit ihrer Geschäftsführung betraut. Unsere Stadt, durch Eisenbahnen und Dampfschiffe leicht erreichbar, mit ihren schönen und geräumigen Localen, mit ihren Kunst- und Naturschätzen, ihren weltberühmten Heilquellen und ihrer reizenden Umgebung bietet einen ebenso günstigen als anziehenden Ort für diese Versammlung dar. Wir laden daher unsere Fachgenossen und sämmtliche Freunde der Naturwissenschaft in aller Form freundlichst ein und hegen die freudige Erwartung, dass die Betheiligung eine recht zahlreiche seyn werde. Wir und unsere Mitbürger werden Alles aufbieten, dass sowohl die wissenschaftlichen als die geselligen Zwecke der Versammlung nach Möglichkeit erreicht werden. - Die Versammlung wird vom 18. bis 25. September stattfinden. Das Anmeldebureau ist im Taunushotel, dem Bahnhofe gegenüber, und vom 15. September an Morgens von 7 bis 1 Uhr und Nachmittags von 4 bis 8 Uhr geöffnet.

Wiesbaden, im Juni 1852.

Prof. Dr. Fresenius. Dr. Braun, pract. Arzt.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXVI.

I. Ueber Hrn. D. Brewster's neue Analyse des Sonnenlichts; von H. Helmholtz.

Hr. D. Brewster hat in einer Reihe von Aufsätzen ¹) eine eigenthümliche Ansicht über die Zusammensetzung des Sonnenlichts und die Entstehung der Farben aufgestellt und zu beweisen gesucht, welche mit Recht die Ausmerksamkeit der Physiker in hohem Grade auf sich ziehen musste, theils in Betracht des wohlverdienten Ruhms, den sich ihr Urheber in den optischen Wissenschaften erworben hat, theils wegen den neuen Thatsachen, welche er zur Unterstützung seiner Behauptungen anführt. . Das Sonnenlicht soll nach ihm aus dreierlei Arten von Licht, rothem, gelbem und blauem, zusammengesetzt seyn, und jeder dieser Lichtarten sollen Strahlen von allen den Abstufungen der Brechbarkeit zukommen, welche sich im prismatischen Spectrum vorfinden, jedoch so, dass das rothe Licht mehr Strahlen von geringerer Brechbarkeit, das gelbe mehr von mittlerer, das blaue mehr von größerer liefert, daher des erste am weniger brechbaren Ende des Spectrums überwiegt, das zweite in der Mitte, das dritte am brechbaren Ende. Die übrigen Farbentöne des Spectrums Orange, Grün, Violett sollen durch Mischung der drei Grundfarben entstehen. Das Prisma kann immer nur solche

On a New Analysis of Solar Light. Ibd. Vol. XII. P. I. p. 123.

Reply to the Astronomer R. on the New Anal. of Solar Light. Philos. Magaz. Vol. XXX. p. 153.

Observation on the Analysis of the Spectrum by Absorption. Ibd. Vol. XXX. p. 461.

Remarks on the Elementary Colours of the Spectrum. Ibd. Vol. XXXII. p. 489.

Digitized by Google

¹⁾ Description of a Monochromatic Lamp with Remarks on the Absorption of the Prismatic Rays, in Transactions of the R. Soc. of Edinb. Vol. IX. P. II. p. 433.

Strahlen von einander trennen, welche ungleiche Brechbarkeit besitzen, wenn es aber verschiedenfarbige Strahlen von gleicher Brechbarkeit giebt, so muss sich natürlich für die prismatische Analyse das aus ihnen zusammengesetzte Licht wie einfaches verhalten. Dagegen, behauptet Brewster, ließen sich solche Strahlen durch ihre verschiedene Absorption in gefärbten Mitteln von einander trennen, und er hat versucht mit Hülfe dieser Methode den Nachweis zu führen, dass in allen Theilen des Sonnenspectrums Licht von allen drei Farben, also auch aus diesen drei Farben zusammengesetztes weißes Licht vorkäme. Die Thatsachen, auf welche er sich dabei stützt, sollen beweisen, dass Licht, welches in Newton's Sinne homogen ist, d. h. nur Strahlen von einer Brechbarkeit (und Wellenlänge) enthält, beim Durchgang durch gefärbte Mittel zuweilen Veränderungen seiner Farbe erleidet, während die von Newton aufgestellte und allgemein verbreitete Theorie behauptet, dass die Farbe des homogenen Lichtes nur von seiner Brechbarkeit (oder Wellenlänge) abhängig sey, und solches Licht wenn es durch gefärbte Media gehe, zwar geschwächt oder ausgelöscht, aber nie in seiner Farbe verändert werden könne. Wir müssen Hrn. D. Brewster zugeben, dass wenn ein einziger Fall constatirt würde, wo die Farbe von homogenem Licht durch Absorption in einem gefärbten Medium sich veränderte, wir Newton's Theorie verlassen und dafür seine oder wenigstens eine ihr ähnliche annehmen müßsten.

Ich bemerke hier zunächst, dass die Anzahl und Art der von Brewster angenommenen Grundsarben nur auf indirecten Schlüssen beruht, Er hat in dieser Beziehung die ziemlich allgemein angenommene Theorie der Farbenmischung beibehalten, wonach aus den drei Farben Roth, Gelb und Blau alle anderen zusammenzusetzen seyen, Gelb und Blau namentlich zusammen Grün gäben. Ich habe an einem anderen Orte ') gezeigt, dass diese Theorie nur nach den Resultaten der Mischung der Farbstosse gebildet ist.

¹⁾ Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben. Müller's Archiv für Anatomie u. Physiologie 1852.

dass Mischung der Farbstoffe aber durchaus nicht eine einfache Zusammensetzung ihres farbigen Lichtes hervorbringt, und dass namentlich gelbes Licht mit blauem vereinigt nicht Grün, sondern Weiss giebt. Die drei Farben Roth, Gelb und Blau können also kein Grün zusammensetzen, und müsten, wenn man bei drei Grundfarben stehen bleiben will, durch andere, etwa Roth, Grün und Violett, ersetzt werden, denselben, welche schon Th. Young aufgestellt hat. Dadurch würde übrigens Brewster's Theorie keine sehr wesentliche Veränderung erleiden, sondern es würden nur einzelne Schlüsse etwas abgeändert werden müssen. Ich will deshalb hier nicht näher darauf eingehen, sondern mich darauf beschränken, die Frage zu untersuchen: "Wird die Farbe homogenen Lichtes durch gefärbte Mittel verändert, oder nicht?

Es haben bisher Airy'), Draper2) und Melloni3) die Ansichten Brewster's zu widerlegen versucht. Der erstere hob namentlich hervor, dass dieser Physiker bei der von ihm angewandten Methode der Beobachtung nicht gleichzeitig die durch Absorption veränderten und unveränderten Farben vor Augen gehabt habe und sich deshalb in der Vergleichung ihrer Unterschiede habe täuschen können. Brewster antwortete darauf, und ich kann aus eigener Erfahrung ihm beistimmen, dass bei seiner Beobachtungsmethode die Veränderungen der Farben meistens auffallend genug sind, um ohne Schwierigkeit von Jedermann erkannt zu werden. Draper und Melloni sprachen ihren Zweifel aus, ob das von Brewster angewendete Spectrum hinreichend rein gewesen sey, und ob nicht die einzelnen Farbenstreifen beträchtlich über einander gegriffen haben. Aus den Angaben, welche Brewster in seinen Erwiederungen auf diese Angriffe über seine Methode macht, geht aber in der That hervor, dass ein solches

Digitized by Google

33 *

¹⁾ Philos. Magac. Vol. XXX p. 73. Pogg. Ann. Bd. 71, S. 393.

²⁾ Silliman J. 1847. Vol. 1V. p. 388. Phil. Mag. XXX. p. 345.

³⁾ Bibl. univ. d. Genève. Août 1847. Phil. Mag. XXXII. p. 262. Pogg. Ann. Bd. 75, S. 62.

Uebereinandergreifen der Farben nicht stattfand; auch haben seine späteren Versuche über die Anzahl der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum gezeigt, dass ihm viel vollkommenere Mittel zur Trennung der Strahlen von verschiedener Brechbarkeit zu Gebote stehen, als selbst Fraunhofer oder vielleicht irgend einem anderen Physiker. Und in der That lehrte mich eine sorgfältige Wiederholung wenigstens der wichtigsten von seinen Versuchen, welche ich genau nach seiner Methode und mit Berücksichtigung aller bisher für nöthig gehaltenen Vorsichtsmaassregeln angestellt habe, dass die Thatsachen, welche er gesehen zu haben behauptet, vollkommen richtig beschrieben sind, wie man es übrigens von einem so bewährten Beobachter nicht anders erwarten konnte. Aber ich glaube seine Deutung dieser Versuche durch Gründe widerlegen zu können, welche bisher noch nicht zur Sprache gekommen sind, und wodurch die scheinbaren Widersprüche gegen Newton's Ansicht aufgehoben werden.

Es ist sehr zu bedauern, dass Brewster nirgends eine detaillirte Beschreibung seiner Beobachtungsmethode gegeben hat. Daher ist es gekommen, dass Draper und Melloni ihm in ihren Voraussetzungen darüber Unrecht thun konnten, und deshalb muss ich auch von vorn berein um Verzeihung bitten, falls ich den Einfluss von Fehlerquellen besprechen sollte, welche er in der That bei der Anstellung seiner Versuche schon vermieden hatte. entnahm theils aus den Antworten, welche er seinen Gegnern gegeben hat, theils aus der Darstellung in seinem Treatise on Optics, London 1831, über seine Methode Folgendes. Er brachte in dem Laden eines dunklen Zimmers einen schmalen Spalt an, und betrachtete diesen durch ein stark brechendes Prisma mit blossem Auge ohne Fernrohr, wobei er in dem an Stelle des Spalts erscheinenden Spectrum die (stärkeren) Fraunhofer'schen Linien sehen konnte. Dann schaltete er zwischen Auge und Prisma das absorbirende farbige Mittel ein, und erblickte nun das veränderte Spectrum. Außerdem wiederholte er die Versuche

auch mit Spectren, in denen durch Interferenz eine Anzahl dunkler Streifen entstanden waren, wodurch die verschiedenen Farben noch augenfälliger gesondert wurden. Brewster sagt nichts darüber, ob er directes Sonnenlicht oder nur reflectirtes Licht des Himmels durch den Spalt im Fensterladen auf das Prisma fallen ließs. Wir müssen jedoch annehmen, daß er in den meisten Fällen das erstere anwendete; denn wenn der Spalt hinlänglich eng ist, um die Fraunhofer'schen Linien zu zeigen, werden die durch farbige Mittel veränderten Farbenstrahlen, auf die es bei seinen Versuchen ankommt, meist so lichtschwach, daß sie nur bei Anwendung von directem Sonnenlicht deutlich gesehen werden können.

Die Zweifel, welche sich mir bei Wiederholung dieser Versuche aufdrängten, beziehen sich erstens darauf, ob sich nicht geringe Mengen von weißem zerstreuten Licht in das Spectrum einmischen, und zweitens, ob das Auge unter den obwaltenden Umständen nicht durch physiologisch optische Einflüsse gehindert werde, die Farben richtig zu beurtheilen. Was den ersteren Zweisel betrifft, so kann man allerdings bei Brewster's Methode alles Licht mit Ausnahme dessen, was durch den Spalt einfällt, vollkommen abhalten; man kann durch ein gutes, stark brechendes Prisma, oder eine Verbinduug von zwei solchen und Anwendung eines engen Spaltes, das Sonnenlicht, in so weit es regelmässig gebrochen wird, sehr vollständig in seine verschiedenfarbigen Strahlen sondern, so dass diese im Spectrum durchaus nicht in einander greifen, aber man muss in diesem Falle daran denken, dass ein, wenn auch kleiner, Theil des Lichts andere Wege, als die durch die regelmässige Brechung bedingten einschlagen könne. nächst verdient hier die Zerstreuung des Lichts an den Gränzflächen und in der Masse des Glases Beachtung.

Betrachtet man ein Glasstück, sey es ein Prisma oder eine Linse, von noch so klarer und regelmäßiger Masse und noch so vollkommener Politur, gegen einen dunkeln Grund und direct von der Sonne beschienen, so sieht man immer eine große Zahl glänzender Pünktchen im Innern und kleine Stäubchen und Risse an der Oberfläche, welche eine merkliche Menge Licht unregelmässig zerstreuen, und dem Ganzen ein rauchiges Ansehen geben. Um eine solche Prüfung recht genau anzustellen, lasse man Sonnenlicht durch die Oeffnung eines dunklen Schirms auf das zu untersuchende Glasstück fallen, und bringe dann das Auge nahezu in die Richtung der hindurchgegangenen Strahlen, so dass diese nicht hineinfallen, aber doch dicht daran vorübergehen. Es erscheinen dann die kleinen Unregelmässigkeiten der Obersläche und Masse glänzend erleuchtet auf dem dunklen Hintergrunde des Schirms. Die von mir angewendeten Flintglasprismen, von Plössl verfertigt, dem Hrn. Prof. Neumann zugehörig, welche die Fraunhofer'schen Linien mit Hülfe eines Fernrohrs in sehr großer Vollkommenheit und Zahl zeigten 1), waren nicht frei von solchen kleinen Unregelmässigkeiten. Auch Brewster hat diesen Punkt nicht ganz unberücksichtigt gelassen, denn er führt in seiner Antwort gegen Draper an, dass er außer den schönsten Glasprismen auch Steinsalzprismen von solcher Homogenität und Reinheit gebraucht habe, dass beim Hindurchsehen die Substanz der Prismen unwahrnehmbar war, aber er giebt leider nicht an, ob er die Prüfung ihrer Reinheit auch gegen die Sonne gewendet, so wie ich es eben beschrieb, angestellt habe; auf diese Weise werden viele Fehler sichtbar, die man im Tageslichte gar nicht entdeckt. Zu bedenken ist, dass bei den Versuchen die Prismen wirklich in eine ähnliche Stellung zwischen Auge und Sonne kommen, wie bei der angegebenen Methode, sie zu prüfen. Mir standen dergleichen Steinsalzprismen nicht zu Gebote, ich kann deshalb auch nicht über den zu erreichenden Grad ihrer Vollkommenheit urtheilen.

Der zweite zu berücksichtigende Umstand ist die mehrfache Reflexion des Lichts im Prisma. Bei den meisten

¹⁾ So lösten sie zum Beispiel die Linie D in die zwei sehr nahe an einander stehenden Linien auf, aus denen sie besteht.

zu Dispersionsversuchen gebrauchten Prismen sind nur die beiden brechenden Flächen polirt, die anderen drei mattgeschliffen. Legt man ein solches Prisma auf eine dunkle Unterlage so, dass die mattgeschliffene Fläche erleuchtet ist, so sieht man im Innern des Prisma eine Reihe von Spiegelbildern dieser Fläche. Die beiden polirten Flächen wirken nämlich wie ein Winkelspiegel, welcher eine Reihe kreisförmig gestellter Bilder eines zwischen seinen Schenkeln liegenden Gegenstandes, hier der dritten Fläche, liefert, und man sieht in unserem Falle durch eine der spiegelnden Flächen selbst hindurch in das Innere hinein. Die Spiegelbilder der dritten Fläche erscheinen ganz in derselben Richtung, wie die Spectra, welche man durch das Prisma hindurch sieht, und da ein Theil des einfallenden Lichts gewöhnlich auch auf die dritte Fläche fällt, und sie wie ihre Spiegelbilder erleuchtet, so wird dadurch ein schwacher weißer Schein erzeugt, der sich über das Spectrum ausgiesst. Die Menge des gespiegelten Lichtes ist allerdings sehr gering, und wird gewöhnlich neben dem regelmässig gebrochenen gar nicht bemerkt. Um es zu beseitigen, ist es nöthig, alle Flächen des Prisma mit Ausnahme der beiden brechenden gut zu schwärzen.

Wenn man die färbenden Medien zwischen Prisma und Auge einschaltet, ist zu bedenken, dass auch in diesen noch Licht diffus zerstreut wird, falls die Politur ihrer Oberfläche und die Reinheit ihrer Masse nicht ganz voll-Brewster hat als gefärbte Mittel meist kommen sind. farbige Glasplatten oder Flüssigkeiten, natürlich zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen, gebraucht. Von der Reinheit der Gläser habe ich eben gesprochen; aber auch von den Flüssigkeiten z. B. dem destillirten Wasser wissen wir, dass es durch Schichten von einer gewissen Tiefe Licht nur neblich durchscheinen lässt, d. h. einen Theil davon zerstreut. Außerdem kommen dann noch die Reflexionen zwischen den beiden Oberflächen der farbigen Mittel, und zwischen ihnen und der Hornhaut des beobachtenden Auges in Betracht. Wenn die eingeschaltete farbige Platte

parallele Flächen hat, werden durch die in ihrem Innem mehrfach reflectirten Strahlen secundäre Bilder des Spectrum entstehen, welche fast vollständig mit dem ursprünglichen Bilde zusammenfallen, und nicht viel schaden können Sind die Flächen nicht parallel, so wäre es bedenklicher, es könnten dann schon die Farben der secundären Bilder auf andere Farben des primären fallen. Dazu kommt, daß das einfallende Licht theilweise an der Hornhaut reflectirt wird, der Hornhautreslex sich wiederum in der vor das Auge gesetzten Glasplatte spiegelt, und dieses Spiegelbild, weil es dem beobachtenden Auge zu nahe ist, als ein heller Schein im Gesichtsfelde erscheinen muß. Dieser Umstände wegen halte ich es für gerathener, die gefärbten Media nicht zwischen Prisma und Auge, sondern zwischen Lichtquelle und Spalt zu setzen. Es wird dadurch eine bedeutende Menge zerstreuten Lichtes im Gesichtsfelde beseitigt.

Die Anführung aller dieser Umstände erscheint vielleicht pedantisch, und ich gebe zu, das die unregelmäsig gebrochenen Strahlen allerdings nur einen äusserst winzigen Theil des einsallenden Lichts bilden, der viel zu unbedeutend ist, um unter gewöhnlichen Verhältnissen das Aussehen des Spectrum merklich zu verändern. Indessen wird sich zeigen, das er nicht zu winzig ist, um nicht zu solchen Farben des Spectrum, welche durch Absorption ebensalls in sehr hohem Grade geschwächt sind, hinzugemischt, deren Farbenton merklich zu verändern.

Die bisher besprochenen Umstände sind von der Art, dass sie möglicher Weise bei der Ausführung von Brewsters Methode beseitigt werden können. Vielleicht giebt es Prismen, deren Reinheit jede Prüfung aushält; sie können passend geschwärzt, die farbigen Mittel vor den Spalt gesetzt werden; dann würde wirklich nur regelmäsig gebrochenes Licht zum Auge kommen. Nicht zu beseitigen sind aber dabei ganz ähnliche Fehlerquellen, welche im Auge selbst ihren Sitz haben. Ich mache darauf ausmerksam, dass wenn sehr helles Licht irgend einer Art aus eine

Stelle der Netzhaut fällt, Licht gleicher Art als ein schwächerer Lichtnebel über einen großen Theil des Gesichtsfeldes verbreitet erscheint. Die Erscheinung ist leicht zu beobachten. Man stelle des Abends ein Licht in der Nähe irgend eines größeren schwarzen Feldes auf, z. B. neben einer Thür, die in ein dunkles Nebenzimmer geöffnet ist, und beobachte aufmerksam den Grad der Dunkelheit dieses Feldes, während man sich das Licht mit dem Finger abwechselnd verdeckt und freilässt. Man wird leicht bemerken, dass so oft die Lichtstrahlen frei in das Auge fallen, ein weisslicher Schein auf dem schwarzen Felde erscheint, welcher in der Nähe des Lichtes heller ist, sich aber schwächer auch über ziemlich entfernte Theile des Gesichtsfeldes erstreckt. Dasselbe beobachtet man auch, wenn Tageslicht, und in der auffallendsten Weise, wenn directes Sonnenlicht durch eine Oeffnung eines schwarzen Schirms in das Auge gelangt. Bedeckt man die Oeffnung mit einem farbigen Glase, so hat der Lichtschein ebenfalls die Farbe des Glases. Ich habe diese Erscheinung sowohl mit meinen eigenen, in gutem Zustande befindlichen Augen gesehen, als auch vielen anderen Personen gezeigt. Dass die Brechung und Beugung des Lichts an den Wimperhärchen nicht daran Schuld ist, lässt sich durch das Fortbestehen der Erscheinung bei weit auseinander gezogenen Lidern beweisen.

Was die Ursache dieses Phänomens betrifft, so ist es von früheren Beobachtern, welche Aehnliches bemerkten, meist für rein subjectiv gehalten worden; man glaubte es aus einer Uebertragung der Reizung auf die benachbarten Fasern der Netzhaut erklären zu müssen. Es lassen sich aber auch Ursachen nachweisen, welche bewirken müssen, das ein kleiner Theil objectiven Lichtes sich im Auge zerstreut, und solche Stellen der Retina trifft, welche von dem regelmäsig gebrochenen Lichte nicht getroffen werden. Dazu gehört erstens unzweifelhaft die Diffraction des Lichts in der Pupille. Wenn Licht durch eine enge Oeffnung, oder auch nur am Rande eines dunkeln Körpers

vorbeigeht, wird immer ein kleiner Theil desselben abgelenkt. Nun ist die Pupille im Verhältniss zur Brennweite des Auges allerdings zu groß, als daß Diffractionsringe gebildet, und ein verhältnissmässig beträchtlicher Theil des Lichts zerstreut werden sollte, wie es durch sehr kleine runde Oeffnungen geschieht, die man dicht vor das Auge hält, aber es kann die Diffraction dadurch doch nicht ganz aufgehoben seyn. Zweitens kann es fraglich erscheinen, ob die Augenmedien für absolut klar gehalten werden dürfen, da sie theils aus mikroskopischen Zellen und Fasern zusammengesetzt sind, wie die Hornhaut und Linse, theils von einer großen Zahl feiner Häutchen durchzogen zu seyn scheinen, wie der Glaskörper. Außerdem verräth sich die Anwesenheit kleiner Unregelmässigkeiten der Structur in den hintern Theilen des Glaskörpers bekanntlich durch die sogenannten Mücken des Gesichtsfeldes, und es möchten ähnliche in den übrigen Theilen des Auges nicht fehlen. Auch dadurch muss Licht zerstreut werden. Endlich kommt noch in Betracht, dass, wie der von mir construirte Augenspiegel 1) lehrt, ziemlich viel Licht von den erleuchteten Stellen der Retina nach der Pupille zurückkehrt, und an der Vorderfläche der Hornhaut zum Theil ebenso und zwar nach hinten zurückgespiegelt werden muß, wie es mit dem in das Auge einfallenden Lichte der Fall ist. Dass also von dem in das Auge einfallenden Lichte ein Theil noch auf andere Theile der Netzhaut abgelenkt werden muss, scheint mir nicht zweiselhaft zu seyn; ob daneben auch noch eine Ausbreitung der Nervenreizung in der Netzhaut stattfindet, lässt sich ohne weitere Untersuchungen nicht entscheiden, für unsern Zweck ist es indessen gleichgültig, ob sich objectives Licht oder nur die subjective Empfindung davon über die Netzhaut ausbreite.

Ich werde jetzt nachzuweisen suchen, dass eines der auffallendsten von Brewster's Resultaten in der That von einer Vermischung des regelmässig gebrochenen Lichtes mit

¹⁾ S. meine »Beschreibung eines Augenspiegels zur Untersuchung der Netzhaut im lebenden Auge «. Berlin, 1851.

solchen herrührt, welches theils außerhalb theils innerhalb des Auges unregelmässig zerstreut ist. Ich meine die angebliche Isolation weißen Lichtes im Gelb des Spectrum durch Glas, welches mit Smalte blau gefärbt ist. bekannt, dass durch solches Glas einige dunkle Streifen in der weniger brechbaren Hälfte des Spectrum erzeugt werden. Es bleiben zwischen ihnen mehrere farbige Bänder stehen, nämlich 1) das äußerste Roth, die Linien A und B umfassend, ganz ungeschwächt; 2) ein Band von röthlichem Orange zwischen den Linien c und D, äußerst schwach; 3) ein gelbes Band, an dem einen Rande in das Orange, am andern in Grün ziehend, weniger geschwächt als das vorige. Zwischen diesem Gelb und dem Grün befindet sich ein nicht ganz dunkler Zwischenraum, während Blau und Violett wieder fast ungeschwächt erscheinen. Brewster macht nun darauf aufmerksam, dass während die ursprüngliche Farbe des gelben Bandes ein reiches Gummiguttgelb sey, derselbe durch eine gewisse Dicke des blauen Glases mattgelb, durch eine noch größere Dicke weißgrünlich aussehe, und dass die letztere Farbe sich durch fernere Einschaltung von andern Farbstoffen, namentlich Kupferlösungen und rother Tinte endlich in Weiss verwandeln lasse. Dieses Weiss, behauptet er ferner, sey durch das Prisma nicht zu zerlegen, aber, wenn ich den Sinn seiner Ausdrücke richtig begriffen habe, hat er das niemals durch ein zweites Prisma erprobt, was überdiess ohne erhebliche Abänderungen der Methode gar nicht auszuführen war, sondern schliesst es nur daraus, dass dieses weisse Licht unzerlegt durch das erste Prisma gegangen sey.

Das blaue Glas, welches mir zu Gebote stand, zeigte die von Brewster angegebenen Erscheinungen in folgender Weise. Durch eine Platte gesehen war der gelbe Streifen im Spectrum des Tageslichtes sehr lichtschwach weißlich und etwas grünlich gelb, im Spectrum der der Sonne zunächst liegenden Stellen des Himmels dagegen von sehr reinem glänzenden Gelb. Durch zwei Platten gesehen, verschwand er im Tageslicht gänzlich, im directen

Sonnenlicht sah er fast weiss aus, und zog sich bei grösserer Lichtstärke in das Grüngelbe, bei schwächerer in Neben diesem mässig hellen Streifen hat natürlich das Blaue und Violett des Spectrum eine blendende Helligkeit, und auch der Streifen des äußersten Roth ist sehr lichtstark. Durch drei Platten im directen Sonnenlichte wurde das gelbe Band blauweiss. Die Aenderung der Farbe war etwas geringer, wenn die Platten nicht zwischen Prisma und Auge, sondern vor den Spalt, d. h. zwischen Lichtquelle und Spalt gesetzt wurden. Bedenken wir nun, dass die Sonne über 50000 mal heller ist als die hellste von ihr erleuchtete weisse Fläche, und dass das Gelb im ursprünglichen Spectrum für das Auge die ganz unerträgliche Helligkeit der Sonne hat, durch zwei blaue Glasplatten aber wie eine mässig stark beleuchtete Papiersläche erscheint, so wird es in Ermangelung genauerer Messungen nicht sehr entfernt von der Wahrheit seyn, wenn wir annehmen, dass der hundertste Theil des Gelb durch eine, der zehntausendste durch zwei Glasplatten gehe. auch nur der zehntausendste Theil des ungeschwächt durch die Glasplatten gehenden farbigen Lichts wegen der besprochenen Unregelmässigkeiten der Brechung auf die Stelle der Netzhaut fällt, welche gleichzeitig das Gelb aufnimmt, so müssen wir Mischungen bekommen, deren Farbe sich bedeutend vom reinen Gelb entfernt. Durch Zumischung von indigblauem Lichte zum Gelben geht letzteres aber wirklich, wie ich in meiner Untersuchung über die zusammengesetzten Farben gezeigt habe, erst in weissliches Gelb. dann in Weiss, endlich in bläuliches Weiss über. dem Gelb im Spectrum des Smalteglases zunächst stehenden Farben Roth und Grün, können durch verschieden starke Einmischung das Weiss noch etwas in Roth oder Grün verändern, und so alle die Farbenstufen erzeugen, welche man durch verschiedene Dicken des blauen Glases sieht.

Da man nun bei Brewster's Methode stets alle Theile des Spectrums, geschwächte und ungeschwächte, vor sich hat, und deshalb die unregelmäsige Zerstreuung der hel-

leren Farben im Auge nicht verhindern kann, so kommt es darauf an, seine Versuche nach einer anderen Methode zu wiederholen, wobei man die störenden Farben aus dem Gesichtsfelde ganz oder fast ganz entfernen kann. trachtet man das Spectrum durch ein Fernrohr, so kann man zwar leicht jede gewünschte Farbe isolirt erscheinen lassen, aber die unregelmässigen Brechungen und Reflexionen des Lichts außerhalb des Auges werden durch die Gläser des Fernrohrs vermehrt. Die Farbenveränderungen des gelben Streifen fand ich bei isolirter Betrachtung desselben im Fernrohre zwar schwächer, aber sie waren doch noch vorhanden. Eine andere Methode gab mir aber vollkommen gute Resultate. Sie ergiebt sich unmittelbar aus der von Brewster, wenn man durch den Spalt nicht unverändertes Sonnenlicht, sondern schon durch ein anderes Prisma gebrochenes und zwar davon allein diejenigen Strahlen einfallen lässt, deren Farbenveränderung untersucht werden soll. Mein Verfahren ist folgendes: Von einem Spiegel reflectirte Sonnenstrahlen fallen durch einen ersten verticalen Spalt in ein dunkles Zimmer und auf ein verticales Prisma. Unmittelbar hinter diesem steht eine Linse, welche das zu einem Spectrum ausgebreitete Bild des ersten Spaltes auf einem Schirme entwirft. befindet sich ein sehr feiner verticaler zweiter Spalt. Das Licht von demjenigen Farbenstreifen des Spectrums, welcher gerade auf diesen Spalt fällt, geht durch den Schirm hindurch, das übrige wird abgeschnitten. Der Beobachter steht hinter diesem zweiten Schirme, dessen Rückseite gut geschwärzt, am besten mit schwarzem Sammt überzogen ist, und betrachtet den Spalt durch ein zweites, möglichst vollkommenes Prisma. Wenn im ersten Prisma und der Linse gar kein Licht zerstreut würde, so würde nur homogenes Licht einer bestimmten Farbe auf und durch den zweiten Spalt fallen, und diess eben wegen seiner Homogenität durch das zweite Prisma angesehen kein Spectrum bilden, sondern als ein ebenso schmaler Streifen wie mit blossem Auge erscheinen. Da aber gleichzeitig ein wenig weißes

unregelmäßig gebrochenes Licht einfällt, so bildet dieses ein sehr lichtschwaches Spectrum, in welchen sich nur ein einzelner Farbenstreifen, der des regelmäßig gebrochenen Lichtes sehr glänzend darstellt. Wenn nun auch im zweiten Prisma und im Auge wiederum etwas Licht zerstreut wird, so besteht dieß hauptsächlich aus dem des hellen Streifens, und kann diesem zugemischt seine Farbe nicht verändern, weil es ihm homogen ist. Von den übrigen Farben kommen nur die im ersten Prisma unregelmäßig gebrochenen Theile durch den Spalt, und deren Lichtmenge ist so gering, daß, was davon im zweiten Prisma und im Auge des Beobachters noch zerstreut wird, nicht mehr wahrgenommen werden kann.

Man kann bei dieser Methode auch einen beliebig breiten Streifen des Spectrums hell machen, wenn man statt des ersten Spaltes einen mehr oder minder breiten rechteckigen Ausschnitt anbringt. Dann wird das Spectrum des ersten Prisma ein unreines, d. h. an jeder Stelle desselben decken sich verschiedenartige benachbarte Farbenstreifen in einer gewissen Breite, es fällt also auch verschiedenartiges regelmässig gebrochenes Licht durch den Spalt, und wird durch das zweite Prisma in die einzelnen Farbentöne zerlegt, die es enthält. Man erhält dadurch ein mehr oder minder breites, scharf begränztes, mit den entsprechenden Fraunhofer'schen Linien versehenes, helles Band aus denjenigen Farben bestehend, welche im Spectrum des ersten Prisma sich über dem Spalt deckten, während die übrigen Theile des zweiten Spectrum nur von zerstreutem Lichte erleuchtet sehr lichtschwach bleiben. Auf diese Weise gelingt es zum Beispiel außerordenlich gut das jenseit der Linien H liegende, wegen seiner Schwäche neben den übrigen Farben für gewöhnlich unsichtbare Violett frei von allem weissen Lichte in einer mindestens ebenso großen Breite sichtbar- zu machen, als das gewöhnlich sichtbare Violett zwischen den Linien G und H einnimmt. der gewöhnlichen Methode es in Fernröhren zu zeigen, in denen das übrige Spectrum abgeblendet ist, pflegt es mit

einer fast überwiegenden Menge weißen Lichts gemischt zu seyn.

Isoliren wir uns nun nach dieser Methode das Licht des gelben Bandes im Spectrum des Smalteglases, und unterwerfen es der Absorption von einer gewissen Anzahl von Platten dieses Glases, die wir vor dem ersten, oder zweiten Spalt oder vor dem Auge einschieben, so erhalten wir ganz andere Resultate, als nach Brewster's Methode. Das Gelb bewahrt nämlich nun, auch nachdem es durch zwei, drei, ja selbst vier blaue Platten gedrungen ist, seine ursprüngliche reine und gesättigte Farbe. Ich bemerke übrigens, das zu dem Gelingen dieses Versuches nicht einmal ein absolut dunkles Zimmer gehört, wenn nur der zweite Schirm hinreichend dunkel schwarz ist, und die Glasplatten vor dem ersten Spalt eingeschaltet werden.

Brewster's Erklärung kann neben dieser Beobachtung nicht bestehen. Seiner Ansicht nach soll das Licht des gelben Bandes, wenn es durch Kobaltglas weifslich geworden ist, aus Licht gleicher Brechbarkeit bestehen, also durch Brechung in Prismen nicht weiter in verschiedenfarbiges Licht zerlegt werden können. Bei dem beschriebenen Versuche erscheint das Licht des gelben Bandes, so wie es in der ersten Spalte ankommt, in der That weißslich, wenn wir es aber durch ein zweites Prisma betrachten, so wird es in reines gelbes und anderfarbiges Licht zerlegt, ist also nicht von gleicher Brechbarkeit, sondern in der That, wie es die von mir gegebene Erklärung fordert, gemischt aus Strahlen verschiedener Brechbarkeit. Brewster's Verfahren konnte eine Zumischung fremdartigen Lichts, sey es nur in den Prismen und Glasplatten oder erst im Auge, nicht vermieden werden. Eben deshalb ist auch erklärlich, dass er durch Einschaltung noch anderer färbender Medien die weiße Farbe des besprochenen Bandes reiner machen oder in das Rothe und Grüne ziehen konnte.

Eine zweite Möglichkeit der Täuschung liegt in den physiologischen Erscheinungen des Contrastes, welche sehr

leicht die Beurtheilung der Farben beeinträchtigen, besonders wenn wir ein schwach erleuchtetes farbiges Feld neben einem sehr viel helleren betrachten. Brücke1) hat neuerdings darauf aufmerksam gemacht, dass selbst ganz dunkle Stellen des Gesichtsfeldes neben helleren farbigen von einem farbigen Scheine übergossen erscheinen, welcher bald der erregenden Farbe gleich, bald complementär, bald noch anders gefärbt ist. Er nennt die Farbe dieses Scheins die inducirte Farbe. Er fand, dass bei dem von ihm angewendeten Grade von Helligkeit, Roth das complementäre Grün, Grün aber auch Grün, Violett Blau, Blau und Gelb dagegen keine recht entschiedenen Farben induciren. Nachdem ich diese Versuche bei verschiedenen Graden von Helligkeit wiederholt habe, glaube ich Brücke's Ausspruch dahin modificiren zu können, dass bei sehr starkem Lichte sich immer dieselbe Farbe über das dunkle Feld ausgiesst, welche das erleuchtete hat, ein Phänomen, dessen muthmassliche Gründe wir oben besprochen haben. Bei schwachem Lichte dagegen inducirt sich wohl immer die Complementarfarbe, und zwar, wie auch Brücke fand, viel lebhafter, wenn das Auge bewegt wird, als wenn es einen Punkt fixirt, bei mittlerem Lichte dagegen verhalten sich verschiedene Farben verschieden; sie geben bald dieselbe. bald die entgegengesetzte, bald unbestimmte Färbungen, es scheinen sich hier die beiden entgegengesetzten Erscheinungen zu bekämpfen. Aber auch mir scheint. mit Brücke übereinstimmend, dass Roth leichter die Complementärfarbe giebt, als Grün und Violett.

Hierauf scheint mir namentlich ein überraschender Versuch von Brewster zurückzuführen zu seyn, wodurch er die Anwesenheit von grünem Licht im Gelb, Orange und selbst im Roth in der Nähe der Linie C, nachzuweisen sucht. Als absorbirende Mittel gebraucht er dazu Portwein, Perubalsam, Pech, Schwefelbalsam oder rothen Glimmer.

Ich

Untersuchungen über subjective Farben, Denkschr. d. Acad. d. Wissenschaft zu Wien Bd. III.

Ich habe die Versuche mit Perubalsam, Schwefelbalsam und Pech wiederholt. Dünnere Lagen davon lassen Roth, Gelb und Grün des Spectrum stehen, während sie Blau und Violett auslöschen. Dabei scheint aber das Grün mindestens bis zur Linie D, welche eigentlich im Goldgelb steht, und häufig auch noch darüber hinaus in die Gegend des röthlichen Orange zu reichen. Unmittelbar an das Grün scheint das Roth zu stoßen. Also die gelbgrünen, gelben, goldgelben und selbst wohl die orangenen Farbentöne scheinen grün geworden zu seyn, und das Grün ist so entschieden und lebhaft, dass man sich in der That schwer entschliesst an eine subjective Farbentäuschung zu glauben. Das Vorhandenseyn einer solchen wird aber schon durch den Umstand angedeutet, dass die Gränze des Grün viel mehr in das Roth hineinrückt, wenn man das Auge auf den verschiedenen Farbenstreifen wandern läfst, als wenn es anhaltend auf dem grünen Theile des Spectrum verweilt. Im ersteren Falle treffen die gelblichen Farben auf Netzhauttheile, welche kurz vorher glänzendes Roth gesehen haben, und deshalb zur Erzeugung des complementären Blaugrün neigen. Im zweiten Falle ist die Erregung der inducirten Farbe auf den nebenliegenden Theilen der Netzhaut viel schwächer. Dass aber die Erscheinung auf einer subjectiven Täuchung beruhe, zeigt sich sogleich, wenn man nach der von mir oben beschriebenen Methode die gelbgrünen, gelben oder goldgelben Farbenstreifen isolirt, und so isolirt durch verschieden dicke Schichten der genannten braunen Körper betrachtet. erscheinen dann ganz unverändert, ohne die geringste Hinneigung zum Grün.

Durch dickere Schichten der braunen Flüssigkeiten gesehen verschwinden im Spectrum auch das Grün, Gelb und ein Theil des Orange. Man sieht dann an dem Saume des stehen gebliebenen Roth nach der Seite des Orange zu noch ein ganz schwaches grünes Rändchen, selbst bis ganz nahe an die Linie C, wo das Roth kaum noch einen orangenen Schein hat. Der grüne Saum ist zu lichtschwach

34

und schmal, als dass es möglich wäre sein Licht zu isoliren, und einzeln zu untersuchen. Davon aber, dass schwaches roth orangenes Licht neben starkem rothem grün erscheinen kann, überzeugt man sich leicht, wenn man auf eine rothe Glastafel eine kleine mennigrothe Papierscheibe klebt und sie gegen einen sehr hellen Grund, z. B. den hellen Himmel, hält, während das Papier ganz schwach beleuchtet ist. Bei passender Stärke der Beleuchtung erscheint es grün.

Ferner scheint mir die violette Färbung des Blau bis in die Nähe der Linie F, bei der Absorption durch gelbe Flüssigkeiten, Olivenöl, Saft der Coreopsis tinctoria u. s. w. zu den subjectiven Complementärfarben zu gehören. Ich habe die Versuche mit Olivenöl wiederholt, und das Violett deutlich zwischen den Linien F und G gesehen, wo es sonst nicht vorkommt, bis nahe an F heran, aber nur dann, wenn diese Gegend des Spectrum sehr lichtschwach war.

Das Oel verändert die Helligkeit das Roth, Gelb und Grün nicht merklich, schwächt aber das Blaue sehr und löscht das Violett fast ganz aus. Ließ ich durch den Spalt das Licht hell erleuchteter Wolken einfallen, so sah ich die ersteren Farben hell, das Blau lichtschwach und violett, das Violett gar nicht. Ließ ich aber Sonnenlicht einfallen, so wurde die Gegend zwischen den Linien F und G heller und verlor ihren violetten Schein. Isolirt man sie von den anderen Farben des Spectrum in der oben beschriebenen Weise, so sieht man das Blaue ebenfalls ganz in seiner ursprünglichen Farbe. Ich glaube daher, daß es in dem durch Olivenöl gesehenen Spectrum durch das dem benachbarten hellen Grün complementäre Carminroth überdeckt und violett geworden war.

Auch noch eine andere Methode kann ich in diesen und ähnlichen Fällen zur Prüfung empfehlen. Man setze vor den größten Theil des Spaltes die absorbirende Substanz, vor dem übrig bleibenden Rest desselben weißes, dickeres oder dünneres, geöltes oder nicht geöltes Papier, welches man so auswählt, dass die zu untersuchende Stelle in dem Absorptionsspectrum ebenso hell wird, wie die entsprechende des durch das Papier gegangenen Lichtes. So wird man bei der Absorption durch Oel sehen, daßs auch in dem Papierspectrum das Blau zwischen den Linien F und G violett erscheint. Zum Gelingen des Versuchs muß die Breite des Absorptionsspectrum die des Papierspectrum bei weitem überwiegen.

Aus den angeführten Thatsachen geht genugsam hervor, dass auch im Spectrum subjective Farbenänderungen durch Contrast nicht nur ebenso gut, wie in Zusammenstellungen anderer Farben, sondern vielleicht noch lebhafter und täuschender wegen der größeren Lebhaftigkeit der einfachen Farben eintreten können. In anderen Fällen lassen sich diese Veränderungen nicht gerade auf Induction von Complementarfarben zurückführen. Ein solches Beispiel, auf welches sich Brewster berust, ist in dem Spectrum des Smalteglases der Streif im röthlichen Orange, der etwa von der Linie C bis D reicht. Er ist viel dunkler als der danebenliegende rothe und gelbe Streif, und scheint zwischen diesen beiden, bei gewöhnlicher Helligkeit des Spectrum gesehen, ganz dieselbe rothe Färbung darzubieten, wie der Streifen des äußersten Roth. In einem stärker beleuchteten Spectrum erkennt man aber deutlich, dass er in das Orange zieht. Brewster hatte den Streifen zuerst 1) orange-roth (orange-red) genannt, später 2) beruft er sich darauf, dass J. Herschel 3) ihn rein roth gefunden habe, und glaubt darin eine Veränderung der Farbe durch Absorption zu sehen. Auch hier genügt es, den betreffenden Streifen sich abgesondert darzustellen, um sich zu überzeugen, dass seine Farbe durchaus nicht verändert sey. Ebenso verhält es sich mit dem grünlichblauen Farbentönen auf der grünen Seite der Linie F, welche, wie Brewster bemerkt, durch ein tiefblaues Glas (wahrscheinlich Smalteglas) gesehen, grün werden. Sobald man sie

¹⁾ Edinburgh Transactions. Vol. IX. P. II. p. 439.

²⁾ In der Antwort gegen Airy.

³⁾ Treatise on Light, Art. 496 u. 506.

isolirt untersucht, findet man keine Farbenänderung an ihnen.

Endlich kommt bei einigen Versuchen von Brewster noch eine andere physiologische Thatsache in Betracht, dass nämlich dasselbe homogene Licht bei verschiedener Lichtstärke nicht ganz gleiche Farbeneindrücke hervorruft. Bei blendender Helligkeit scheinen vielmehr alle Farben Am leichtesten geschieht diess mit dem weiß zu werden. Violett, welches im Spectrum des directen Sonnenlichtes schon bei einem sehr mässigen Grade von Helligkeit weissgrau erscheint und nur einen schwachen violetten Schein behält. Auch zeigte mir Hr. Prof. Moser, dass durch ein sehr dunkles violettes Glas die Sonne vollständig ebenso weiss erschien, wie die stark beleuchteten Wolken, welche man neben dem Glase vorbei erblickte. Ebenso wird das Blau bei einer Helligkeit, welche ohne Belästigung des Auges zu ertragen ist, weissblau, bei stärkerer weiss. Das Grün wird erst gelbgrün, ehe es wie das Gelb bei gesteigerter Helligkeit die Farbe ganz verliert. Roth zeigt die Erscheinung am schwersten und nur bei den höchsten Graden der Helligkeit habe ich es sowohl im Spectrum. als durch ein rothes Glas nach der Sonne blickend hellgelb werden sehen. Um bei den Versuchen darüber die Einmischung jedes andersfarbigen Lichtes zu vermeiden, habe ich sie mit Farbenstreifen des Sonnenspectrums angestellt, welche nach der vorher beschriebenen Methode durch zwei Prismen isolirt und gereinigt waren. Die verschiedenen Abstufungen der Helligkeit habe ich theils dadurch hervorgebracht, dass ich das direct von der Sonne kommende Licht mit solchem vertauschte, welches von verschieden stark beleuchteten Theilen des Himmels ausgegangen war, theils aber auch, weil nach Brewster's Theorie die Farben im Spectrum des Sonnenlichtes denen im Himmelslicht nicht gleich seyn sollen, dadurch, dass ich die Farben des Sonnenspectrum bald direct, bald durch zwei nahe rechtwinklich gekreuzte Nicol'sche Prismen betrachtete. Auch durch Reflexion von unbelegten Glasplatten.

oder indem man sie auf einem weißen Schirm auffängt, kann man ihre Helligkeit ohne Verdacht einer Farbenänderung schwächen.

Wenn also eine gewisse Dicke der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak das Blau des Spectrum hell und weisslich, eine stärkere Dicke es tief dunkelblau erscheinen lässt, so ist daraus nur zu schließen, dass diese Flüssigkeit auch blaue Strahlen absorbirt, aber keineswegs, dass sie weisses Licht aus dem homogenen blauen fortgenommen habe. Ferner erklärt sich daraus, dass das Gelb im Spectrum des Tageslichts oder des blauen Himmels kaum zu bemerken ist, während es in dem viel helleren Spectrum des directen Sonnenlichts einen breiten Raum einnimmt. Das reine Gelb bildet nämlich im Spectrum des Flintglases einen äußerst schmalen Streifen, und ist im blauen Lichte des Himmels schwächer als seine Nebenfarben, so dass man es bei schwacher Vergrößerung des Spectrum zwischen dem breiten und glänzenden Roth und Grün schwer bemerkt. Dagegen sieht man es bei starker Vergrößerung oder isolirter Betrachtung der einzelnen Farben sehr deutlich auch im Himmelslichte. Im Spectrum des directen Sonnenlichtes ist dagegen Gelb die hellste Farbe und von blendendem Glanze. Grün und Roth sind durch gesteigerte Intensität auch gelblich geworden, und deshalb tritt das Gelb so deutlich hervor. Schwächt man aber die Helligkeit des Sonnenspectrum durch Reflexion von unbelegten Glasplatten, oder durch fast rechtwinklich gekreuzte Nicol'sche Prismen, so tritt das Gelb ebenso zurück, wie im Spectrum des Tageslichts. Bestimmt mau außerdem in einem Spectrum von mäßig starkem Sonnenlicht, und in dem des Tageslichts die Farbenstufen der einzelnen Fraunhofer'schen Liniengruppen in der Nähe des Gelb, isolirt von den Nebenfarben, so findet man sie ganz gleich.

Es bleibt nun von den Thatsachen, welche Brewster zur Stütze seiner Theorie angeführt hat, ein Versuch übrig, von dem ich nicht weiß, ob ich seine Wiederholung als gelungen betrachten darf, und einige, welche ich nicht anstellen konnte, weil ich die dazu gehörigen absorbirenden Mittel nicht hatte. Der erstere ist angestellt mit Perubalbalsam. Schwefelbalsam. Pech und rothem Glimmer. Roth des Spectrum soll, durch diese Mittel angesehen, orange erscheinen. Bei mässiger Lichtstärke konnte ich durch die Balsame und Pech, in welchen Abstufungen der Dicke ich sie auch anwandte, nichts davon erkennen; das Roth behielt seine Farbe ganz unverändert. Nur bei grosser Lichtstärke, wo ein das Spectrum umgebender brauner Lichtschein ankündigte, dass viel Licht zerstreut wurde. sah ich das Roth etwas orange. Das erklärte sich aber in diesem Falle aus der Zumischung des zerstreuten braunen, aus Roth, Gelb und etwas Grün zusammengesetzten Lichtes, und aus der Neigung des Roth bei größerer Helligkeit gelblich zu werden. Vielleicht hat auch Brewster ein so helles Spectrum angewendet. Isolirt man übrigens das Roth nach meiner obigen Methode, so bleibt es stets ganz unverändert.

Verschiedene Versuche sind von Hrn. Brewster mit gefärbten durchsichtigen Oblaten (wafers) aus Gelatine angestellt worden. Ich fand dergleichen hier nicht im Handel, und da nur die Farben, nicht die Farbstoffe angegeben waren, konnte ich sie mir nicht darstellen. Uebrigens scheint mir der Gebrauch solcher Oblaten deshalb bedenklich, wenigstens wenn sie zwischen Auge und Prisma eingeschaltet werden, weil auch die besten Leimplatten, wie man sie zwischen Glasplatten aus dem reinsten Hausenblasenleim bildet, nicht zu den klar durchsichtigen Körpern gehören. Wenn man auch durch ein solches Blatt ziemlich gut hindurchsehen kann, so machen mehrere übereinander das Bild nebelhaft, zum Beweise, dass sie viel Licht zerstreuen. Diess würde in der That auch die Wirkung erklären, welche orangene, gelbe und grüne solche Oblaten haben sollen, das Roth des Spectrum orange zu färben. Es genügt dazu die Zerstreuung des vorwaltenden farbigen Lichtes über das Roth. Wodurch eine grüne

solche Oblate ein weissliches Band im Blau hervorbringt, weis ich nicht zu ermitteln, da ich den Versuch nicht wiederholen kann.

Ein blassrothes Glas, welches das Grün zwischen b und F absorbirt (wahrscheinlich mit Goldpurpur gefärbt), und ein blassgelbes, welches das Blau schwächt, sollen combinirt das Blau violett machen. Die Erklärung wird dieselbe seyn, wie beim Olivenöl.

Roth von einer Messingplatte reflectirt, soll nach J. Herschel orange werden. Die Mittel zur Erklärung davon hat Airy in seiner Abhandlung gegen Brewster gegeben.

Ich habe jetzt die von Brewster vorgebrachten Thatsachen alle erwähnt. Wenn ich auch nicht alle Versuche nachahmen und widerlegen konnte, so glaube ich, geht aus den Erörterungen über die, deren Wiederholung mir gelungen ist, zur Genüge hervor, dass bei seiner Methode mehrere bisher unbeachtete Umstände von Einfluss sind, welche eine sichere Beurtheilung der Farben unmöglich machen, und den bisjetzt von ihm hingestellten Thatsachen alle Beweiskraft für seinen Zweck nehmen. Um gültige Gründe zur Widerlegung der bisher angenommenen Verbindung der Brechbarkeit oder Wellenlänge mit der Farbe zu gewinnen, muss man jedensalls eine andere gesichertere Beobachtungsmethode anwenden, ähnlich derjenigen, welche ich in dieser Abhandlung beschrieben habe, wobei eine Hauptbedingung ist, dass die zu untersuchenden Farben von den übrigen abgesondert und von den letzten Spuren unregelmässig gebrochenen Lichtes frei sind.

II. Ueber das Dellmann'sche 1) Elektrometer; von F. Dellmann.

1. Historisches.

Das durch die vortrefflichen Abhandlungen des Hrn. Dr. Kohlrausch bekannter gewordene Elektrometer nannte ich in der Programm-Abhandlung des Kreuznacher Gymnasiums vom Jahr 1842 ein neues, und dazu berechtigten mich die Construction und die Leistungen des Instrumentes.

Was die Construction betrifft, so ist zwar der Grundgedanken der Coulomb'schen Drehwaage beibehalten; indessen ist derselbe durch zwei wesentliche Vorrichtungen erweitert, durch das Streifchen und den Querdraht. Letzterer ist zur Erhöhung der Empfindlichkeit sehr wesentlich, wie aus meinen früheren Angaben und aus einer Abhandlung Andriessen's (diese Annalen Bd. 62, S. 493 ff.) hervorgeht. Auch dient dieser Querdraht dazu, mit dem Principe der Torsionswaage einen Gedanken des Säulen-Elektroskos zu verbinden und dabei die Unbequemlichkeit dieses Instrumentes möglichst zu vermeiden, wie diess Bd. 55, S. 308 dieser Annalen gezeigt worden. Zu den Eigenthümlichkeiten meines Instrumentes gehört auch eine große Leichtigkeit der Herstellung und der Behandlung, wenn man dasselbe bloss als Elektroskop benutzen will und das beachtet, was Bd. 55, S. 306 ff. und Bd. 58, S. 51 ff. dieser Annalen angegeben worden.

In Rücksicht auf die Leistungen des Instrumentes wird verwiesen auf die neun Abhandlungen des Hr. Dr. Kohlrausch, besonders auf die Vergleichung des Apparates mit der Coulomb'schen Drehwaage, welche Kohlrausch Bd. 72, S. 360 ff. dieser Annalen gegeben hat. Ferner wird auf

Da das Instrument die Einführung, vielseitige Vervollkommnung und so fruchtbare Anwendung Hrn. Dr. Kohlrausch verdankt, so glaube ich von dessen Benennung nicht abgehen zu dürfen.

die große Empfindlichkeit aufmerksam gemacht, wie sich diese besonders in der Bd. 58, S. 50 dieser Annalen unter No. 2. angeführten Erscheinung ausspricht.

Das Instrument habe ich von vornherein Elektrometer genannt, weil in seiner Grund-Idee die Hoffnung ausgesprochen lag, es zum Messen benutzen zu können. Hrn. Kohlrausch gehört das Verdienst, diese Hoffnung weit über meine Erwartung verwirklicht zu haben.

Es sind nicht Alle, welche mein Instrument ganz oder auch nur theilweise benutzten, so gewissenhaft gewesen, wie dieser vortreffliche Physiker. Er führt schon den Hrn. Dr. Romershausen an, welcher das Instrument noch einmal beschreibt mit einer ganz unwesentlichen Abänderung ohne den Namen des Urhebers zu nennen. Andriessen hat den Ouerdraht auf das Goldblatt-Elektroskop übertragen, und dadurch die trockene Säule entbehrlich gemacht für diess Instrument. Er schreibt eine Abhandlung (siehe oben) über: »Eine neue Einrichtung am Goldblatt-Elektroskop, « ebenfalls ohne zu sagen, dass er diese neue Einrichtung von mir habe. Hr. Prof. Dr. Frick, Verfasser der »physikalischen Technik, « fehlt aus Unkenntnis. Die Andriessen'sche Erfindung wird in dem genannten Buche einem Dallmann zugeschrieben, und mein Apparat, der in einer verschlechterten Abbildung gegeben ist, Hrn. Oersted, obgleich Hr. Dr. Kohlrausch schon Bd. 72, S. 353 und 354 gezeigt hat, dass das Oersted'sche Elektrometer wenig vom Peltier'schen abweicht. Es ist wahr, ich habe die Abhandlung Bd. 55, S. 308 ff. dieser Annalen, in welcher mein Elektrometer beschrieben ist, mit der Ueberschrift versehen: "Ueber das Oersted'sche Elektrometer, « um dadurch anzudeuten, was auch in der Abhandlung selbst angegeben, dass ich durch dasselbe auf meines hinüber geleitet worden.

Der Tadel, welchen Hr. Prof. Müller in seinem Bericht über die neuesten Fortschritte in der Physik S. 27 ausspricht, ist ganz unbegründet und in folgender Weise entstanden. Bd. 58, S. 49 dieser Ann. muß die Parenthese

in der 2. Zeile meiner Abhandlung heißen: (Bd. 55. S. 301). Statt des zweiten ist hier mein erster Aufsatz citirt. Als ich dieß vor etwa 9 Jahren las, wollte ich gleich die Berichtigung folgen lassen, versäumte es aber. Hr. Prof. Müller wird nun wohl nicht anstehen, seinen Tadel zurückzunehmen. Er wird in dem angeführten Aufsatze Alles finden, was er vermißt hat.

Das angeführte falsche Citat ist wahrscheinlich auch eine Ursache gewesen, dass in Rede stehende Instrument nicht früher bekannt geworden; denn in den neuesten physikalischen Lehrbüchern, so weit ich sie kenne, ist es nicht erwähnt '). In der genannten Programm-Abhandlung, von der ich eine Parthie Exemplare auf der Naturforscher-Versammlung in Mainz vertheilte, ist gezeigt worden, dass sich der bei Weitem größere Theil der Spannungs-Elektricitätslehre an die Erscheinungen knüpfen lässt, welche man mit diesem Instrumente leicht und sicher hervorrufen kann. Deshalb hat es noch ein besonderes didactisches Interesse, weil es zum Gebrauche in Schulen sehr geeignet ist. Da nun das Studium der Elektricitätslehre auch für das practische Leben immer mehr an Bedeutung gewinnt und unsere Zeit immer mehr zu einer Vermittelung der Wissenschaft mit dem Leben drängt, so möchte es nicht unpassend erscheinen, hier noch einmal auf den Inhalt jener Programm-Abhandlung aufmerksam gemacht zu haben; jedenfalls aber gehört die Erwähnung derselben in eine kurze Geschichte des Instrumentes.

2. Das Elektroskop.

Es ist nöthig, bei dem in Rede stehenden Instrumente fortan das Elektroskop vom Elektrometer zu unterscheiden.

1) Hr. Prof. Müller sagt im 2. Bande seines Lehrbuchs der Physik S. 140, dass das von Fechner verbesserte Säulen-Elektroskop das empfindlichste aller bisjetzt bekannten und ein für die leichte und sichere Anstellung der Volta'schen Fundamentalversuche wahrhast unentbehrliches Instrument sey. Und doch hat er im Herbste 1842 in Mainz mein Instrument gesehen und damals eine Abhandlung von mir erhalten.

Was nun das Elektroskop betrifft, so ist mehrfach die von Romershausen zuerst angegebene Abänderung als eine Verbesserung gepriesen worden. Ich lasse die Sache dahin gestellt seyn; jedoch kann ich nicht unbemerkt lassen, dass das Biegen des Drahtes, den man zum Waagebalken nimmt, wenigstens ebenso leicht ist, wie das Ausschneiden des Streifchens, und an dem Bügel hängt der Waagebalken mit mehr Stabilität. Dass der gerade Waagebalken beim Gebrauche practischer sey, als der mit einem Bügel versehene, habe ich nicht gefunden. Hr. Prof. Müller meint, die Art, wie ich das Streifchen befestigt habe, sey etwas ungeschickt; aber bei dieser Befestigung habe ich gar keine Geschicklichkeit zeigen können, da sie zu einfach ist. Die einzige Verbesserung, welche ich seit 9 Jahren habe anbringen können, ist die, dass ich das Glas mit seinem Boden in einen papiernen oder messingenen Fuss fest eindrücke und diesen Fuss auf ein größeres Brettchen leime, oder schraube, um dem Instrument eine festere Stellung zu geben. Auch ist es eine Erleichterung in der Anfertigung, wenn man den Kokonfaden oben direct an den Draht klebt, welcher durch den Deckel geht, sowie unten an dem Bügel des Waagebalkens erst einen kurzen leinenen Faden bindet und dann an diesen den Kokonfaden kittet. Dieser äußerst einfache Apparat leistet mir weit mehr, als mein sehr empfindliches Säulen-Elektroskop.

3. Das Elektrometer.

Als ich in neuerer Zeit, aufgemuntert durch mannigfache Anerkennungen, besonders aber durch die schönen
Arbeiten des Hrn. Dr. Kohlrausch, wieder anfing mich
speciell mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, war es
meine Hauptabsicht, die Anfertigung und Anwendung dieses Mes-Instrumentes möglichst zu erleichtern, sowie die
Genauigkeit der Messung möglichst sicher zu stellen. Briefliche Aeusserungen des Hrn. Kohlrausch, wie, man werde
sich mit der Zeit nicht mehr von diesem Instrumente wehren können, und, das Instrument verdiene weitere Ver-

breitung, konnten mich in meiner Absicht nur befestigen. Der Bau-Plan für das Instrument, wie er behufs dieses Zwecks sich allmälig mir ausbildete, war folgender.

- Die Bewegung, durch welche Waagebalken und Streifchen mussten in Berührung gesetzt werden, sollte durch eine Schraube geschehen, weil mir die Schraubenbewegung hier jedenfalls am geeignetsten schien. Es boten sich nun zwei Wege dar, entweder den Waagebalken herunter zu lassen, oder das Streifchen zu heben. Beide habe ich versucht, werde aber bei ersterm stehen bleiben.
- Die Luftströmungen mussten auf ein Minimum reducirt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Raum des Apparates möglichst verengt. Mein Gefäß ist vom Boden bis zum Deckelglase nicht ganz einen Zoll hoch, und das Rohr, in welchem der Glasfaden hängt, ist unten nur so weit, dass der Stift, an welchem der Glassaden oben befestigt ist, eben hindurchgeht.
- 3. Die Störungen des Schellacks mussten durch seine Entfernung von den Haupttheilen und durch seine Vertheilung auf den ganzen Kreis möglichst beseitigt werden.
- Zur Vermeidung der Parallaxe und zu bequemerem und schnellerem Ablesen der Winkel, welche Waagebalken und Streifchen mit einander bilden, sollte die Spiegelung benutzt werden.

Es ist wohl nur ein Glück zu nennen, wenn bei der Ausführung dieses Planes die einzelnen Punkte sich gegenseitig unterstützten und so das Resultat meine Erwartungen bei Weitem übertraf. Das Instrument, welches ich nun schon seit längerer Zeit gebrauche, lässt an Bequemlichkeit der Handhabung und Leichtigkeit der Herstellung kaum noch Etwas zu wünschen übrig, wenn man die Schwierigkeiten, welche mit genauen Messungen elektrischer Quantitäten verbunden sind, in Erwägung zieht.

Nach diesen Bemerkungen liegt mir nun zunächst ob, die Zeichnung auf Taf. II. 1) Fig. 15 und 16 zu erläutern, und dann noch einige Bemerkungen über die Anfertigung P.

1) Die Tasel ist bereits dem Heste VI. beigegeben.

Digitized by Google

und Anwendung des Apparates beizufügen. Es wird bezeichnet durch

- a der Boden des messingenen Gefässes,
- b der breite, ringförmige Seitentheil desselben,
- .c der schmale Ring zum Befestigen des Deckelglases,
- d der eiserne Ring, in welchem das Gefäs hängt,
- e die drei Füsse desselben (von denen nur 2 zu sehen)
- f der Entlader.
- g der Zuleitungsdraht,
- h der Träger des Streifchens mit einem Einschnitte oben zur Aufnahme desselben,
- i das Streifchen,
- k der Waagebalken,
- l der kurze, dicke Schellackfaden des Waagebalkens,
- m der Glasfaden,
- n das Deckelglas,
 - o die messingene Büchse zur Aufnahme des untern Endes des Glasrohrs,
 - p die Mutterschraube zum Festhalten dieser Büchse,
 - q die Büchse im Boden,
 - r die Mutterschraube zum Festhalten dieser Büchse,
- 's die Büchse zur Aufnahme des oberen Endes des Glasrohrs,
 - t der Stift für den Glasfaden,
 - u ein Haspel mit 3 Armen zum Drehen dieses Stifts,
 - o der Doppelzeiger,
 - w der Kloben,
 - x die stählerne Schraube zum Heben und Senken des Waagebalkens,
 - y ein Stahlstift, diese Bewegung zu reguliren,
 - z ebenfalls ein solcher,
 - a' der obere Theilkreis,
 - b' der untere,
 - c' das Schräubchen, welches in den Hals von x eingreift, um t und x festzuhalten an einander,
 - d' eine Schellackscheibe zum Isoliren des Streifchens. Man sieht aus der Zeichnung, dass besondere Schwie-

rigkeiten bei der Herstellung des Apparates nicht vorhanden sind, als etwa die in keiner Weise zu umgehende, den zarten Waagebalken gerade zu bekommen. Er sowohl, wie das Streifchen, sind von Silber, das meiste ist von Messing.

Die Schellack - Säule, welche sich in der Boden - Büchse befindet, wird sehr bequem hineingebracht, wenn man einen passenden Metall-Stift so weit in die Büchse steckt von unten, als der Schellack hier gehen soll. faste man die einzelnen Schellackblättchen mit der Pincette, erweicht sie in der Alkoholflamme und legt sie in die Büchse, bis die Masse ausreicht. Dann erhitzt man die Büchse so stark in der Flamme, dass der Schellack in der Rüchse festklebt. Jetzt durchbohrt man diese Schellacksäule mit einem erhitzten Draht, steckt den Träger des Streifchens, in welchen vorher schon der Zuleitungsdraht gelöthet worden, hinein, erhitzt auch diesen etwas am oberen Ende und bringt ihn, so lange der Lack weich ist in die geeignete Richtung, soweit man diess mit dem blossen Auge beurtheilen kann. Nachdem man die Büchse im Boden mittelst der Schraube r befestigt hat, steckt man den Theilkreis b' auf, welcher durch 3 Messingstifte festgehalten wird. Das Loch in der Mitte dieses Theilkreises ist nur ein paar Linien weit, und um den Träger des Streifchens genau ins Centrum zu bringen, besitze ich einen messingenen Zapfen, der genau in dieses Loch passt und eine Oeffnung besitzt in seiner Axe, in welche wieder genau der Träger passt. Ist der Kreis aufgesteckt, so erwärmt man den Träger am etwas hervorragenden Ende und steckt dann schnell jenen Zapfen ein, so dass durch ihn während des Erkaltens des Lacks der Träger in der gewünschten Richtung festgehalten wird. Der Träger hat etwa die Oberstäche der beiden Füsschen des Streifchens bei Kohlrausch, weshalb die von ihm aufgestellten Tabellen auch vollkommen für meine Construction gelten. Man könnte einwerfen, dass diese Construction nicht gestatte, den Zuleitungsdraht außer Berührung mit dem Streifchen zu

setzen, was allerdings wahr ist. Allein eine Vorrichtung, diese Berührung aufzuheben, hat vorzüglich den Zweck, den Elektricitäts-Verlust nach außen zu verhüten, und ich wende, wie man sieht, gar kein Mittel an gegen Elektricitäts-Verlust, weil er, wie aus später anzuführenden Beobachtungen hervorgeht, so gering ist, dass man ihn vernachlässigen kann. Die HH. Dr. Riefs und Dr. Kohlrausch wenden auch kein Mittel mehr an zum Austrocknen des Raumes, in welchem der Waagebalken sich bewegt. Es ist wahr, eine Vorrichtung zum Aufheben gedachter Berührung hat noch den Vortheil, untersuchen zu können, in welchem Verhältniss sich ein bestimmtes Elektricitäts-Quantum zwischen Zuleitungsdraht und Streifchen theilt; allein obgleich ich eine sehr einfache zu diesem Zweck eine Zeitlang gebrauchte, habe ich sie doch wieder verworfen, weil sie bei gewöhnlichen Messungen überflüssig ist.

Der Waagebalken besitzt in der Mitte einen nach oben gehenden Theil, welcher dadurch hervorgerufen wird, dass man die beiden Hälften des Silberdrahtes da, wo sie zusammenstofsen, einige Linien lang um einander dreht und dann an das Ende ein Kügelchen schmilzt, welches zum Scheibchen ausgeklopft wird. Dann werden die freien Enden rechtwinklich zum gedrehten Theil ausgebogen und platt geklopft. Der gedrehte Theil hat nicht bloss den Zweck, den Schellack zu entfernen, sondern auch ein Correctionsmittel an die Hand zu geben, und ein Mittel, den Waagebalken leicht zu befestigen. Das Silberscheibchen wird eben in die Alkoholslamme gehalten und dann mit Schellack versehen. Diesen erweicht man abermals in der Flamme und bringt ihn schnell mit dem unteren Ende des vorher schon aufgehängten Glasfadens in Berührung. Geräth die Operation auch nicht jedes Mal, so lässt sie sich leicht wiederholen und durch Ausziehen des Lacks die erforderliche Länge des Fadens herstellen. Man kann jetzt, wo der Waagebalken hängt, meist durch Biegen des gedrehten Theiles einen beim Ankleben gemachten Fehler corrigiren. Auch das Gerade-Biegen des Waagebalkens mus jetzt beendet werden, da durchs Ankleben die vorangegangene Bemühung zu diesem Zweck meist wieder vernichtet wird. Um zu sehen, ob der Waagebalken gerade ist, läst man ihn genau im Centrum auf dem Träger des Streischens ruhen und sieht nach, ob er auf beiden Seiten gleiche Ausschlagswinkel zeigt. Läst man ihn bei dieser Probe im Centrum hängen, so wird er beim Nachsehen durchs Ueberbiegen des Körpers oder durch das Herumgehen um den Apparat gar zu leicht aus dem Centrum kommen, wenn man ein nicht ganz sestes Gebäude bewohnt.

Bleibt der Waagebalken beim Drehen nicht im Centrum, so lässt sich dieser Fehler durch neues Ankleben oder Biegen des gedrehten Theils leicht bis dahin beseitigen, das beim Messen durch die Stellschrauben des Fusses das Centriren selten erfordlich wird. Beim Nichtgebrauche des Instrumentruments muss der Glassaden ausruhen und der Zuleitungsdraht mit dem Entlader in dauernde Berührung gesetzt werden.

Unter den vielen Verdiensten des Hrn. Dr. Kohlrausch um den Apparat gehört auch das nicht geringe, die Glasfäden in Anwendung gebracht zu haben. Ich bin der festen Ueberzeugung, dass man diese fortan zu genauen Messungen kleiner Kräfte häufiger benutzen wird, da sie durch Nichts zu ersetzen sind nach meinen bisherigen Erfahrungen. Die Glasfäden sind zwar sehr zerbrechlich und in der nöthigen Feinheit anscheinend schwierig herzustellen; aber dabei besitzen sie auch eine so vortreffliche Elasticität, dass man sich, wenn man sie nicht zu sehr anstrengt, fast vollkommen auf ihre Angaben verlassen kann. Die elastische Nachwirkung ist bei ihnen sehr gering, wie man sich leicht überzeugt. Ihre Zerbrechlichkeit stört bei einer sorgfältigen Behandlung nicht und sie in der nöthigen Feinheit herzustellen ist nicht schwer, wenn man eine recht kleine Quantität Glas recht weissglühend macht und dann möglichst schnell auszieht. In wie weit die Leichtslüssigkeit des Glases und die Wärme des Raumes, in welchem das Aus-

Digitized by Google

Ausziehen geschieht, mitwirken, das habe ich weniger ermitteln können. Mit ein Paar Glasstäbchen, welche mir Hr. Greiner jun. in Berlin zu überlassen die Güte hatte, gelang es mir beim zweiten Versuche vollkommen. Fäden zu ziehen, von denen der erste in Anwendung gebrachte am freien Pole einer Säule aus 128 Platttenpaaren einen Ausschlagswinkel von 77° gab, wenn der andere Pol mittelet eines Kupferdrahts, der an eine in die Erde vergrabene Zinkplatte gelöthet worden, abgeleitet war. Faden war also empfindlicher, als mehrere von Kohlrausch gebrauchte. Man erhält die Fäden, wenn man sie sich selbst auszieht, auch leicht in der nöthigen Länge und braucht sie also nicht aus Stücken zusammen zu leimen. Es ist zwar für manche Versuche, namentlich für die, welche man behufs der Aufstellung der Tabelle I (Bd. 72, S. 385) von Kohlrausch anstellt, besser, nicht so feine Fäden zu gebrauchen; aber für viele Versuche, namentlich auch für die, welche man anstellt, um die Luftströmungen und die Strömungen durch Schellack kennen zu lernen, sind sehr feine Fäden unerlässlich. Und je feiner die Fäden sind, desto kürzer kann man sie nehmen, desto bequemer wird also das Instrument im Gebrauche.

Ein anderes Verdienst um den Apparat hat sich Hr. Kohlrausch dadurch erworben, dass er gezeigt hat, wie das Instrument zu laden ist, nicht beim Anliegen des Waagebalkens am Streifchen, sondern wenn beide zu einander senkrecht oder fast senkrecht stehen. Man sieht bald, wenn man das Instrument mit genauen Messvorrichtungen ausstattet, dass beim Laden in erster Weise keine constanten Ausschläge zu erhalten sind; denn eine und dieselbe Anzahl von Elementen der Säule giebt sehr verschiedene Ausschlagswinkel; wogegen diese gleich sehr constant werden, wenn man die andere Art zu laden anwendet. Behufs dieser muss man aber eine Vorrichtung besitzen, den Waagebalken leicht und sicher mit dem Streifchen in Berührung setzen und diese wieder aufheben zu können. Die Schraube, welche dazu dient, geht durch 35 Poggendorff's Annal, Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

einen Kloben, der an dem obern Theilkreise befestigt ist. An diese Schraube ist unten ein Zapfen gedrechselt, welcher in eine Oeffnung geht, die in dem Stift sich befindet, an welchem der Glasfaden hängt. Damit der Stift beim Drehen der Schraube sich nicht mit zu drehen braucht, ist an jenen Zapfen ein Hals gedrechselt, in welchen ein Schräubchen mit seinem vorderen Ende genau passt. Diess Schräubchen geht von der Seite in jenes Zapfenloch und wird eingeschroben, wenn der Zapfen eingesteckt ist. Die Bewegung des Stiftes mit der Schraube ist sehr sanft, leicht und schnell zu vollziehen, giebt große Sicherheit (da immer aufwärts geschroben wird bis zum Anschlagen der Stifte y und z), der Raum unter dem Gefässe bleibt frei, sie macht oben die Büchse für die sichere Verschiebung des Stiftes t entbehrlich und die Vorrichtung dazu ist leicht herzustellen.

Bei elektrischen Messungen kommt es außer den anderen Mitteln, welche gewöhnlich bei Messungen in Anwendung gebracht werden, um Sicherheit und Genauigkeit zu erzielen, auch wegen des Elektricitäts-Verlustes noch besonders auf Schnelligkeit der Messung an. Zu diesem Zweck dient besonders das Herablassen des Waagebalkens und die Spiegelung beim Ablesen der Winkel auf dem unteren Theilkreise. Ist die Ladung vollzogen, so haben unten die Hände Nichts mehr zu thun, und indem man mit der einen den oberen Zeiger auf 90° stellt 1), hat man mit der anderen schon den Stift z gefasst, mit welchem die Schraube x heruntergedreht wird. Beim Aufheben der Berührung zwischen Waagebalken und Streifchen ist es ebenso. Indem man mit der einen Hand die Schraube & hinaufdreht. sucht man mit der andern den obern Zeiger auf Null zu stellen, wenn man die Messung mittelst des Ausschlagswinkels vollziehen will. Für das schuelle Ablesen der Winkel auf dem unteren Kreise ist dieser bis zur Spiegelung polirt. Wenn Bild und Waagebalken zusammenfallen, vermeidet man sicher die Parallaxe. Man wählt am pas-

Der Doppelzeiger dient dazu, vorn ablesen zu können, wenn der eine Zeiger mehr nach hinten gekommen.

sendsten eine Lupe von solcher Brennweite, dass man dieselbe, um recht deutlich ablesen zu können, auf den Rand des Gefäses stellen kann, wobei also der Halter für dieselbe wegfällt. Da die Lupe nahe zum Object heran gebracht wird, so darf der Waagebalken, wenn er und sein Bild deutlich werden sollen, nicht weit, höchstens 1 bis 2 Linien, vom Theilkreise entfernt seyn; aber man sieht eben deshalb sehr genau, weil eine Lupe von so geringer Brennweite schon stark vergrößert. Man liest am genauesten ab, wenn man Bild und Waagebalken gleiche Winkel mit demselben oder auch mit verschiedenen Theilstrichen machen läst im Gesichtsfelde und dann den Winkel, welchen beide mit einander bilden, halbirt. So kann man bei einiger Uebung selbst Zehntel bis Zwölftel Grad mit Sicherheit ablesen.

Ein ferneres Verdienst des Hrn. Dr. Kohlrausch besteht darin, darauf aufmerksam gemacht zu haben, dass eine Säule am freien Pol eine sehr constante Spannung besitzt. Will man die Zuverlässigkeit dieses Messinstruments kennen lernen, so ist Nichts besser, als sich einer Säule mit reinem Wasser zu bedienen. Da ein solcher Apparat auch sonst manches Interesse darbietet, so will ich nicht unterlassen, hier eine einfache Construction desselben anzugeben.

Ein hölzerner Rahmen trägt an den 4 Ecken kleine Pföstchen, von denen 2 und 2 durch Latten verbunden sind, welche oben Einschnitte haben, um Querleisten aufnehmen zu können. An diese Querleisten befestigt man auf irgend eine Weise an einer Seitenfläche Korkstöpsel, welche mit dem Messer Einschnitte am vorderen Ende nach der Länge der Leiste bekommen. In diese Einschnitte hängt man die zusammengelötheten Streifen von Kupfer und Zink. Auf den Rahmen mit den Pföstchen steht unter den Querleisten ein zweiter Rahmen, dessen innerer Raum durch Längs- und Querleisten in eine gehörige Anzahl Fächer zur Aufnahme irdener oder gläserner Töpfchen getheilt ist. Die Töpfchen werden mittelst ihres vorstehenden Randes in die Fächer gehängt. Nun werden die gehörig gebogenen

Digitized by Google

Metallstreifen so in die Kork-Einschnitte geschoben und der Rahmen mit den Töpfchen wird so unter die Querleisten gestellt, dass beim Einhängen dieser Querleisten der Kupferstreifen jedes Paars in das eine Töpfchen, der Zinkstreifen in das benachbarte kommt. Die Verbindung der benachbarten Reihen geschieht durch entsprechend gebogene Plattenpaare. Um den Kupferdraht, welcher die Ableitung in den Erdboden besorgt, wickelt man ein paar Mal einen etwas längeren Kupferstreifen. Dieser lässt sich an dem Ableitungsdraht leicht verschieben und das freie Ende desselben kann leicht in ein beliebiges Töpfchen gesteckt werden. Von jedem der beiden Pole gehen Kupferstreifen in die Nähe des Zuleitungsdrahtes des Elektrometers und können leicht durch Biegen mit dem Zuleitungsdraht in Berührung gebracht werden. So lässt sich leicht die Säule in jedem möglichen Verhältniss theilen und die Elektricität eines jeden Theiles nach Qualität und Quantität bestimmen.

Durch Messungen, welche ich während einiger Monate mit einer solchen Säule vorgenommen habe, bin ich zu dem Resultate gekommen, dass die Spannung an den Polen einer geöffneten Kette von der Witterung abhängt, und wahrscheinlich von der Windrichtung. Bei Westwinden herrscht durchschnittlich die + E. der Säule vor. bei Ostwinden die - E. Da bei uns Westwinde vorherrschen, so ist auch durchschnittlich die + E. stärker. Um eine Uebersicht zu geben über die ganze Art und Weise, wie die Messungen angestellt worden, möge folgende Tabelle der Messungen vom 2. Juni hier einen Platz finden, da diese Messungen gerade in mehrfacher Hinsicht ein Interesse darbieten. Ich bemerke zuvor, dass jede Messung nur einmal gemacht wurde und zwar immer ohne Beachtung der Luftströmungen. Der Nordostwind herrschte vor an diesem Tage. Zu der Säule besitze ich zweierlei Querleisten. An der einen sind die Korke mit Schellack befestigt, an der anderen stecken sie in Löchern, welche in die Leisten gebohrt sind. Morgens wurden die ersten gebraucht, Nachmittags die andern.

Messungen vom 2, Juni Nachmittags.

Säulen-	Ausschlags-	Quan-			
theil	winkel.	tum.	Summe.	+ 16.	— 16.
+ 1	$54\frac{2}{8}$	705	705	44,06	
- 1	$55\frac{1}{3}$	720	720		45
+ 16	$3\frac{3}{3}$	44	730	44	
$-\frac{15}{16}$	53 4	686	750		45,73
$+\frac{^{2}}{16}$	9 ³ / ₄	98	742	49	
- 14	513	644	142		47
+ 3	14 ½	139	745	46,33	
$-\frac{13}{16}$	49 <u>5</u>	606	149		46,62
+ 16	19	184	743	46	
$-\frac{12}{16}$	474	559	140	•	46,58
+ 15	$23\frac{2}{3}$	233	749	46,5	
- 11	445	516	749		46,91
+ 16	27 7	279	#C=	46,5	
- 10	43	486	765		48,6
+ 16	$32\frac{1}{4}$	333	767	47,57	
— 9 16	394	434	101		48,22
+ 16	$35\frac{1}{2}$	375	760	46,88	
$-\frac{8}{16}$	$36\frac{1}{4}$	385	760		48,12
+ 19	381	415	763	46,11	
- 7 T 6	331	348	700		49,71
+ 18	411	459	756	45,9	
- 16 T6	$29\frac{1}{3}$	297	756		49,5
+ 11	445	512	750	46,55	
- 15 - 16	25	246	758		49,2
$+\frac{12}{16}$	47	554	740	46,17	
- 16	$20^{\frac{1}{10}}$	195	749		48,75
+ 13	491	601	77 A	46,23	
$-\frac{3}{16}$	16	153	754	•	51
+ 14	51 5	642		45,86	
$-\frac{^{2}}{16}$	$9\frac{3}{4}$	98	740		49
+ 15	$53\frac{1}{2}$	681	500	45,4	
- 1 ¹ 6	33	48	729	•	48
+1	54 3	707	707	44,19	
- -	- 7		Mittel: -	+ 46,07;	 48.

538

Messungen vom 2. Juni Morgens.

Säulen-	Ausschlags-	Quan-			
theile.	winkel.	tum.	Summe.	+ 16.	$-\frac{1}{16}$.
+1	54	691	691	43,19	
-1	$55\frac{1}{6}$	717	717		44,81
+ 16	4	$50\frac{1}{2}$	716‡	50,5	
$-\frac{15}{16}$	52 5	666	1102		44,4
+ 15	$52\frac{2}{3}$	663	711	44,2	
- 16	34	48	/11		48
+ 16	51	629	# 22	44,93	
- e	101	104	733		52
$+\frac{18}{16}$	48‡	582	500	44,77	
$-\frac{3}{16}$	15	144	726		48
+ 3	144	142	=00	47,33	
- 18	49 1	596	738	•	45,85
+ 18	46 3	549	- 42	45,75	•
- 4 16	201	196	745	•	49
+ 116	441	506		46	
- 15 - 16	$25\frac{1}{4}$	252	758		50,4
+ 16	231	230		46	•
- 11	443	514	744		46,73
+ 10	$41\frac{2}{3}$	465		46;5	,
— 1 ⁶	29±	300	765	,-	50
+ 18	38½	415		46,11	
$-\frac{7}{16}$	$32\frac{1}{2}$	336	751	,	48
+ 16	32	330		47,14	
- 16	39	421	751	,	46,77
+ 16	26 3	261		43,5	22,00
- 10 - 16	42½	479	740	20,00	47,9
+ 18	35±	371		46,37	~=1,0
- •	36⁵ 36⁵	389	760	30,01	48,62
— 18 m	anş	903	Mittel: -	45.00	4 7,89.
			TATIFFET: 4	- 40,50;	41,03.

Die Ueberschriften dieser Tabelle lassen kaum noch Etwas zur Erläuterung übrig. Die Quantitäten sind nach der Tabelle II. des Hrn. Kohlrausch (Bd. 72, S. 385 d. Annalen) angegeben, nur sind die Zahlen mit 100 multiplicirt oder das Komma ist weggelassen. Unter der Rubrik "Summe " habe ich jedes Mal die Summe der Einheiten zweier zusammen gehöriger Säulentheile, abgesehen von ihrem Vorzeichen, angegeben. Ich hatte nämlich vorher immer gefunden, dass die Gesammt-Spannung der Säule, wenn die Spannung der Theile auch bedeutend ungleichförmig war, sich ziemlich auf derselben Höhe erhielt, nur mit dem Unterschiede, dass die Spannung der ganzen Säule sich um so höher zeigte, je mehr die Theile der Gleichheit sich näherten. Diess zeigt sich also auch hier wieder.

Zur Entschuldigung mancher ziemlich starken Abweichungen will ich außer dem bereits Angeführten noch bemerken, daß die Zeit der Berührung zwischen dem Polstreifen und dem Zuleitungsdraht ziemlich regelmäßig eingehalten wurde, nämlich 10 Sekunden; aber nicht die Zeit von einer Messung zur anderen. Daraus ergiebt sich aber eine doppelte Fehlerquelle, nämlich wegen der ungleichförmigen Ladung der Säule und der Entladung des Meß-Apparates. Um indessen ohne großen Zeitsverlust den ersten Fehler möglichst zu vermeiden, wurde, wie die Tabelle zeigt, die Säule stets so getheilt, daß die nächst vorangegangene Theilung möglichst wenig von der nachfolgenden verschieden war.

Als Haupt-Ergebniss aus den obigen Messungen steht fest, dass der — Pol eine stärkere Spannung hatte, oder dass an diesem Tage die — E. der Säule vorwaltete. Als ich es Morgens aus einigen Messungen schon vermuthete, hatte ich Verdacht auf den Schellack, ob er vielleicht diese Erscheinung hervorruse; denn im April und Mai war ein Vorwalten der — E. nicht häufig. Nachdem ich die zuletzt angeführten Messungen gemacht hatte, entsernte ich deshalb die Leisten, an denen die Korke mit Schellack besestigt waren, und hing die anderen ein. Man sieht, dass hier die Mittel noch etwas höher sind, was ich dem Umstande zuschreibe, dass diese Leisten vor dem Einhängen ein paar Stunden zum Trocknen in der Sonne gelegen hatten. Diese Vermuthung stützt sich auf solgende Erfahrung.

Um die Mitte Mai hatte ich einen Glasfaden in Gebrauch, welcher die Gesammt-Spannung am 14. und 15. auf etwa 1050 (in obiger Bezeichnung) angab. waren Nordost-Winde vorherrschend, wobei die relative Feuchtigkeit ziemlich beutend sank; denn sie war vom 13. bis 18. durchschnittlich 58,25, wogegen sie am 11. und 12. über 78 war, und auch am 21. stieg sie wieder bis über 74. Am 16. fing die Spannung meiner Säule bedeutend an zu steigen, so dass sie am 17. bis auf 1150 kam und am 18. sogar bis nahe an 1200. Bis zum 21. behielt sie eine Spannung von mehr als 1100 bei. Auch in diesen Tagen war die - E. vorwaltend. Es war mir damals noch zweifelhaft, ob nicht vielleicht die größere Spannung von dem geringeren Elektricitäts-Verlust herrühre, den die Säule durch die Wasserdämpfe erleide: denn auf irgend eine Weise musste doch die Verringerung der Feuchtigkeit die Steigerung der Spannung herbeiführen. Um nun darüber Aufschluss zu erhalten, stellte ich am 17. Mai folgende Beobachtungen an. Morgens 6h 15' wurde das Elektrometer mit dem - Pol der ganzen Säule geladen und erhielt den Ausschlag von 69°,5. Nach einer Stunde war derselbe bis 62² Grad herabgesunken, der Elektricitäts-Verlust war also 217. Vorher waren Barometer und Psychrometer beobachtet worden, woraus sich der Dunstdruck 2",13, die Feuchtigkeit 81,3 ergab. Nachmittags 4h 20' wurde das Elektrometer mit dem + Pol wieder bis zum Ausschlag von 69°,5 geladen. Nach einer Stunde war er auf 67 Grad herabgesunken, der Elektricitäts-Verlust war also 80. Gleich nach dem Laden des Elektrometers wurden Barometer und Psychrometer beobachtet, woraus sich der Dunstdruck 2"',02 und die Feuchtigkeit 29,1 ergab. Die Spannung der Säule war dieselbe, wie Morgens, aber der Elektricitäts-Verlust ein sehr verschiedener. Also war auch die Verschiedenheit der Spannung zwischen diesem Tage und dem vorigen überhaupt nicht von einer Verschiedenheit des Elektricitäts-Verlustes abzuleiten, die Steigerung der Spannung musste

vielmehr von einer durch das Sinken der Feuchtigkeit veranlassten Austrocknung der Holzleisten herrühren.

Auffallend war mir bei diesen Beobachtungen das Verhalten des Elektricitäts-Verlustes zu den beiden Functionen des atmosphärischen Wasserdampfs. Offenbar ist der Elektricitäts-Verlust eine Function der relativen Feuchtigkeit. Setzt man nun eine Proportionalität beider voraus, so ist die berechnete Feuchtigkeit Nachmittags 29,9, wo die beobachtete 29,1 war. Und der berechnete Elektricitäts-Verlust ist 77,7, also der Ausschlagswinkel hätte zuletzt nicht 67½, sondern beinahe 67°,2 seyn müssen, ein Unterschied, der kaum zu beobachten ist. Am 19. Abends wurde das Elektrometer wieder mit 69°,5 Ausschlag geladen. Nach einer Stunde war derselbe 6" gesunken, welches einen Elektricitäts-Verlust von 193 giebt. Berechnet man nach der Beobachtung vom 17. Morgens die Feuchtigkeit unter Voraussetzung erwähnter Proportionalität, so erhält man 72,3. Die vor der Ladung beobachtete war 74,7 (es hatte so eben geregnet), die nach der Stunde beobachtete war 69,8. Daraus ist das Mittel 72,25, welches also noch weit genauer mit der berechneten übereinstimmt. Es scheint also, dass der Elektricitäts-Verlust der relativen Feuchtigkeit proportional ist.

Durch diese Bemerkungen will ich hauptsächlich andeuten, das hier noch ein weites Feld der Untersuchung offen liegt. Die Beobachtungen an der Säule mus ich noch lange fortsetzen und mit Beobachtungen über Lust-Elektricität in Verbindung bringen, um zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. Am 11. Juni gaben acht Messungen mit verschiedenen Säulentheilen am + Pol das Mittel von 1 der Säule zu 49,27; das Mittel von neun Messungen am — Pol gab die Spannung von 1 der Säule zu 47,57 an. Es herrschten an diesem Tage Westwinde. Eine spätere Mittheilung wird eine Uebersicht der Beobachtungen eines größeren Zeitraumes enthalten.

Kreuznach, im August 1851.

III. Gesetze der Anziehung hufeisenförmiger Elektromagnete; von Dr. Julius Dub.

Nach Oersted's wichtiger Entdeckung suchte man lange Zeit die Gesetze elektromagnetischer Wirkung an Hufeisen zu erforschen; allein die Versuche führten nicht zu dem erwünschten Ziel, man erhielt Resultate, die zum Theil einander direct zu widersprechen schienen. Die wichtigsten der anfänglichen Untersuchungen auf diesem Felde sind die von Fechner, welcher die Anziehung der Hufeisenelektromagnete ziemlich genau den Strömen proportional beobachtet hat '). Die Versuche Anderer, wie die von Dal Negro, Ritchie u. dergl. hatten wenig befriedigenden Erfolg.

Erst in neuerer Zeit untersuchten Lenz und Jacobi den einfacheren Fall, die Wirkung von Stabmagneten, und gelangten dabei zu den bekannten Gesetzen²). Sie maßen auch gleichzeitig mit diesen Versuchen die Anziehung von Huseisenmagneten. Es wurde sowohl die gegenseitige Anziehung zweier Huseisen, als auch die eines Huseisens und eines Ankers geprüft, welcher letztere sowohl flach als abgerundet angewandt wurde. Allein die Resultate waren den Experimentatoren selbst so ungenügend, daß sie zu dem Schlusse kamen:

"Die Tragkraft der Huseisenmagnete sey ein viel zu complicirtes Phänomen, als dass ein so einsaches Gesetz, wie das quadratische oder das einsache der Ströme demselben genügen sollte 3). « Sie warnen daher, » bis zur vollen Aufklärung dieses Gegenstandes solche huseisenförmige Eisenstangen als Maass zu gebrauchen, um aus ihrer Tragkraft auf die magnetische Intensität, oder umgekehrt aus der magnetischen Intensität auf die Tragkraft zu schließen 1).

¹⁾ Dove Rep. I. S. 266 (Schweigg, Lehrb. Bd. 9, S. 274 und 316.)

²⁾ Diese Ann. Bd. 47 und Bd. 61.

³⁾ Diese Ann. Bd. 47, S. 411.

⁴⁾ Diese Ann. Bd. 47, S. 418.

Hiernach ruhte die Sache lange, bis in neuester Zeit Hr. Müller in Freiburg, nachdem er die Gränzen der Magnetisirbarkeit des weichen Eisens experimentell nachgewiesen '), auch die Versuche über Huseisenmagnete wieder ausnahm. Auch er gelangt zu dem Resultat, das "die Tragkraft auch nicht entfernt dem Quadrat der magnetisirenden Kraft (d. h. dem Strom multiplicirt mit der Windungszahl) proportional ist 2)."

Endlich hat Hr. Prof. Poggendorff in dem neuesten Bande seiner Annalen 3) eine Versuchsreihe, welche für die Kraft des Huseisens noch viel ungünstiger ausfällt, als alle früheren. Er findet, dass mit dem Wachsen des Stromes von 1 bis 10 eine Vermehrung der Tragkraft von 1 bis 3 austritt.

Diese sämmtlichen Versuche scheinen auf den ersten Blick wirklich jede Hoffnung auf ein befriedigendes, einfaches Ge setz zu vereiteln. Allein in neuester Zeit sind in Bezug auf die Gesetze elektromagnetischer Stabanziehung zwei Punkte hervorgetreten, welche, wie mir die nachstehenden Untersuchungen zeigten, in das Chaos der Hufeisenversuche einiges Licht gebracht haben. Der eine dieser Punkte ist der, schon von Joule ausgesprochene, später aber von Müller durch mehrere Versuchsreihen nachgewiesene Satz dass ein Eisenstab ein bestimmtes Maximum von Magnetismus annehme; andererseits geht aus dem von mir experimentell nachgewiesenen Satz hervor, dass die Tragkraft (d. h. die Anziehung in unmittelbarer Berührung) auch der Stabmagnete nicht dem Quadrate der Stromstärke folge, das mithin das von Jacobi gefundene Gesetz nur für die Wirkung derselben auf Entfernung Geltung habe 4).

Der Satz über den Sättigungspunkt von Hrn. Müller ist nun zwar von den HH. Buff und Zamminer ange-

¹⁾ Diese Ann. Bd. 79, S. 337 und Bd. 82, S. 181.

²⁾ Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik I. S. 530.

³⁾ Diese Ann. Bd. 85, S. 148.

⁴⁾ Diese Ann. Bd. 85, S. 239.

griffen worden '). Diese Physiker beweisen durch Versuche die Wahrheit des Gesetzes von Lenz und Jacobi und sagen, dass, wenn Müller's Resultate richtigere Ausdrücke für die Abhängigkeit des Elektromagnetismus von der Stromstärke sind, an eine Proportionalität zwischen beiden nicht mehr zu denken wäre. Müller beabsichtigt jedoch keinesweges das Jacobi'sche Gesetz umzustoßen, sondern er beschränkt nur die Gränzen desselben. finden aber sehr viele Gesetze nur innerhalb gewisser Gränzen statt, und dass diess hier der Fall seyn muss, lässt sich schon a priori schliesen: denn Niemand wird wohl der Meinung gewesen seyn, auch nicht die HH. Buff und Zamminer, dass ein 1" dicker Stab je so starke Anziehung erhalten könne als ein 1" dicker bei nur mässiger Erregung. Wenn nun irgend eine Gränze der Magnetisirbarkeit vorhanden ist, so muss sie doch an jedem Stabe da seyn, es fragt sich nur wie fern sie liegt. Müller findet aus seinen Versuchen durch Rechnung, dass das absolute Maximum des Magnetismus dem Quadrate des Durchmessers des Stabes 2), dagegen das Maximum der Tragkraft der 4. Potenz des Durchmessers proportional sey 3). Letztern Satz findet Hr. Müller an Hufeisenmagneten. Sind diese Sätze wahr. so muss man darnach sehr bald zu Dicken gelangen, die vom Maximum nichts mehr zeigen, und für diesen Fall tritt dann eben das Gesetz von Lenz und Jacobi ein. Ueberall, wo ich Magnete von wenigstens 1" Durchmesser angewandt habe, fand ich das Gesetz bei allen von mir benutzten Stromstärken genau bestätigt, allein bei geringern Dicken, wie z. B. 1" Durchmesser, trat der Müller'sche Satz schon hervor, wie wir das später an den Versuchen sehen werden.

Geben wir nun die Wahrheit des Müller'schen, so wie des von mir gefundenen Satzes zu, und prüfen in Rücksicht auf sie die bisherigen Versuche über Hufeisenmagnete

¹⁾ Liebig's Ann. Bd. 75, S. 83.

²⁾ Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik I. S. 497.

³⁾ Ibid. I. S. 535.

so werden wir finden, dass alle, wenigstens einem jener Sätze, einige auch beiden nicht Rechnung tragen.

Fechner wandte ein Hufeisen an, welches 14 par. Linien lang und 2" dick war. Bei so geringen Dimensionen mufste sich, wenn auch nur in geringem Maafse, eine Annäherung an das Maximum bemerklich machen, besonders beim Messen der Tragkraft. Da nun auch die Stabmagnete bei schwachem Strom wenig mehr Tragkraft als das gerade Verhältnifs der Ströme zeigen, so liegt der Grund nahe (wenn hier durch das eintretende Maximum noch eine geringe Abnahme stattfand), weshalb Fechner die Anziehung im geraden Verhältnifs der Ströme erhalten hat. Seine Resultate sind also der Art wie man sie auch bei den Stabmagneten erwarten mufste.

Hieran schließen sich unmittelbar die Versuche von Müller über die Anziehung von Hufeisen-Elektromagneten. Sie können aus denselben Gründen wie die obigen nicht das gesuchte Gesetz zeigen. Wie will Hr. Müller bei einem 6,5^{mm} und 10^{mm} dicken Hufeisen das Gesetz finden, während nach seinen eigenen früheren Beobachtungen Stäbe von 12mm und 15mm Durchmesser noch den Sättigungspunkt durchblicken lassen? Fertigt man Hufeisen aus Stäben an, die gerade angewandt schon eine Annäherung an den Sättigungspunkt zeigen, so muss derselbe in noch viel höherem Maasse bei ihnen hervortreten, wenn sie in Hufeisensorm angewandt werden; weil durch das Auflegen des Ankers auf beide Pole des Magneten ein viel stärkerer Magnetismus hervorgerufen wird, als in dem geraden Stabe. Wenn gerade Stäbe bei einer bestimmten Magnetisirung noch kein Maximum durchblicken lassen, so ist diess bei derselben Intensität schon möglich, wenn sie als Hufeisen angewandt werden.

Die Versuche der HH. Lenz und Jacobi sind höchst wahrscheinlich aus dem Grunde von ihnen verworfen worden, weil sie meinten, das Gesetz der quadratischen Wirkung der Ströme finde bei geraden Stäben auch bei unmittelbarer Berührung des Ankers statt. Das fanden sie nicht und hielten deshalb ihre Versuche für abnorm, während sie nach obigem Satze den Erscheinungen bei Stäben ziemlich analoge Resultate zeigen. Leider finde ich bei ihren Versuchen mit Huseisen keine Angaben über die Dicke der Kerne. Vielleicht würde sich daraus auch der Grund nachweisen lassen, warum sie bei der Anziehung aus Entfernung nicht genau das Quadrat der Ströme erhalten haben. Ohne Zweisel wird Sättigung eingetreten seyn.

Die Beobachtungen des Hrn. Prof. Poggendorff weichen von dem erwarteten Gesetze in demselben Sinne noch mehr ab als die aller früheren Experimentatoren. Nach ihm ist das Verhältnis der Tragkraft zum Strome nicht einmal wie das der Wurzel aus dem letzteren. Diese Anomalie kann wohl auch in nichts Anderem als in der Sättigung ihren Grund haben.

Diese Betrachtungen leiteten mich als ich mich entschloß, die Versuche über die Anziehung hufeisenförmiger Elektromagnete wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, die Identität der Stabanziehung mit jenen nachzuweisen.

Es wurde zu dem Zwecke für die verschiedenen Stäbe mit denen die früheren Untersuchungen angestellt waren, ein Stück weiches Eisen, 7" lang, 2" breit und $\frac{5}{8}$ " dick, auf der einen Seite abgeschliffen und mit Löchern in 1 Entfernung von einander versehen. Auf dieses konnten nun, mittelst Schrauben, alle jene Stäbe mit ihren ebenen Endflächen aufgeschraubt und so Hufeisen von beliebiger Länge und Entfernung der Schenkel hergestellt werden. Die ersten Messungen wurden mit einem Anker vorgenommen, der auf den Polen mit einer Ebene auflag. Diese Ebene trennte sich jedoch nicht mit einem Male vom Magneten, sondern der Anker hob sich immer mit einer Kante zuerst, und man erhält dann als Maass die Kraft, mit der die zuletzt gehaltene Kante abgerissen wird. Es ist leicht zu ersehen, dass bei dieser Weise des Experimentirens die Anziehung variiren musste, je nachdem der Anker mit der zuerst abreissenden Kante mehr oder weniger gehoben wurde, d. h. je mehr oder weniger er nach einer Seite hin aufgesetzt war.

Allein trotz dieser Ungenauigkeit erhielt ich doch bei dem ersten Versuch, wo ich 3 Blätter Papier zwischen Anker und Magnet legte, folgende Reihe, welche das Gesetz durchaus nicht verkennen liefs.

		Relat.	Stroms	tärke	Anzie	hung.
Strom	40		1		1,12	Pfd.
»	80		2		4,9	23
"	120		3		11	»

Es zeigt sich hier ein Verhältniss, welches das Quadrat der Ströme übersteigt. Diess hat darin seinen Grund, dass das angewandte Papier ziemlich weich, und deshalb bei größerer Anziehung mehr zusammengedrückt war, als wenn die anziehende Kraft geringer, so dass also bei dem schwachen Strome wirklich ein etwas größerer Abstand vorhanden war. Sehen wir von diesem Versuchssehler ab, so wird kein Zweifel seyn, dass hier das Gesetz der Quadrate der Ströme obwaltet. - Um für spätere Fälle diesen Uebelstand zu vermeiden, wählte ich ein Stück sehr starkes und glattes, sogenanntes Bristolpapier, und legte dann diess einfach dazwischen. Hier kann es nicht wohl vorkommen, dass durch stärkere Anziehung dasselbe zusammengepresst würde; allein es zeigt sich ein anderer, wenngleich geringerer Uebelstand. Dieses starke Papier federt nämlich ein Wenig und bewirkt dadurch zuweilen, wenn es nicht günstig aufgelegt ist, bei schwacher Anziehung, dass der Anker etwas ferner von den Polen gehalten wird als in anderen Fällen. Dem ist es zuzuschreiben, wenn in manchen Reihen der erste oder die beiden ersten Versuche ein etwas zu kleines Resultat gaben. Wie schon gesagt ist es nicht immer der Fall; denn wenn man es günstig trifft, so ist im Anfange dieselbe Entfernung wie in allen späteren Fällen.

Die Versuche wurden mit dem (diese Annalen Bd. 74, S. 466 u. f.) beschriebenen Apparat angestellt. Das Hufeisen stand, wie früher der Stabmagnet, mit den Polen nach oben, und der Anker wurde mittelst des Hebels, auf dem ein Laufgewicht verschoben wurde, abgerissen. Des sichern

Experimentirens wegen wurden in den meisten Fällen sauber gedrehte runde Stäbe, in der Mitte ihrer Länge mit einem Haken versehen, als Anker benutzt. Dieser Anker muß möglichst sorgfältig aufgelegt werden, so daß der Haken an welchem abgerissen wird, sich in gleicher Entfernung von beiden Polen befindet. Die Seite nämlich, welcher der Haken näher liegt, wird eher abgerissen. Obgleich dieß dennoch jedesmal stattfindet, so sind, wie man aus den Reihen ersehen wird, die möglicher Weise dadurch veranlaßten Messungsschler so unbedeutend, daß sie das Gesetz nicht im Geringsten getrübt haben. Ich erwähnehier dessen, weil Hr. Jacobi darin einen Grund sucht, warum das Gesetz bei seinen Versuchen nicht klar hervortrat.

Im Verlauf der Untersuchung wurden sämmtliche Gesetze, welche über die Stabanziehung feststehen, an dem Hufeisen geprüft und also zunächt untersucht:

- 1. » Wie verhält sich die Anziehung der Hufeisenmagnete in Bezug auf die Stärke des magnetisirenden Stromes bei gleicher Windungszahl der elektromagnetischen Spirale?«
- 2. » Wie verhält sich die Anziehung zur Windungszahl der Spirale bei gleichem Strom? «

Hieraus ergiebt sich als allgemeinerer Fall:

- 3. »Die Anziehung hufeisenförmiger Elektromagnete verhält sich wie das Quadrat aus dem Product des Stromes multiplicirt mit der Windungszahl.«
- 4. » Wie verhält sich die Anziehung zum Durchmesser der Kerne? «

1.

» Wie verhält sich die Anziehung der Hufeisenelektromagnete zu der Stärke des magnetisirenden Stroms bei gleicher Windungszahl der elektromagnetischen Spirale? «

Zur Erforschung dieses Satzes wurden Hufeisen angewandt, deren Dicke zwischen ½" und 2" und der Länge der Schenkel zwischen 4" und 12" variirte.

Digitized by Google

ı.

Anziehung bufeisenförmiger Elektromagnete, deren Schenkel 1" Durchmesser und 12", 9", 6" und 4" Länge haben. Die Axen der Schenkel sind $2_5^{\prime\prime\prime}$ von einander entfernt.

Rela- tive			et 12".	9"	lang.	6" 1	ang.	4 ″ la	ng.
Strom- stärke.	Strom- stärke.		VVin- igen.)		VVin- gen.)		VVin- gen.)	(208 V	Win-
1	40		Pfd.		Pfd.		Pfd.	0,15	
2	80	5))	2,6	20	1,4	»	0,65	"
3	12°	13	20	6))	3,7	<i>»</i>	1,7	>>
4	1510	20,5	23	9,6	>>	6,8	»	2,9	>>
5 ·	190	32))	14,6	"	10,4	3)	4,4	23
6	23°	45	»	22	w	16	n	7	20
7	26°			31,5	w	21	20	9	>>
8	29°			40,2	"	26))	12	»

Die unter der Rubrik: »absolute« Stromstärke aufgeführten Grade geben die Ablenkung der Nadel an der Tangentenbussole an. Der klaren Uebersicht wegen ist noch eine Colonne, »relative Stromstärke,« daneben gesetzt, welche zeigt, wie die Zunahme des Stromes im einfachen Verhältnisse der natürlichen Zahlenreihe wächst. Hierbei ist jedoch, wie schon bei den früheren Versuchen¹) zu bemerken, dass nur bis auf halbe Grade gemessen ist, da geringere Abweichungen nicht mehr mit Genauigkeit abgelesen werden können; auch sind dieselben von so geringem Einflus, dass sie für die vorliegenden Versuche keine merkbare Differenz hervorbringen.

Die Anziehung obiger Magnete wurde ausgeübt auf einen Anker (einen 1" dicken 5½" langen runden Stab), welcher durch das besagte Bristolpapier immer in derselben Entfernung von ihnen gehalten wurde.

Jeder Magnet war seiner ganzen Länge nach mit Spiralwindungen bedeckt, deren Zahl also sehr verschieden und deshalb unter jeden Magnet geschrieben ist. Die Reihen sind bei den stärksten Magneten so weit fortgesetzt als es dem Apparate zugetraut werden durfte. Es giebt nämlich

¹⁾ Diese Ann. Bd. 85, S. 241.

eine bedeutende Erschütterung, wenn ½ Ctr., an den Hebelarm gehängt, auch nur 1" hoch herunterschlägt.

Diese Reihen beweisen klar, dass die Anziehung im Verhältnis der Quadrate der Ströme wächst.

Um zu zeigen, dass das Gesetz nicht nur bei der Dicke des Kerns von einem Zoll statt habe, wählte ich noch drei andere Magnete von 6" Länge, deren Dicke $\frac{1}{2}$ ", $1\frac{1}{2}$ " und 2" betrug. Die Axen der Schenkel waren ebenfalls $2\frac{5}{3}$ " von einander entfernt, und die Anziehung wurde wieder mit dem obigen Anker bei dem dazwischen gelegten Papier gemessen.

				II.				
Relative Stromst.	absolute Stromst. 40	Magne 0,8 I		1½'' 0,72]		1". 0,4 Pfd.	ئ ^ب " و 0,18	lick. Pfd.
2	80	3,4	»	2,8	»	1,4 »	0,75	>>
3	12°	8	»	6,4	*	3,7 »	1,7	1)
4	$15\frac{1}{2}^{0}$	13,2	»	11,3	»	6,8 »	3)
5	190	20	»	17	3)	10,4 »	4,3	*
6	23°	31	>>	24	»	15 »	5,8	33
7	26°	41))	34))	20 »	6,4	30
8	29 °	53	>>	45	»	26 »	7,6	22

Die drei neuen Versuchsreihen sind mit der einen, vorn verzeichneten, wo die Schenkel 1" Durchmesser haben, zusammengestellt. Auch sie zeigen mit Ausnahme der letzten Versuche des ½" dicken Magneten dasselbe Gesetz wie die vorigen. Was diese letzten Versuche anbetrifft, so stellt sich hier schon eine Annäherung an den Sättigungspunkt heraus, der in einem späteren Falle bei derselben Dicke des Hufeisens noch deutlicher hervortreten wird. Während nämlich die drei letzten Versuche heißen: 5,8 Pfd. — 6,4 Pfd. — 7,6 Pfd., findet sich, wenn man sie nach den früheren berechnet, ungefähr 6,7 Pfd. — 9 Pfd. — 12 Pfd.

Abgesehen von dieser (eigentlich doch schon erwarteten) Abweichung, erhellt aus der angeführten Reihe untrüglich:

»Die Anziehung der Hufeinsenmagnete verhält sich, bei gleicher Windungszahl der elektromagnetischen Spirale, wie die Quadrate der magnetisirenden Ströme.« Nachdem in dieser Weise der wichtigste Satz für Elektromagnete entschieden war, waltete kein Zweifel mehr ob, daß sich auch das Gesetz in Bezug auf die Windungszahl wie bei geraden Elektromagneten zeigen würde.

2

» In welchem Verhältniss steht die Anziehung zur Windungszahl der elektromagnetischen Spirale bei gleicher Stärke des galvanischen Stroms? «

Die Versuche wurden zu diesem Zweck in der Weise angestellt, dass Spiralen angewandt wurden, welche aus zweien parallel lausenden Drähten gewickelt und so eingerichtet waren, dass der Strom hinter einander durch beide oder nur durch einen derselben gesandt werden konnte. Die Spirale war somit in beiden Fällen in gleicher Weise über den Kern verbreitet, nur dass die Windungen bei der einfachen Zahl derselben noch einmal so weit von einander entsernt waren, als bei der doppelten Anzahl.

Das Hufeisen war das schon vorn benutzte, dessen Schenkel jeder 6" lang und 1" dick war. Die Entfernung der Schenkel von einander betrug $2\frac{5}{5}$ " (von Mitte zu Mitte).

Die genannten Spiralen haben 2" inneren Durchmesser, umschließen also diesen 1" dicken Kern nicht eng. Ein Holzcylinder über denselben gesteckt hielt die Spiralen in der gehörigen Weise, so daß ihre Axen mit denen der Kerne zusammenfielen.

Relative Stromst.	absolute Stromst.	312 VVind. 1 Pfd.	156 VVind. 0,24 Pfd.
4	7 °	2 »	0,5 »
6	10°	4,4 »	1,1 »
8	13½°	8,4 »	2,2 »
12	1910	18 »	4,6 »

Die Stromstärken sind so gewählt, dass immer die abwechselnden einander in der Weise entsprechen, dass die folgende das Doppelte der vorhergehenden ist.

Digitized by Google

Wir finden hier das erwartete Gesetz durchaus bestätigt. Die doppelte Windungszahl giebt genau die 4fache Kraft der einfachen, denn die vorhandenen Abweichungen müssen auf die Versuchsfehler gerechnet werden.

Zur genaueren Bestätigung dieses Satzes wählte ich noch einen Magneten, dessen Schenkel 2" dick und 12" lang waren. Als Anker wurde ein 2" dicker Stab gewählt und zwischen diesen ein Brettchen, ungefähr 15" stark, gelegt.

Es waren also hier alle Verhältnisse von denen im vorigen Versuche verschieden. Das Resultat war folgendes:

		IV.	
Relative Stromst.	absolute Stromst.	312 VVind.	156 Wind.
1	10°	1,45 Pfd.	0,34 Pfd.
${f 2}$	19°	6 »	1,4 »

Wir sehen, dass auch für diesen Fall, wo, wie ich bemerken muß, die Spirale nur die obere Hälfte der Schenkel des Huseisens umgab, sich das Gesetz ergiebt:

» Die Anziehung verhält sich wie die Quadrate der Windungszahl der magnetisirenden Spirale. «

3.

"Verhält sich die Anziehung hufeisenförmiger Elektromagnete wie das Quadrat aus dem Product des Stromes multiplicirt mit der Windungszahl?"

Die Versuchsreihen No. III und No. IV liefern uns Belege für das Bestehen eines solchen Verhältnisses. Während z. B. in No. III bei 312 Windungen der Spirale ein Strom von 5° den Anker mit einer Kraft von 1 Pfd. anzieht, zieht bei 156 Windungen der Strom von 10° Ablenkung 1,1 Pfd. Diess ist genau das verlangte Resultat, denn der Strom 10° ist etwas mehr als das Doppelte von dem von 5°, was hier etwa 0,1 Pfd. austragen wird. Doppelte Windungszahl und doppelter Strom müssen 16 sache Anziehung geben. Diess zeigt sich hier bei 0,24 Pfd. und 4,4 Pfd., sowie bei 0,5 Pfd. und 8,4 Pfd. und endlich bei 1,1 Pfd. und 18 Pfd. Bei dem ersten Fall (0,24 und 4,4 Pfd.) zeigt sich wieder der oben erwähnte Fehler der geringern Anziehung.

Da spätere Versuche die Anwendung des Satzes nöthig machen, wo dann derselbe ebenfalls Bestätigung findet, so habe ich hier nicht besondere Versuche für nöthig gehalten. Es folgt genügend aus dem Vorangehenden:

»Die Anziehung verhält sich wie das Quadrat der Stromstärke multiplicirt mit dem Quadrat der Windungszahl.«

Wenn nun die Wirkung der Huseisenmagnete in Entfernung demselben Gesetze folgt, wie die der Stabmagnete, so schien es mir nöthig, bevor man zu der Untersuchung anderer Verhältnisse übergehe, sestzustellen, dass auch für die Tragkraft in beiden Fällen dieselben Gesetze obwalten.

Schon die HH. Lenz und Jacobi haben Reihen erhalten, welche beweisen, dass diess wirklich der Fall ist. Sie finden sich in diesen Annalen Bd. 47, S. 415 und es wird darüber gesagt: "Im Allgemeinen wachsen zwar die Tragkräfte in einem stärkeren Verhältnisse als die Ströme, indessen keinesweges im quadratischen."

Die folgenden Versuche wurden mit dem 6 zölligen Huseisen, dessen Schenkel 1" dick sind, angestellt. Es wurde hier der vorn erwähnte slache Anker benutzt, weil möglichst verschiedene Fälle herbeigeführt werden sollten.

Die Rubrik $\frac{p}{\lg v}$ enthält die Quotienten, welche entstehen, wenn man die Anziehung durch die Tang. der Stromintensität dividirt. Es war für diesen Fall nöthig dieselben hinzustellen, weil die Stromstärken nicht um Gleiches wachsen, so dass man nicht leicht ohne sie die Verhältnisse der Zunahme erkennt.

V.

Tragkraft des 1" dicken Hufelsens mit 6" langen Scheukeln und einem flachen Anker.

					$\frac{p}{\lg v}$.
Strom	3.0	=	11,4	Pfd.	217
))	40	=	14,5	ŋ	207
))	6°	=	24	10	240
»	80	=	34,3	»	243
»			53,6		298
	12º		•	»	320

Diese Reihen zeigen uns im Ganzen dieselben Erscheinungen wie die mit geraden Stäben, welche ich früher gefunden habe 1). Es findet nämlich eine Vergrößerung des Verhältnisses bei jeder Vermehrung der Stromstärke statt; denn daß dasselbe bei 4° etwas kleiner ist wie bei 3°, muß, wie das ganze Fortschreiten zeigt, auf einem Versuchssehler beruhen. Ebenso muß die Zunahme des Verhältnisses von 6° zu 8° einem Fehler zugeschrieben werden, denn sie ist zu klein gegen die von 8° zu 10°. Das Vorkommen solcher Fehler läßt sich auch aus dem Auslegen des slachen Ankers, wie ich das vorn auseinandergesetzt habe, leicht erklären.

Zur Erleichterung des Vergleichs mit den Reihen bei den geraden Stäben, wo die Anziehung durch Kugeln aus weichem Eisen gemessen wurde, habe ich hier eine Zusammenstellung jener Quotienten mit diesen gemacht:

	Hufeisen.	Stab No. 1.	Stab No. 2.	Stab No. 3.
4 0	207	402	136	
80	243	20 0	149	536
12°	320	588	211	870.

Es sind hier nur die drei ersten Versuche jener frühern Reihen aufgezeichnet, weil hier, wie schon oben bemerkt, der großen Anziehung wegen, der Strom nicht über 12° gesteigert wurde, und von 12° nur noch die beiden 8° und 4° angestellt sind.

Multipliciren wir obige Reihen mit dem nöthigen Factor, um, des leichtern Vergleichs wegen, bei 4° dieselbe Zahl zu erhalten, so zeigen sich die Verhältnisse folgendermaßen:

	Hufeisen.	Stab No. 1.	Stab No. 2.	Stab No. 3.
4 °	207	207	207	207
80	243	246	237	243
12°	320	290	335	398.

Diese Reihen zeigen, dass im Ganzen derselbe Gang der Zunahme der Quotienten vorhanden ist, welcher sich durch die Verschiedenheit des Ankers, der angewandt wurde, modificirt. Das leuchtet vollkommen ein, dass eine allmälige

¹⁾ Diese Ann. Bd. 85, S. 241, 242 und 243 No. 1, II und III.

Steigerung des Verhältnisses von dem einfachen der Stromstärke zum quadratischen stattfindet.

Da ich in der Tabelle No. II bei dem Magneten von ½"
Durchmesser bei Anwendung höherer Grade der Stromstärke schon ein Zurückbleiben hinter der gesetzmäßigen Kraft bemerkt hatte, so mußte sich diese Erscheinung, wenn das Eintreten des Sättigungspunktes die Ursache war, noch viel deutlicher zeigen, wenn die Tragkraft gemessen würde.

Es ergab sich folgende Reihe:

VI.

Strom 4° = 4,8 Pfd.

" 8° = 9,6 "

" 12° = 13,5 "

" 15½° = 17 "

" 19° = 21 "

" 23° = 23,7 "

" 26° = 26,8 "

" 29° = 29 "

" 32° = 30,2 "

Hier finden wir nicht dasselbe Verhältnis wie bei den anderen Reihen, sondern hier bleibt die Tragkraft hinter dem geraden Verhältnis der Stromstärke zurück, nachdem sie bei niederen Strömen eben wie in den anderen Reihen gewachsen war. Mit einem Wort: Es zeigt sich hier wieder eine Annäherung an den Sättigungspunkt.

Ich habe schon vorn darauf aufmerksam gemacht, dass beim Hufeisen sich viel eher das Maximum zeigen müsse als bei blossen Stäben, weil nämlich durch das Auflegen des Ankers auf beide Pole und die dadurch herbeigeführte wechselseitige Induction überhaupt viel mehr Magnetismus entwickelt wird, als wenn Magnet und Anker sich nur an einem Pole berühren. Die Versuche bestätigen diese vorn gemachten Schlüsse und beweisen zu gleicher Zeit auch, dass die von Hrn. Müller angewandten Huseisen, welche 0,4" und 0,23" Durchmesser haben, zu dünu waren, um das Gesetz der Tragkraft erkennen zu lassen.

Es ist hier wohl am Orte noch der Versuche Erwähnung zu thun, die Hr. Oersted in einer Anmerkung des Aufsatzes in Pogg. Ann. Bd. 75, S. 447 als sehr beachtenswerth hinstellt. Er sagt darin, dass sein Magnet bei Anwendung von 16 Elementen nur die doppelte Tragkraft wie bei einem Elemente zeige, wogegen bei der Wirkung aus Entfernung sich ein günstigeres Verhältnis herausstelle. Diess findet wohl seine Erklärung darin, dass schon bei einem Elemente ein hoher Grad der Sättigung bei der Magnetisirung stattgefunden; wenigstens lässt es sich aus dem Umstande entnehmen, dass der Magnet bei einem Element 720 Kilogramm trägt. Hat solche Sättigung stattgefunden, so erklärt sich daraus das Auftreten günstiger Verhältnisse für die Wirkung auf Entfernung. Da nämlich bei 1.33mm Abstand der Effect eines Elements nur 0,178 von dem desselben Elements bei Berührung war, so konnte sich der Magnetismus jetzt bei Zunahme des Stroms leicht mehr steigern als diess früher möglich gewesen, wo bei 8mal größerer Kraft schon der Magnetismus dem absoluten Maximum des Hufeisens viel näher war.

Alle Huseisenmagnete an denen bisher die Gesetze der Anziehung geprüft wurden, die von Fechner, Ritchie, dal Negro, von Lenz und Jacobi, Joule, Poggendorff und von Müller waren meines Wissens aus einem Stück gebogen. Wenngleich die großen Elektromagnete, wie sie jetzt nach Faraday's Vorgange zu den diamagnetischen Untersuchungen angewandt werden, alle diejenige Construction haben, wie sie bei den vorliegenden Versuchen benutzt worden, d. h. aus drei Stücken zusammengesetzt sind; so könnte man möglicher Weise doch zweiseln, ob bei ihnen auch dieselben Gesetze gelten wie bei den aus einem Stück gebogenen. Ich hielt es daher für nöthig, einen Versuch mit einem solchen Hufeisen aus einem Stück bestehend anzustellen. Ich nahm ein solches wie es mir gerade zur Hand war. Es ist aus einem 161" langen 15" dicken Stabe verfertigt. Die Axen der Schenkel stehen 4" aus einander, so dass also für die Länge jedes Schenkels

ungefähr 6½" übrig bleiben. Dieses Huseisen ist mit 70 Windungen 1" dicken, unbesponnenen Kupferdrath umwunden, welcher durch Seidenzeug gegen die Berührung mit dem Eisen geschützt ist. Als Anker wurde der 1" dicke Stab angewandt.

VII.

Anziehung eines $^{15''}_{16}$ dicken Hufeisens aus einem Stück auf den 1'' dicken $5^{1''}_4$ langen Anker.

Rel. Stromst.	Abs. Stromst.	Anziehung.		
1	80	0,06	Pfd.	
2	$15\frac{1}{2}$ °	0,25	"	
3	230	0,5	"	
4	29°	1	>>	

Diese Reihe zeigt, dass auch für diesen Fall die Anziehung sich verhält wie die Quadrate der magnetisirenden Ströme, woraus einfach folgt, dass auch für die Windungszahl dasselbe gelten wird. —

Blicken wir nun auf die vorangegangenen Versuche zurück, so finden wir, dass alle, selbst mit Einschlus des Falles, wo der zu geringe Durchmesser des Kerns eine Annäherung an das Maximum durchblicken läst, zu dem Satze führen:

"Die Anziehung und Tragkraft der Elektromagnete folgt in Bezug auf Stromstärke und Windungszahl bei Hufeisenmagneten genau denselben Gesetzen wie bei Stäben.«

4.

» Wie verhält sich die Anziehung zum Durchmesser des Kerns?«

Lenz und Jacobi haben durch Messen des Inductionsstromes gefunden, "das die in Eisenstäben von verschiedenem Durchmesser vorhandenen Magnetismen diesen Durchmessern proportional sind, « sobald derselbe größer als 3" ist. Ist dieser Satz richtig, so folgt daraus nach allem Früheren für die Anziehung, das sich dieselbe wie die Quadrate der Durchmesser verhalten müsse, wenn

nur der gehörige Anker gewählt wird. Dieser Anker müste ohne Zweisel ebenfalls dem Durchmesser des Kerns proportional wachsen. Wenn jedoch die HH. Lenz und Jacobi schon ungenaue Resultate wegen der vielen vorhandenen Fehlerquellen erhalten haben, so ist es zu erklären, warum ich bei meinen früheren Versuchen, wo die Größe der Berührungsfläche allein schon die Resultate oft total umkehrte, nicht zu einer klaren Anschauung gelangen konnte. Besonders aber war es deshalb unmöglich, weil ich bei meinen früheren Versuchen nie solche angestellt habe, wo Anker und Magnet in gleicher Weise an Durch-Wäre diess geschehen, so hätte sich messer wuchsen. bei der Anziehung aus Entfernung, wo die Fläche nicht mehr wirkt, doch wohl schon deutlicher ein Gesetz zeigen müssen.

Hr. Müller kommt durch Rechnung aus seinen Versuchen über das Maximum des Magnetismus darauf, dass, »so weit man den Stabmagnetismus der Stromstärke proportional setzen kann, der durch gleiche Ströme in verschiedenen Eisenstäben erzeugte Magnetismus der Quadratwurzel aus dem Stabdurchmesser proportional ist 1). « Dieser Satz widerspricht dem von Lenz und Jacobi direct, und es fragt sich, welcher von beiden der richtige ist. Es leuchtet ein, dass die Anziehung des Elektromagneten auf weiches Eisen sich immer quadratisch zu dem im Kern entwickelten Magnetismus verhalten muss. Nehme ich den Kern von doppelt so großem Durchmesser, und vergrößere in gleicher Weise auch den Anker, so sind 4 mal so viele Theile erregt als früher, es wird also dann die Anziehung im quadratischen Verhältniss zu dem in beiden Stäben entwickelten freien Magnetismus stehen. Nach Lenz und Jacobi würde sich also die Anziehung zweier Stäbe wie das Quadrat, dagegen nach Müller einfach wie die Durchmesser derselben verhalten. Einige Versuche, die ich austellte, sprachen entschieden für das einfache Verhältniss, da es jedoch nicht unmittelbar zu dem Verliegenden gehört und umfang-

¹⁾ Fortschritte d. Physik I. S. 498.

reichere Untersuchungen zu erfordern scheint, so behielt ich mir vor, die Resultate neu zu unternehmender Versuche hierüber später zu veröffentlichen. Die Aufgabe war hier, die Anziehung der Hufeisen in Bezug auf ihre Durchmesser zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Vergleiche der Anziehung der Magnete in der Tabelle No. 2 angestellt. Bei diesen Reihen sehen wir, dass in vielen Fällen eine größere Anziehung auftritt, als das einfache Verhältniss der Durchmesser ergeben würde; allein die Zahlen sind dessen ungeachtet weit von dem Quadrate entfernt. Fragen wir uns aber, wie dann die Huseisen hätten beschaffen seyn müssen, um voraussichtlich das Quadrat der Durchmesser bei der Anziehung zu geben, so finden wir auch, dass diese Magnete durchaus nicht den Anforderungen entsprechen. sind hier zwar die Schenkel der Hufeisen 1", 1", 11" und 2" stark, allein diese waren auf dasselbe Querstück aufgeschraubt worden, dessen Querschnitt 11 D" beträgt und die Anziehung ist mit einem und demselben runden Stab als Anker (1" Durchmesser) gemessen. Es liegt aber auf der Hand, dass man ein Huseisen nicht einen halben Zoll dick nennen kann, dessen Schenkel als Verbindung ein Eisenstück haben, dass 2" breit und 5" dick ist, auch kann man nicht das richtige Verhältnis der Anziehung erhalten, wenn bei verschiedenen Dicken des Magneten der Anker dieselbe Dicke behält.

Es wurde daher, um zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen, zunächst ein quadratisches Querstück, dessen Querschnitt ¼ " betrug und ein Anker ½" Durchmesser sauber rund geschliffen, angefertigt. So bildeten nun das Hufeisen mit dem darauf gelegten Anker einen magnetischen Kreis, in welchem jeder beliebige Querschnitt fast gleich viele Theile zur Magnetisirung darbot.

Der Versuch mit diesem Hufeisen lieferte folgende Reihe, welche hier mit der von 1" Durchmesser zusammengestellt ist.

Relative Stromstärke.	Absolute Stromstärke.	Magnet 1".	Magnet ½" dick.
1	4°	0,4 Pfd.	0,11 Pfd.
2	80	1,4 »	0,4 »
3	12°	3,7 »	1,1 "
4	1510	6,3 »	1,6 »
5	190	10,4 »	3 »
6	23°	15 »	4 »
7	26°	20 »	5,2 »
8	29°	26 »	6,2 »

Vergleichen wir nun diese beiden Reihen, so finden wir hier ziemlich das quadratische Verhältniss der Durchmesser bei der Anziehung, welches sich bei Vermeidung kleinerer Abweichungen (wie z. B. die, das Querstück bei dem 1 zölligen noch nicht die gehörige Form hat) wohl noch deutlicher auftreten würde. Wenngleich es nun hiernach außer Zweifel scheint, dass sich bei Hufeisenmagneten die Anziehung wie die Quadrate der Durchmesser herausstellen werde, so bedarf es doch noch mannigfacher Abänderungen des Versuchs um den Satz unumstößlich festzustellen. Die dazu nöthigen Apparate werden erst angefertigt und ich schließe daher den ersten Theil der Untersuchungen über die Hufeisenmagnete mit der Versicherung nächstens den 2. Theil derselben, zu dem schon mehrere Versuche vorliegen, zu veröffentlichen. Dieser soll außer der ausführlichen Behandlung der Frage über den Durchmesser der Hufeisen noch manche andere auf die Hufeisen bezügliche zu lösen suchen.

Berlin, den 1 Juni 1852.

IV. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung.)

- Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit der Kalkerde.
 - 1) Fällungen vermittelst des neutralen Borax.
- I. Gleiche Atomgewichte von Chlorcalcium und vom neutralen Borax (Na+B+8H), jedes der Salze in 12 Th. kalten Wassers gelöst, wurden vermischt. Da die Lösung des neutralen Borax leicht Kohlensäure anzieht, so wurde sie erst einige Zeit hindurch im Kochen erhalten, darauf in einem gut verschlossenen Gefässe erkalten gelassen, und dann erst nach dem völligen Erkalten zu der Chlorcalciumlösung gesetzt. Der entstandene voluminöse Niederschlag senkte sich sehr schwer. Er wurde nicht ausgewaschen, sondern nach dem Filtriren zwischen Fliefspapier so lange gepresst, bis dasselbe nicht mehr befeuchtet wurde. filtrirte Lösung reagirte stark alkalisch; sie gab mit Chlorcalciumlösung versetzt keinen Niederschlag mehr, wohl aber durch Auflösungen von neutralem und auch von gewöhnlichem Borax. Ein Theil des Chlorcalciums war also in der Lösung geblieben, mit dem borsauren Alkali eine lösliche Verbindung bildend, welche durch mehr borsaures Nach kurzer Zeit bildete sich auf Alkali zersetzt wird. der Obersläche der Flüssigkeit eine Haut.

Nach dem Pressen zwischen Fliesspapier war der Niederschlag frei von Kohlensäure, aber durchs Trocknen bei 100° C. zog er etwas Kohlensäure an. Nach dem Glühen aber löste er sich ohne Kohlensäure-Entwickelung in Chlorwasserstoffsäure auf. Nach einem Zusatze von Fluorwasserstoffsäure wurde die Auflösung zur Trockniss abgedampst, der Rückstand vermittelst Schweselsäure zersetzt, und aus der in chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser ausgelösten schweselsauren Kalkerde die Kalkerde als oxalsaure

Kalkerde abgeschieden, worauf in der filtrirten Flüssigkeit die Menge des Natrons bestimmt wurde. In einem andern Theile der Verbindung wurden die Mengen der Kohlensäure und des Chlors bestimmt.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Verbindung war nach Hrn. Webers Untersuchung, der auch fast alle folgenden Analysen ausgeführt hat, folgende:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	31,90	9,07	6	33,22
Borsäure	40,21	27,65	6	41,20
Kohlensäure	4,42	3,21	1	4,33
Wasser	20,18	17,94	12	21,25
Chlornatrium	2,01			100,00.
Chlorcalcium	1,28			
	100,00.			

Da die Verbindung unmittelbar nach der Bereitung keine Kohlensäure enthielt, so kann in ihr die Borsäure und die Kalkerde als eine neutrale Verbindung, den zur Bereitung angewandten Salzen analog angenommen werden. Aber die wasserhaltige neutrale borsaure Kalkerde zieht wie das wasserhaltige neutrale borsaure Natron Kohlensäure aus der Luft an, welche aber beim Glühen wie bei diesem durch die Borsäure wieder ausgetrieben wird. — Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Verbindung wird also wesentlich durch die Formel CaB+2H ausgedrückt.

Die Fällung des Kalkerdesalzes durch eine Auflösung von neutralem borsauren Natron ist also ganz analog der durch einfach-kohlensaures Alkali erzeugten. Auch in diesem Falle bildet sich ein neutrales Salz, und Wasser kann bei der Fällung eben so wenig aus der borsauren Kalkerde Borsäure wie aus der kohlensauren Kalkerde Kohlensäure austreiben.

Die neutrale borsaure Kalkerde enthält indessen Wasser, und zwar sehr fest gebunden, denn selbst durch hohe Temperaturen kann dasselbe nicht vollständig verjagt werden. Das bei 100° C. getrocknete Salz erlitt durchs Trocknen bei 200° C. einen Gewichtsverlust von 10,67 Proc. Die aus diesem Verluste berechnete Zusammensetzung des Salzes ist, wenn man keine Rücksicht auf die kleinen Mengen von eingemengtem Chlorcalcium und von Chlornatrium nimmt, im Hundert folgende:

	Ü	Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	36,43	10,36	5	36,81
Borsäure	47,98	32,00	5	45,66
Kohlensäure	4,96	3,60	1	5,76
Wasser	10,63	9,45	5	11,77
	100,00.			100,00.

Die Menge der Borsäure erscheint hierbei aus dem Grunde zu groß, weil die kleinen Mengen von eingemengtem Chlorcalcium und Chlornatrium darin begriffen sind. Es muß ferner hierbei bemerkt werden, daß die Menge der Kohlensäure in dem bei 200° C. getrockneten Salze nicht bestimmt, sondern angenommen wurde, daß sich durch diese Temperatur die Kohlensäure weder vermehrt noch vermindert habe, was übrigens nicht ganz wahrscheinlich ist. Durch längeres Außbewahren beim Zutritt der Luft nahm nämlich der Kohlensäuregehalt des bei 100° C. getrockneten Salzes zu, denn nach mehreren Tagen betrug der Glühverlust 27,14 Proc., statt 24,60 wie früher.

Wie dem nun auch sey, so ist die Zusammensetzung des bei 200° C. getrockneten Salzes offenbar CaB+H.

Der Wassergehalt des Salzes wird selbst durch eine Temperatur von 300° C. nicht vollständig ausgetrieben. Dieser längere Zeit ausgesetzt, zeigte es folgende Zusammensetzung.

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	38,60	10,98	5	39,61
Borsäure	50,87	34,98	5	49,13
Kohlensäure	5;24	3,81	1	6,20
Wasser	5,29	4,70	2	5,06
	100,00.			100,00.

Bei dieser Untersuchung ist ebenfalls angenommen, dass bei der starken Erhitzung der Kohlensäuregehalt sich nicht verändert habe. Die kleinen Mengen des eingemengten Chlorcalciums und Chlornatriums sind auch bei dieser Aufstellung in dem Gchalte der Borsäure begriffen, wodurch dieser zu groß ausgefallen ist.

Man sieht, dass der Wassergehalt etwas größer ist, als nach den berechneten Resultaten. Sehr wahrscheinlich ist die Zusammensetzung der bei 300° C. erhitzten Verbindung CaB+½H, oder 2CaB+H. — Die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen getrockneten neutralen borsauren Kalkerde ist daher folgende:

2 Ca B + 4 H bei 100° C. 2 Ca B + 2 H bei 200° C. 2 Ca B + H bei 300° C.

II. Die Fällung des Chlorcalciums durch eine Auflösung von neutralem Borax wurde auf dieselbe Weise wie beim Versuche I. noch einmal ausgeführt, der in der Kälte erhaltene Niederschlag wurde aber mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen konnte aber wegen der Löslichkeit des erhaltenen Salzes nicht lange fortgesetzt werden, und zwar nicht einmal so lange, dass das Waschwasser keinen Chlorgehalt mehr zeigte.

Während des Auswaschens und des Trocknens hatte der Niederschlag Kohlensäure angezogen; durch das Glühen aber wurde mit dem Wasser auch alle Kohlensäure ausgetrieben. Die Untersuchung geschah wie bei der Verbindung des Versuchs I. Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Verbindung war:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	33,00	9,38	5	33,64
Borsäure	40,03	27 ,53	5	41,73
Kohlensäure	5,09	3,70	1	5,26
Wasser	19,07	16,95	9	19,37
Chlornatrium	2,08			100,00.
Natron	0,73	0,19		,
	100,00.	,		In

Digitized by Google

In der neutralen borsauren Kalkerde ist die Säure mit der Base mit einer solchen Verwandtschaft verbunden, daßs das Auswaschen mit Wasser, das freilich wegen der Löslichkeit des Salzes nicht lange fortgesetzt werden konnte, die Verbindung nicht einmal theilweise zu zersetzen vermag. In dem untersuchten ausgewaschenen Salze ist eine geringe Menge Wasser weniger als in dem nicht ausgewaschenen, aber dafür ist durch das Auswaschen mehr Kohlensäure aufgenommen worden, so daß unstreitig ursprünglich die Zusammensetzung derselben CaB+2H gewesen ist.

Nachdem die Lösungen von Chlorcalcium und von III. neutralem Borax in 12 Theilen Wasser, von beiden gleiche Atomgewichte, kochend mit einander vermischt worden waren, wurde das Ganze einige Minuten hindurch gekocht, dann sogleich filtrirt, und nachdem die Flüssigkeit vollkommen abgelaufen war, wurde die Fällung zwischen Fliefspapier gepresst. Sie war in diesem Zustande noch frei von Kohlensäure, welche erst beim Trocknen angezogen wurde. Die filtrirte Flüssigkeit reagirte stark alkalisch; sie wurde nicht getrübt durch Lösungen von Chlorcalcium, von neutralem und von gewöhnlichem Borax, aber vermittelst Oxalsäure gab sie einen starken Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde; sie enthielt also borsaure Kalkerde oder eine lösliche Doppelverbindung von Chlorcalcium mit borsaurem Alkali, und zwar in solchem Verhältnis, dass sie durch Zusetzen von letzterem nicht zersetzt wird.

Die Untersuchung der bei 100° C. getrockneten Verbindung geschah wie die des Versuchs I. Das Resultat derselben war:

Berechnete Zu-

selben war:				Berechnete Zu-
		Sauerstoff.	Atome.	sammensetzung.
Kalkerde	34,86	9,91	11	36,74
Borsäure	40,51	27,85	10	41,42
Kohlensäure	3,26	2,37	1	2,61
Wasser	19,10	16,98	18	19,23
Natron	0,09	0,02		100,00.
Chlornatrium	•	•		•
	100,00.			

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

37

In der berechneten Zusammensetzung ist etwas mehr Kalkerde, als die Untersuchung selbst gegeben hat; jedenfalls aber sieht man, dass durch den Einsluss des heissen Wassers die neutrale borsaure Kalkerde zersetzt werden kann, und die Zersetzung würde noch weiter fortgeschritten seyn, wenn die kochenden Auslösungen noch verdünnter hätten angewandt werden können, was wegen der Löslichkeit des Salzes aber nicht füglich anging. — Die Zusammensetzung der gefällten Verbindung ist übrigens wesentlich CaB+2H.

In der neutralen Verbindung der Kalkerde mit der Kohlensäure ist daher die Säure mit der Base mit stärkerer Verwandtschaft mit einander verbunden, als in der neutralen Verbindung dieser alkalischen Erde mit der Borsäure, da diese aber nicht jene durch heißes Wasser zersetzt zu werden scheint.

2) Fällungen vermittelst des gewöhnlichen Borax.

Alle bisher untersuchten borsauren Salze, welche durch Fällungen erhalten wurden, sind durch den gewöhnlichen Borax erzeugt worden. Bei Anwendung desselben sind die Erscheinungen verwickelter. Die durch das zweifachborsaure Natron erzeugten Verbindungen unterscheiden sich wesentlich von denen, welche zweifach-kohlensaure Alkalien in neutralen Kalkerdesalzen hervorbringen. Diese bestehen, wie ich früher gezeigt habe '), aus einfach-kohlensaurer Kalkerde, jene aber sind als saure Salze zu betrachten, obgleich von weniger saurer Zusammensetzung als das angewandte borsaure Alkali. Ein Theil der Borsäure wird durch Wasser ausgetrieben; das entstandene Kalkerdehydrat verbindet sich aber so innig mit der gefällten zweifach-borsauren Kalkerde, dass durch das Trocknen nicht Kohlensäure angezogen wird. Es sind diess also ähnliche Verbindungen eines Borats mit einem Hydrat, die durch eine gegenseitige Verwandtschaft der Einwirkung des Wassers mit einer gewissen Hartnäckigkeit widerstehen, wie

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 86, S. 296.

wir Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten kennen, bei denen diess ebenfalls der Fall ist. Nur enthalten diese Verbindungen neutrale Carbonate, während auch saure Borate sich mit Hydraten verbinden, und selbst durch hohe Temperaturen den Wassergehalt nicht verlieren.

I. Vom gewöhnlichen Borax und vom Chlorcalcium, nachdem jedes der Salze in 12 Theilen kalten Wasser gelöst worden war, wurden gleiche Atomgewichte mit einander vermischt. Der voluminöse Niederschlag senkte sich schwer; die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit einer Lösung von Chlorcalcium keinen Niederschlag, aber einen sehr beträchtlichen mit einer Boraxlösung. Es hatte sich also auch hier eine lösliche Verbindung von Chlorcalcium mit borsaurem Alkali gebildet.

Da der Niederschlag im Wasser löslich ist, so werde er nach dem Filtriren nicht ausgewaschen, sondern zwischen Fließspapier gepreßt. Die Untersuchung der Verbindung geschah, wie schon früher angeführt wurde. Das Resultat derselben, nachdem das Salz bei 100° getrocknet worden, war folgendes:

_		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	24,70	7,02	3	24,83
Borsäure	49,80	34,25	5	51,34
Wasser	22,01	19,56	9	23,83
Natron	1,18	0,30		100,00
Chlornatrium	2,31			
-	100,00.			

Nach einer anderen Untersuchung ist die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Verbindung folgende:

,		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	25,37	7,21	3	25,51
Borsäure	50,58	34,79	5	52,73
Wasser	20,47	18,20	8	21,76
Natron	1,20			100,00
Chlornatrium	2,38			
	100,00.			
				~~

Digitized by Google

Diese Zusammensetzung kann auf verschiedene Weise gedeutet werden. Man kann annehmen, dass das Salz eine Verbindung von neutraler und von zweisach - borsaurer Kalkerde mit Krystallwasser sey, nach der Formel ČaB+2(Ča+2B)+9H (oder8H) zusammengesetzt. Wahrscheinlicher aber ist das Salz eine Verbindung von zweisach-borsaurer Kalkerde und von Kalkerdehydrat, und zwar nach der Formel 5(Ča+2B+3H)+ČaH+H zusammengesetzt. Letztere Ansicht wird besonders durch das Verhalten des Salzes bei höheren Temperaturen unterstützt. Es erleidet nämlich, nachdem es bei 100°C. getrocknet worden, einen Gewichtsverlust

von 10,47 Proc. durch eine Temperatur von 200° C.

- » 15,23 » » » » » 300° C.
- » 20,47 » durchs Glühen.

Die aus dem Wasserverluste bei 200° C. berechnete Zusammensetzung der Verbindung ist folgende:

Kalkerde	28,25	Sauerstoff. 8,03	Atome.	Berechnete Zusammensetzung. 29,06
Borsäure	57,59	39,62	10	60,09
Wasser	10,10	8,98	7	10,85
Natron	1,30	0,33		100,00
Chlornatrium	2,76			•
•	100,00.			

Die aus dem Verluste bei 300° C. berechnete Zusammensetzung ist folgende:

Kalkerde	29,87	Sauerstoff. 8,49	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Borsäure	59,69	41,05	5	63,02
Wasser	6,17	5,48	2	6,50
Natron	1,36	0,35		100,00
Chlornatrium	2,91	•		•
	100,00.			

Die Zusammensetzung der den verschiedenen Tempe-

raturen ausgesetzten Verbindung kann am wahrscheinlichsten folgendermaßen ausgedrückt werden:

5(
$$\dot{C}a+2\ddot{B}+3\dot{H}$$
)+ $\dot{C}a\dot{H}+\dot{H}$ bei 100° C.
5($\dot{C}a+2\ddot{B}+\dot{H}$)+ $\dot{C}a\dot{H}+\dot{H}$ bei 200° C.
5($\dot{C}a+2\ddot{B}+\frac{1}{2}\dot{H}$)+ $\dot{C}a\dot{H}$ (?) bei 300° C.
5($\dot{C}a+2\ddot{B}$)+ $\dot{C}a$ geglüht.

Die erste Verhindung enthält hiernach 17 Atome Wasser; die verschiedenen Untersuchungen haben 18 und 16 Atome gegeben.

Man könnte es unwahrscheinlich finden, dass ein Hvdrat neben einem sauren borsauren Salze in einer Verbindung bestehe. Saure Salze mit starken Säuren werden sich auch nicht mit Hydraten verbinden, aber eine so schwache Säure wie die Borsäure kann andere schwache Säuren nicht aus Verbindungen austreiben. Die freie Borsäure kann in Auflösungen neben kohlensauren Salzen bei gewöhnlicher Temperatur bestehen, und man kann auch die Temperatur bis zur Kochhitze steigern, ohne eine Entwicklung von Kohlensäure bewirken zu können, wenn nicht die Auflösungen zu concentrirt sind. Es ist ferner bekannt, dass zweifach-borsaures Natron neben kohlensaurem Natron bestehen kann, und dass der neutrale Borax, in seiner Auflösung, durch den Einfluss der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft sich in gewöhnlichen Borax und in kohlensaures Natron verwandelt. Durch den Einfluss der chemischen Masse des Wassers kann daher aus der zweifach-borsauren Kalkerde ein Theil der Borsäure ausgetrieben, und durch Wasser ersetzt werden. und das Wasser in dem Kalkerdehydrate der entstandenen Verbindung kann wie bei dem auf gewöhnliche Weise erzeugten Kalkerdehydrate erst bei Rothgluth verjagt werden. - Wir werden später sehen, dass wenigstens beim Baryterdesalze das Hydrat durch einen lange dauernden Einfluss der atmosphärischen Lust Kohlensäure ausnehmen und die kohlensaure Erde neben der zweifach-borsauren Erde bestehen kann.

In dem geglühten Salze, welches kein Wasser enthält, kann man freilich nicht freie Kalkerde neben zweifachborsaurer Kalkerde annehmen, wie es der Uebersicht wegen, in der Aufstellung der Formel angenommen ist. Die geglühte Verbindung muß daher als 3 Ca + 5 B betrachtet werden.

Auffallend ist es aber, dass neben dem Krystallwasser der zweifach-borsauren Kalkerde und dem Wasser des Kalkerdehydrats noch ein Atom Wasser in der Verbindung enthalten ist. Es ist nicht unmöglich, dass die Kalkerde sich in diesem Falle mit 2 Atomen Wasser verbunden hat, wie wir denn auch beim Kali, bei der Baryterde und der Strontianerde mehr als ein Hydrat kennen. Es wäre dann aber auffallend, dass dieses zweite Atom Wasser mit der Kalkerde selbst bei einer Temperatur von 300° verbunden bleibt. - Uebrigens enthalten sehr oft die Verbindungen der Carbonate mit Hydraten außer dem Krystallwasser des neutralen kohlensauren Salzes und dem Wasser des Hydrats noch Wasser. - Es ist aber hierbei noch zu bemerken, dass der Ueberschuss des Wassers zum Theil von der Beimengung des zweifach-borsauren Natrons herrührt, das bei 100° nur die Hälfte des Krystallwassers verliert, und noch 5 Atome davon behält.

Die Verbindung 3 Ca + 5 B erhält man rein und möglichst befreit vom eingemengten Borax und Chlornatrium, wenn man kalte Auflösungen von Borax und von Chlorcalcium so mit einander vermischt, dass in der absiltrirten Lösung noch unzersetzter Borax vorhanden ist, und in derselben durch Chlorcalcium ein Niederschlag hervorgebracht wird. Man wäscht sie so lange mit Wasser aus bis das Waschwasser mit einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelb - braunen Niederschlag erzeugt, und nach Hinzufügung von Salpetersäure nur eine höchst geringe Opalisirung sichtbar ist. Der Niederschlag enthält zwar noch immer etwas Chlor, doch in höchst geringer Menge. Von dieser Zusammensetzung habe ich diese Verbindung schon bei meinen früheren Unter-

suchungen erhalten; doch den Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen nicht bestimmt.

II. Die kalten Auflösungen gleicher Atomgewichte von Chlorcalcium und von zweifach-borsaurem Natron wurden wie beim Versuch I. mit einander vermischt, der erhaltene Niederschlag aber mit kaltem Wasser ausgewaschen. Indessen auch bei diesem Versuche konnte durch das Auswaschen, wegen der Löslichkeit der Verbindung, der Chlorgehalt derselben nicht fortgeschafft werden. Es mußte mit dem Waschen aufgehört werden, als von dem großen voluminösen Niederschlag nur noch eine geringe Menge auf dem Filtrum geblieben war. Das Waschwasser ist zuletzt eine fast reine Auflösung von borsaurer Kalkerde. Es bringt, wie eine verdünnte Boraxauflösung, einen braunen Niederschlag von Silberoxyd in einer salpetersauren Silberoxydlösung hervor. Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Verbindung war folgende:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung.
Kalkerde	26,88	7,64	2	27,60
Borsäure	50,06	34,43	3	50,63
Wasser	21,30	18,93	5	20,77
Natron	1,53	0,39		100,00
Chlornatrium	0,23			
	100,00.			

Die Verbindung enthielt außerdem noch eine geringe Menge von Kohlensäure. Durch die längere Einwirkung des Wassers ist der Verbindung noch mehr Borsäure entzogen worden. Die Zusammensetzung kann durch die Formel 3(Ca+2B+3H)+CaH ausgedrückt werden. Das überschüssige Wasser fehlt dieser Verbindung.

Die Verbindung 2Ca+3B erhält man immer wenn man kalte Auflösungen von Borax und von Chlorcalcium so mit einander vermischt, dass in der absiltrirten Flüssigkeit noch unzersetztes Chlorcalcium enthalten ist, and Borax in derselben noch einen starken Niederschlag erzeugt. Die möglichst gut ausgewaschene Verbindung

hat dann die Zusammensetzung 3(Ca+2B+3H)+CaH und verliert selbst bei 300°C. nicht alles Wasser aus der zweifach-borsauren Kalkerde; sie behält bei dieser Temperatur überhaupt noch etwas mehr als 3 Atome davon. Von dieser Zusammensetzung habe ich sie immer auf die angegebene Weise bei meinen früheren Untersuchungen erhalten.

III. Die Lösungen der Salze in 12 Theilen Wasser wurden nach gleichen Atomgewichten heißs vermischt und einige Zeit gekocht. Der voluminöse Niederschlag, der sich nicht senkte, wurde nach dem Filtriren zwischen Fließpapier gepreßt. Als ein anderer Theil der Fällung mit heißem Wasser ausgewaschen wurde, löste sie sich nach kurzer Zeit so vollständig auf, daß nichts auf dem Filtrum zurückblieb.

Die gepresste Verbindung hatte bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung
Kalkerde	26,17	7,45	7	27,82
Borsäure	48,37	33,27	10	49,29
Wasser	22,12	19,66	18	22,89
Natron	1,57	0,40		100,00
Chlornatrium	1,77	•		•
•	100,00.			

Durch die Einwirkung des heißen Wassers ist der Verbindung noch mehr Borsäure entzogen worden, als durch das Auswaschen mit kaltem Wasser. Die Zusammensetzung kann durch die Formel 5(Ca+2B+3H)+2CaH ausgedrückt werden, welche 17 Atome Wasser erfordert. Die Analyse hatte 18 Atome gegeben; 1 Atom davon ist mit dem eingemengten zweifach-borsauren Natron verbunden.

3) Fällungen vermittelst des borsauren Ammoniaks.

Wie schon bemerkt wurde, hatte Berzelius bei seinen früheren Untersuchungen die Meinung geäußert, daß die Fällung der borsauren Baryterde die Säure in einem

größeren Verhältnis, als das zur Fällung angewandte borsaure Alkali enthalte. Wie aus dem Studium von Berzelius Schriften hervorgeht, war es das borsaure Ammoniak, das er zum Niederschlage borsaurer Salze benutzt hatte.

Die Borsäure hat das mit der ihr in so mancher Hinsicht ähnlichen Kohlensäure gemein, dass sie sich in außerordentlich vielen Verhältnissen mit dem Ammoniumoxyde verbindet, und dass die erhaltenen Verbindungen, namentlich in ihren Auslösungen in Wasser leicht zersetzt werden können. Es ist daher schwer zu bestimmen, welche Verbindung der Borsäure mit Ammoniak Berzelius bei seinen Untersuchungen angewandt hat.

Zur Fällung des Chlorcalciums wurde deshalb nicht ein krystallisirtes borsaures Ammoniak angewandt, sondern kalte Auflösungen gleicher Atomgewichte von Borsäurehydrat und von Chlorcalcium, jedes in 50 Theilen Wasser gelöst, mit einander gemengt, wodurch kein Niederschlag entstand, und darauf so viel Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, dass nach dem Vermischen die Flüssigkeit einen schwachen ammoniakalischen Geruch zeigte. In den ersten Augenblicken entstand dadurch noch kein Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit; derselbe vermehrte sich durch längeres Stehen, war aber im Verhältnis zu den angewandten Mengen nur gering. Nach 24 Stunden wurde er abfiltrirt, aber nicht ausgewaschen, sondern zwischen Fliesspapier geprest.

Nach dem Trocknen bei 100° enthielt er keine Kohlenlensäure, und hatte dann folgende Zusammensetzung

Kalkerde	29,88	Sauerstoff. 8,50	Atome.	Berechnete Zu- sammensetzung. 29,41
Borsäure	47,33	32,55	4	48,64
Wasser	21,93	19,01	7	21,95
Chlorcalcium	1,40	•		100,00
•	100,00.			

Die Zusammensetzung der Verhindung ist also folgende

2(Ca+2B+3H)+CaH. Die zweifach-borsaure Kalkerde kommt, wie auch aus den früher beschriebenen Untersuchungen sich ergiebt, in allen Verbindungen bei 100° mit 3 Atomen Wasser verbunden vor.

Eine sehr geringe Menge von Ammoniak kann die sauren Eigenschaften einer großen Menge von Borsäure so abstumpfen, dass durch die gesättigte Flüssigkeit das Lackmuspapier stark gebläut wird. Eine größere Menge von Ammoniak gehört dazu, wenn die Flüssigkeit ammoniak alisch riechen soll. Durch ein solches borsaures Ammoniak ist aber die untersuchte Verbindung erzeugt worden.

Das neutrale borsaure Ammoniak ist in fester Form noch nicht dargestellt worden. Zur Fällung borsaurer Salze, in welchen nach Berzelius die Säure in einem größeren Verhältniß enthalten ist, als in dem zur Fällung angewandten borsauren Alkali, mag derselbe ein sehr saures Ammoniak angewandt haben, das mehr Säure enthielt als er vermuthete. Denn schon bei der Auflösung mancher Verbindungen von Borsäure und Ammoniak in heißem Wasser verlieren dieselben Ammonik, und geben ein saures Salz.

Durch Kochen von Kalkmilch mit Borsäure erhielt Laurent eine vierfach-borsaure Kalkerde als ein weißes Pulver.

(Fortsetzung folgt.)

V. Ueber einige Höhenbestimmungen in den westlichen Alpen; von Adolph Schlagintweit und Hermann Schlagintweit.

Wir bedienten uns bei diesen Beobachtungen eines Heberbarometers von A. Greiner in München; es ist diess dasselbe Instrument, welches wir schon früher bei unsern Beobachtungen in den östlichen Alpen benutzt hatten. Der Durchmesser der Quecksilberröhre ist 5,5 Mill.; die Scala in Millimetern ist auf einem Glascylinder angebracht, wecher über der Barometerröhre verschoben wird. Die Theilstriche bilden fast ganze Kreise; wenn man das Auge beim Ablesen so stellt, dass der vordere und hintere Theil des betreffenden Kreises sich decken, so kann man dadurch die Parallaxe sehr gut vermeiden. Wir bemerkten während der ganzen Dauer der Reise niemals die Spur einer Luftblase in dem umgestürzten Barometer; auch massen wir von Zeit zu Zeit die Höhe des Meniscus im längeren Schenkel; sie zeigte sich stets = 0,7 Mllm.; wenn Luft eingetreten wäre, hätte sich die Höhe vermindern müssen. Correction unseres Instrumentes wurde durch die directe Vergleichung desselben mit dem Normalbarometer von Fortin auf der Pariser Sternwarte bestimmt. Wir fanden sie für unser Barometer Greiner = + 0.21 Mllm.

Die Correctionen für die Instrumente an den correspondirenden Beobachtungsstationen sind in der folgenden Tabelle enthalten; bei jenen, welche aus der directen Vergleichung mit unserem Barometer abgeleitet sind, ist der Tag der Vergleichung hinzugefügt. Es sey uns erlaubt hier zugleich unsern verbindlichsten Dank jenen Herren auszusprechen, denen wir die Mittheilung der Beobachtungen an den folgenden Stationen verdanken.

-0,14 nach Bravais 1842. Mitgetheilt von Hrn. Hofmeister.		Mitosheilt von Hen Dlantamonr.		Die Capillardepression von 0,3 ist durch die Einfügung der Scala eli- minirt.	Bestimmt 1847; mitgetheilt von Hrn. Carlini.	+0.224 nach Hrn. Laugier, Paris 1848, Juni 22; nach einer hand- schriftlichen Notiz.
1851 26. Juli corr. — 0,13	4. Aug. corr. +070	corr. +0,54	сот. — 0,35	сот. — 0,	com. +0,557	11. Ост. соп. +0,24
442,3 Met. Horner's Barometer von Oeri auf der Cantonalschule.	Barometer von Loder bei Hrn. VVolf.	Barometer der Sternwarte.	St. Bernhard 2473,0 M. Barometer des Hospizes.	614,0 M. Barometer des Hrn. Carrel.	147,1 M. Barometer der Sternwarte.	Barometer von Fortin, auf der alten Sternwarte im Academiege- bäude; Beobachtungen von Hrn. Cantú.
442,3 Met.	570,8 M.	407,0 M.	2473,0 M.	614,0 M.	147,1 M.	273,0 M.
Zürich	Bern	Genf	St. Bernhard	Aosta	Mailand	Turin

Wir benutzten zu einigen unserer Bestimmungen auch ein Thermo-Barometer. Der Kochapparat war so eingerichtet, dass keine Erkältung des Dampfraumes oder des Quecksilberfadens über der Thermometerkugel zu befürchten war. Das Thermometer war ein Instrument von Fastré, No. 169, welches wir der gütigen Mittheilung von Hrn. Prof. Dove verdankten; es hatte eine willkührliche Scala, deren Nullpunkt 163,6 der Scala entsprach 1).

Wir hatten Gelegenheit uns durch Vergleichungen in sehr verschiedenen Höhen zu überzeugen, dass der Luftdruck, welcher nach Regnault's Tabellen aus den Angaben unsers Thermometers abgeleitet wurde, sehr gut mit den directen Beobachtungen am Barometer übereinstimmte. Wir bedienten uns des Thermo-Barometers im allgemeinen nur dann, wenn wir Beide verschiedene Wege einschlugen. In den folgenden Tabellen sind jene Punkte deren Höhe aus dem Siedepunkte des Wassers abgeleitet wurde, durch ein Sternchen (*) unterschieden.

Die Höhen wurden nach der Formel von Gauss berechnet. An diesen Resultaten brachten wir nach den Untersuchungen von Bessel (Astronomische Nachrichten Nr. 356, S. 329. 1838) noch eine Correction für die Feuchtigkeit der Luft an. Einige besonders interessante Punkte sind durch wiederholte Beobachtungen bestimmt; sie wurden dann nach 6 correspondirenden Stationen berechnet, welche diese Punkte rings umgaben. Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit einigen sehr genauen trigonometrischen Bestimmungen erlaubt uns wohl zu hoffen, dass auf diese Weise die unregelmäsigere Vertheilung des Luftdrucks in horizontaler Richtung auf die Genauigkeit der Resultate nur einen sehr geringen Einfluss hat. — Diese mittleren Resultate leiteten uns auch in der Wahl der cor-

Der Nullpunkt der Thermometer erleidet, wie wir mehreremale bemerkten, bei geringem Luftdruck eine kleine Veränderung; er wird in Folge der Ausdehnung der Glaskugel etwas niedriger; es wurde dieses für größere Höhen bei der Bestimmung des Siedepunktes des VVassers berücksichtiget.

respondirenden Stationen für alle jene Fälle, in welchen die Höhen, um die Berechnungen zu vereinfachen, nur von einer oder zwei correspondirenden Stationen abgeleitet wurden ').

Um den Aufhängepunkt des Barometers mit einem in topographischer Beziehung charakteristischen Punkte, z. B. mit einem Flusse, einer Brücke u. s. w. in directe Verbindung zu bringen, ist bisweilen eine Localcorrection angebracht; wenn die Höhendifferenz etwas mehr als einige Meter betrug, wurde dieselbe durch einen kleinen Verticalkreis oder direct mit der Messchnur bestimmt; die Größe dieser Correctionen ist in den Tabellen angegeben und sie sind dann an den Resultaten, nämlich an der absoluten Höhe, bereits angebracht.

In der folgenden Tabelle suchten wir aus unsern Höhenbestimmungen einige Punkte zu vereinigen, welche durch ihre Höhe oder ihre Lage ein allgemeineres Interesse verdienen dürften.

1) Für jene Punkte, deren Höhe nach mehreren Beobachtungen berechnet wurde, konnten hier nur die mittleren Resultate mitgetheilt werden.

Zusammenstellung der Höhenbestimmungen.

Die Barometerstände sind in Millimetern ausgedrückt, auf Null reducirt; an den Ablesungen sind auch die Correctionen für die betreffenden Instrumente angebracht. Die Lusttemperatur ist in Graden der hunderttheiligen Scala angegeben. Die Feuchtigkeit ist das Mittel aus den Beobachtungen an der oberen und unteren Station.

	Resultate früherer Beobachtungen.	
•	Absolute Höhe.	Par. Fuß.
	Absolu	Meter.
	rrection.	er. Par. Fus.
,	Localco	Meter.
•	Mittl. Feuch-	tigkeit.
	Station.	Therm.
	Correspondirende	Barometer,
	Ther-	ter.
	ě	rer.

6030 Hugi. 6045 (Bar.) Tralles. 6. Aug. 4h p. m. Hasli-Scheideck; País zwischen Gwindelwald und Rosenlaui. 609,9 | 16,4 | Bern 714,9 | 25,0 | 95 | — | — | 1957,3 | 6025,3 | 1952,6 | 1958,8 | Mittel 1958 | 6028 | 1958,8 | 1958,8 |

Berner Alpen.

7. Aug. 2h p. m. Urbachsattel; Pals zwischen dem Rosenlauigletscher und dem Urbachthale.

567,7 | 14,3 | Bern Genf

9. Aug. 12b. Gaulipals zwischen dem Gauligletscher und dem Unter-Aargletscher.

611,0 | 6,2 | Bern 713,9 | 22,6 | 89 | — | — | 1893,5 | 5829,2 |

8. Aug. 6h p. m. Unteres Ende des Gauligletschers.

713,4 22,6 87 +16,2 +50,0 3290,7 10130,5 725,7 20,1 87 +16,2 +50,0 3257,8 10029,1 5,4 Bern Genf 518,7

Digitized by Google

Absolute Höhe. Resultate früherer Beobschtungen. Meter. Par. Fuls.	žaulipasse.	Unterangletschers.	Oberaarhorn und dem Kastenborn. 3267,0 10057,4 3255,9 10023 Hugi 1828 3277,2 10068,9 3272,1 10073,2 3272,1 10073,2 3264 10048	14. Aug. 4h 35 a.m. Rothsattel; Kleine Einsattelung in dem Kamme, welcher das Finsteraarhorn mit dem Rothhorn verbindet, und die beiden Hauptzuflüsse des Vieschergletschers trennt. Wir brachten hier die Nacht vom 13. zum 14. Aug. zu
Absolute Höhe. Meter, Par. Fuls.	hneehorns; neben dem G - 3413,5 10508,1 - 3387,5 10428,2 3400,5 10468,2	on; am linken Ufer des 2428,3 7475,4 2438,7 7495,2	dem Oberaarhorn und de 3267,0 10057,4 3277,2 10088,9 3272,1 10073,2 Mittel 3264 10048	elcher das Finsteraarh schten hier die Nacht
Correspondirende Station. French- Barometer. Therm. tigkeit. Meter. Par. Fuss. Meter. Par. Fuss.	3ipfel des Ewigse 89	30 a. m. Paville	ttel; zwischen dem	ng. 4 ^h 35 a.m. Rothsattel; Kleine Einsattelung in dem Kamme, welcher das Finsteraarborn mit dem Rothhorn verb und die beiden Hauptzuflüsse des Vieschergletschers trennt. Wir brachten hier die Nacht vom 13. zum 14. Aug. zu.
ပ	9. Aug. 1 ^b 45 p. m. 6 5,4 Bera 713,4 21,0 Genf 726,1 19,2	10. Aug. 6 ^h 15 p. m. und 11. Ang. 6 ^h 6,3 Bern 715,4 19,0 85 6,2 Bern 716,5 16,0 80	13. Aug. 4 ^b 10 p. m. Oberaarsa Bern 715,9 21,0 85 Genf 729,3 25,3 85	m. Rothsattel; Kleine eiden Hauptzuflüsse des Vi
Barome- Ther- ter. mome-	509,8	10 573,1 6,3 574,0 6,2	13. Aug. 521,6 8,7 Bern Genf	14. Ang. 4 ^h 35 a. und die be

14. Aug. 7h a.m. Letzte phanerogamische Pflanzen auf den südwestlichen Abhängen des Finsteraarhorns. - | 3350,2 | 10313,2 717,5 | 19,1 | 99 | 515,1 | 2,8 | Bern

3329,6 3331,1 3330,4

88

717,2

Bern Genf

14. Aug. 5h p. m. Unteres Ende des Viescher Gletschers. 651,2 16,2 Bern 715,6 20,5 98 — 16,2 — 50,0 1368,9 4214,0 1349,4 4154 Hugi. Mittel 1359 4184. Gruppe des Monte-Rosa.	17. Aug. 3 ^h 40 p. m. Niveau der Rhone bei Vispach; an dem Ausgange des Visperthales. 706,5 24,7 Bern 715,5 23,0 53 — 681,5 2098,1 651 2004 Saussure Genf 727,4 26,6 53 — 663,6 2070,9 680 2093 Martins. 672,6 2070,5 Mittel 668 2056	19 bis 27. Aug. Zermatt; Dorf im Visperthale auf der Nordseite des Monte-Rosa. Höhe des Kirchenpflasters. (Mittel aus 6 Beobachtungen nach 6 Stationen berechnet.) 1632 5086 6 25 p. m. und 29. Aug. 8 15 a. m. Macugnaga; am östlichen Fuse des Monte-Rosa. Bei der kleihen Brücke	über den Bach beim Wirthshause. Die Ausa ist noch etwas tiefer und vom Dorfe entfernt. 646,6 14,5 Turin 731,4 22,0 85 -6,5 -20,0 1330,1 4094,9 1312 4039 Martins 642,1 14,0 Turin 723,9 21,0 91 -6,5 -20,0 1298,6 3997,8 1331,5 4099 Forbes. Mittel 1319 4061	30. Aug. 12 ^k 15 p. m. Alagna im Sesiathale; Niveau des Baches. 653,2 17,1 Turin 729,5 21,0 64 -22,7 -70,0 1205,3 3710,4 Gressoney St. Jean im Lysthale, südwestlich vom Monte-Rosa. Platz vor der Kirche. (Mittel aus 4 Beobachtungen nach 5 Stationen berechnet.) 1370 4218 17. Sept. 6 ^k 40 p. m. Gressoney la Trinité. Niveau der Lys bei der Brücke. 625,5 5,5 Turin 739,0 20,0 64 - - 1622,2 4993,7	
651,2 16	706,5 24	19 bi 3. Aug. 6b 2	646,6 14 642,1 14	653,2 17,	

Poggendorff's Annal Bd. LXXXVI.

38

Correspondirende Station. Feuch. Barometer. Therm. igkeit. Meter. Par. Fus. Meter. Par. Fus. Par. Fus.	2. Sept. 4h 15 p. m. und 17. Sept. 8h 30 a. m. Boedemie; letzte Winterwohnung im Lys-Thale.	69 - 1935.1 5957.2 1910 5880 Zumatein.	76 - 1925,3	73	78 - 1908,1	1924,8 5925,4	17. Sept. 3h 30 p.m. Unteres Ende des Lysgletschers.	707,8 14,0 65 - - 2023,4 6228,9	16. Sept. 6h 10 p. m. Lavezalpe, bei der größten Hütte. Höchste Kühalpen auf der südwestlichen Abdachung	des Monte-Rosa.	715,4 16,9 77 - - 2479,1 7632,0 2515,2 7743 Zumstein.	3. Sept. 7h a. m. Im Indren, kleines Becken ober Lavez. Letzte Alpenhütten auf dieser Seite; es werden hier nur Schafe gehalten.	
rrection. Par. Fuís.	oedemié;	1	1	1	1	ļ	es Ende d	1	ite. Höchst	te-Rosa.	1	. Letzte Al	
Localcor Meter.	0 a. m. Be	1	ı	1	1		. Untere	_ -	rößten Hütt	des Mont	- I	ober Lavez. Schafe ge	
Mittl. Feuch-	ept. 8h 3	69	92	73	20		зо р. ш		bei der g		77	Becken	
Station. Therm.	nd 17. S	18.6	22,3	12,0	14,5		Sept. 3	14,0	zalpe, l		16,9	, kleines	
ondirende neter.	15 p. m. u	710.0		710,0	736,9		17.	707,8	n. Lave		715,4	Indren	
Corresp Baror	ept. 4h]	Aosta	Turin	Aosta	Larin			Aosta	h 10 p. r		Aosta	m. Im	
Ther- mome- ter.	2. S	11,2		8,	_			3,8	Sept. 6		5,9	pt. 76 a.	
Barome- ter.		8'209		606,2				597,2 3,8 Aosta	16.		572,7 5,9 Aosta	3. Sej	

738,2 | 17,0 | 81 | -- 8,1 | -- 25,0 | 2564,7 | 7895,3 | Die Fluhalp e, die höchste Schafalpe auf der VValliser Seite, am rechten Ufer des Findelengletschen zie 2580 M. 7942 P. F. 3. Sept. bis 17. Sept. Vincenthütte; auf dem Kamme, welcher die Val Sesia und das Gressoneythal trennt. Einige Meter über dem Col delle Piscie. Diese kleine Hüttè war zur Bearbeitung einiger Goldgänge erbaut worden, sie war jedoch seit längerer Zeit verlassen. Sie bot uns Gelegenheit zu einem ununterbrochenen Aufenthalte von 14 Tagen.

10086 Zamstein.	
3276,3	
9726,0 9669,4 9782,6 9732,5 9761,0	9734
3159,4 9 hard 3141,0 9 3177,8 9 3161,5 9 3170,7 9	3162
en von Genf sch fol- St. Bernhard Aosta Mailand Turin	Mittel
(Mittel aus den 14 tägigen 2 stündigen Beobachtungen von 6 Uhr Morgens bis 10 Uhr Abends, berechnet nach folgenden 5 Stationen)	

8485,5 | -2786,2 8577 Forbes. 8516,3 | 29. Aug. 4h p. m. Pass Turlo zwischen dem Val Sesia und der Val Anzasca. 11 18 538,05 1,6 St. Bernb. 557,6 - 2,8 Turin 724,8 20,0

3500,9 -2756,4 b-2766,5 2761,5 2770 Mittel aus a. b. c. 31. Aug. 1h 50 p. m. Gol d'Ollen, País zwischen dem Gressoneythale und dem Sesiathale.

8628 Berger) 8755 Parrot 9156 Forbes. 2889,0 | 8893,6 | (2802 2930,0 | 9020,0 | -:2844 €.2974 8956,8 8956 1 % 3,4 St. Bernh. 567,2 |-- 0,5 Turin 736,9 24,0 538,6

27. Aug. bis 29. Aug. Matterjoch oder Gol du St. Théodule, Platz bei der kleinen Hütte und den Befestigungen.

Mittel aus a. b. c.

Das Mittel ist abgeleitet aus den Beobachtungen von Forbes, Martins, Saussure, Studer und 3365 Mittel 3353 (Resultat aus 3 Beobachtungen mit dem Thermo-Barometer, berechnet nach 6 Stationen.)

ese:	Es ist uppe	e Be-	Ein .		nd die n den
Resultate früherer Beobachtungen.	 Aug. 11h a. m. Weifsthor, País von Zernatt nach Macugnaga über die Hauptkette der Monte-Rosa-Gruppe. Es ist dieses der höchste País in den Alpen. Man findet dort noch mehrere Arten phanerogamischer Pflanzen, deren Aufsählung später mitgelheilt werden wird. 500,75 7,6 Bern 719,7 19,0 57 3634,3 11187,3 Der Col du Géant in der Gruppe 	Mont-Blanc ist im Mittel der Beobachtungen von Saussure und Forbes 3413 M. 10506'	21. Aug. 6 ^k p. m. Nachtlager in den Gadmen, vom 21. zum 22. August bei unserer Besteigung des Monte-Rosa. durch Felsen etwas geschützter Platz auf der rechten Seite des Gornergletschers. 553,84 8.3 Bern 716,7 20,0 61 — — 2752,9 8474,6	22. Aug. 5 ^b p.m. Letzte Phanerogamen, auf einer Firninsel an den westlichen Abhängen des Monte-Ross. 1,2 Bern 715,9 19,8 75 — — 3723,2 11461,8	m. Aeufserste Phanerogamen, auf einigen Felsen unterhalb der Vincenipyramide. Südabhang des Monte-Ross. 739,2 23,8 73 3823,5 11770,4 Diese kleinen Phansen sind die höchstons, welche bisjettt in den Alpen gefunden wurden.
	der cher P		Beste rgletsc	Abhán 	b der
Absolute Hőbe. Meter. Par. Fuís.	r die Hauptkette ten phanerogamise ird. 3634,3 11187,3	3627,9 11168,2 3577,4 11013,3 3622,2 11150,6 3630,2 11175,0 3617,2 11135,4 3618	gust bei unserer 1 Seite des Gorner 2752,9 8474,6	3723,2 11461,8	sa Felsen unterhal 3823, 5 11770,4
Localcorrection. Meter. Par. Fuls.	matt nach Macugnaga über dindet dort noch mehrere Arten später mitgelbeilt werden wird 57 363	Mittel	htlager in den Gadmen, vom 21. zum 22. August bei unserer Besteigung durch Felsen etwas geschützter Platz auf der rechten Seite des Gornergletschers. 716,7 20,0 61 — — 2752,9 8474,6	etzte Phanerogamen, auf einer Firninsel an den westlichen / 715,9 19,8 75 — — 3723,2 11461,8	12. Sept. 3 ^k 30 p. m. Aeufserste Phanerogamen, auf einigen Felsen unterhalb der Vincentpyramide. Südabhang des Monte-Ross. 3,1 Turin 739,2 23,8 73 — — 3823,5 11770,4 Diese kleinen Pflans.
Miul. Feuch- tigkeit.	findet of später	2025	lmen, v chützter 61	Amen, 175	Phane Südal
	afs von Z pen. Man 19,0	20,0 10,1 23,8 23,5 4,5	den Gad etwas ges 20,0	hanerog 19,8	ulserste 23,8
Correspondirende Station. Barometer. Therm.	sthor, P n den Ah 719,7	732,6 b. 572,1 712,7 754,1	ager in ch Felsen 716,7	Letzte P 715,9	غ.
Correspo	h a. m. Weif hochste Pals i 7,6 Bern	Genf St. Bernh. Aosta Mailand Turin	Nachtl dur Bern	h p. m. Bern	1. 3k 30 j
Ther- mome- ter.	Ib a. m er böch 7,6		P. E. 8.3	Aug. 5	12. Sep 3,1
Barome-	27. Aug. 1 dieses d		21. Aug. 6 ^k p. m. Nacl 553,84 8.3 Bern	22. Aug. 5 ^h p. m 491,0 1,2 Bern	12. Sept. 3 ^h 30 ₁
	•				

				585		
	Das Detail davon werden wir in einer später folgenden Abhand- lung zusammenstellen,	anc. 1921 5913 Forbes.	. ,	ramide. Das Mittel ist abgeleitet aus den Beobachtungen von Escher, Saussure, Forbes und den unserigen.	fee des Col du Bonhomme. ~1573 4842 Sauss. §. 2226. (1611 4958 Berger).	Das Mittel ist abgeleitet aus Forbes, Bictet, Saussure, Studer und unseren Beobachtungen.
Rosa.	14284	ont - Bl e blanche. 5981,2 5947	Allée blanc 7037,9	1805,4 7790,2 7797,8 7786	iu, am Fu 4776,8 4797,1 4787 4805	lem Kreuz 7753,6 7749,5 7751,6 7660
22. Aug. Höchster Gipfel des Monte-Rosa.	(Mittel aus unseren 2 barometrischen, und aus den früheren trigonome- trischen Bestimmungen.)	Puncte in den Umgebungen des Mont-Blanc. 23. Sept. 9 ^h 30 a.m. Combalsee, in der Allée blanche. 604,3 2,3 Genf 728,1 11,5 100 — — 1942,9 5981,2 1921 Mittel 1932 5947	23. Sept. 11 ^b 45 a.m. Obere Alpenhütten der Allée blanche. 580,3 2,8 Genf 727,7 14,8 100 2286,2 7037,9	23. Sept. 2h 10 p. m. Col de la Seigne, bei der kleinen Steinpyramide. 561,9 2,0 Genf 727,9 10,8 96 — 2535,5 7805,4 Das Mittel ist abgeleitet aus den 737,5 15,4 92 — 2530,6 7790,2 Beobachtungen von Escher, 2533,1 7797,8 Saussure, Forbes und den Mittel 2529 7786 nuserigen.	23. Sept. 84 45 p. m. und 24. Sept. 74 30 a. m. Alpenhütten von Chapiu, am Fuße des Col du Bonhomme. 633.6 2,3 Genf 728,4 9,8 97 — — — 1551,7 4776,8 -1573 4842 Sauss. § 2226. 632,9 4,0 Genf 727,7 10,5 96 — — 1558,3 4797,1 (1611 4958 Berger). Mittel aus a. b. c. 1561 4805	24. Sept. 11 ^h 10 a.m. Col du Bonhomme bei dem Kreuze. 563,8 5,1 Genf 727,3 12,0 90 — 2518,7 7753,6 Das Mittel ist abgeleitet aus Formania 736,6 18,2 90 — 2517,3 7749,5 bes, Pietet, Saussure, Stuzione 2518,0 7751,6 der und unseren Beobachtungen. Mittel 2488 7660,

Absolute Höhe. Resultate früherer Beobachtungen.	26. Sept. 4 ^h 30 p. m. Montanvert am Glacier des Bois. Höhe des Pavillon. 603,1 5,2 Genf 722,4 11,9 86 — — 1903,8 5866 Beobachungen von Forber, aus den Mittel 1906,5 5866 den von De Candolle gegebenen en Beobachen en	25. Sept. 124 45. Unteres Ende des Bionnassaigletschers. An der untersten Endmoräne gemessen. 1851 war er etwas klitzer und sein Ende um 30 bis 40 Meter höher.		ale.	•	•	rche. 1805 5557 Billiet.	r Guisanne; in den fransösischen	597,0 10,0 Turin 736,8 19,0 80 - - -2061,2 6345,3 -2070 6372 Bravais Géogr. phys. Mittel aus a und b 2066 6359 (2093 6444 Hér. de Thury.)
Barometer. Therm. tigkeit. Meter. Par. Fuls. Par. Fuls. Par. Fuls.	26. Sept. 4 ^h 30 p. m. Montanvert am Glacier des Bois. Höhe des Pavillon. 722,4 11,9 86 — — 1903,8 5660,7 Das Mitel. Mittel 1905,5 5866 Beobaci	en Endmor	724,9 16,4 98 1442,3 4440,0	1. Oct. 8h 15 a.m. Val de Tignes leutes Dorf in dem Isbrethale.	735,0 10,5 88 - - 1852,7 5703,4	1. Oct. 10h a. m. Pass des Mont-Iséran bei der Kapelle. 734,7 11,0. 97 - - 2789,9 8588,4	1. Oct. 2 ^k 30 p. m. Bonneval, Dorf im Arc-Thale; bei der Kirche. 734,7 12,2 92 — — 1809,1 5569,3 1805 Mittel 1807 5563	d jenem de	6345,3
Absolu Meter.	des Bois. 1903,8 1905,5	er unterst 40 Meter	1442,3	- . Dorf in	1852,7	ran bei	rc-Thale; 1809,1 1807	nanche un	-2061,2
Correspondirende Station. French. Barometer. Therm. itgkeit. Meter. Par. Full.	m Glacier	rs. And m 30 bis	1	nes letates	1	Mont-Isé	Dorf im A	e der Ror	ban &
Localo Meter.	anvert a	gletsche n Ende m	1	l de Tig	 -	afs des	oneval, I	dem Thal	Mittel av
Mittl. Feuch-	i. Mont	onnassei	86	· m· V	88 —	a. m. P	B.	wischen	80
le Station.	1 30 p. m	des Bick	16,4	t. 8b 15 a	10,5	Oct. 10h	2 ^k 30 p. 12,2	utaret 2 nördlich v	0'61
pondirend ometer.	6. Sept. 4	es Ende	724,9	1. Og	735,0	1. 734,7	1. Oa. 734,7	Alpen.	736,8
<u> </u>	Genf	Unter	Genf		Turin	Turin	Turin	i ii. Co	Turin
Ther- mome- ter.	5,2	12¢ 45.	0,6		6,4	4,1	86,3	Ib 45 a	0,01
Barome- ter.	603,1	25. Sept.	641,2 9,0 Genf		· 607,5 6,4 Turin	541,8 4,1 Turin	611,3 8,3 Turin	15. Oct. 1	597,0
					•				

VI. Ueber das Cocinon; von VV. Delffs.

Unter den homologen Reihen der organischen Chemie nimmt noch immer die Reihe der Fettsäuren in sosern den ersten Rang ein, als keine andere so zahlreiche Glieder aufzuweisen hat. Aus diesem Grunde lässt sich auch die Bedeutung des Gesetzes, dass homologe Verbindungen sich in der Zusammensetzung um nC2H2 von einander unterscheiden, an der genannten Familie und ihren Abkömmlingen am deutlichsten erkennen. Gleichwohl würde man an der Richtigkeit des Princips, dass die Eigenschaften der Glieder einer Reihe von ihrer Stellung in derselben abhängig sind, sehr bald irre werden, wenn man alle Beobachtungen über solche Glieder einer Reihe, welche sich in den Jahrbüchern der Wissenschaft zerstreut finden, für exact hinnehmen wollte. Zahlreiche Beispiele rechtfertigen diese Behauptung. Um einen bestimmten Fall hervorzuheben, diene die nachfolgende Tabelle, in welcher die beobachteten Siedepunkte der Acetone (= C"H"O2) mit den theoretisch wahrscheinlichen zusammengestellt sind.

	,	Siede	punkt.	
Name.	Formel.	Berechp.	Beob.	Beobachter.
Aceton	C6 H6 O2 C10 H10 O2 C12 H20 O2 C22 H22 O2 C26 H26 O2 C30 H30 O2	56° 100 144 188 232 276 320	56° 100 144 100—x 165 ?	Kopp Morley Chancel Löwig Brazier u. Gosleth Guckelberger

⁽S. Kopp: Pogg. Ann. LXXII. 236. — Morley: Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVIII. 187. — Chancel: ebendas. LII. 295. — Löwig: Pogg. Ann. XLII. 412. Löwig giebt an, dass das Valeran im VVasserbade weit über dem Siedepunkte des VVassers siede. — Brazier und Gosleth: Ann. der Chem. u. Pharm. LXXV. 256. — Guckelberger: ebendas. LXIX. 150.)

Unter den beobachteten Siedepunkten zeigen uns die drei ersten eine regelmässige Progression, deren constante Differenz = 44° ist. Unter der Voraussetzung, dass diese Differenz sich auch auf die Siedepunkte der übrigen Glieder erstrecken müsse, ist die Berechnung gemacht worden. Die Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung ist in den drei letzten Fällen so groß, dass entweder die eine auf einer falschen Basis beruhen, oder die andere auf eine fehlerhafte Weise ausgeführt seyn muss.

Aehnliche Widersprüche finden sich in Betreff der Schmelzpunkte der höher liegenden Glieder dieser Reihe. Während nämlich nach Bussy das Stearon bei 86° und das Margaron bei 77° schmilzt, beschreibt St. Evre') das Cocinon als einen bei der gewöhnlichen Temperatur füssigen Körper. Bei den beiden ersteren würde demnach der Schmelzpunkt höher liegen, als bei den beiden entsprechenden Säuren; beim Cocinon wäre das Entgegengesetzte der Fall; denn die Stearinsäure schmilzt bei 70°, die Margarinsäure bei 60° und die Cocinsäure bei 35.

In den mitgetheilten Bemerkungen liegt eine hinreichende Aufforderung zu einem neuen Studium derjenigen Acetone, bei welchen Theorie und Erfahrung mit einander im Widerspruche stehen. Ich theile hier zunächst das Resultat meiner Versuche im Betreff des Cocinons mit; überdiess habe ich einen meiner Zuhörer, Hr. Dr. Overbeck veranlasst, zwei neue Glieder dieser Reihe, das Myriston und Laurostearon, darzustellen und zu analysiren.

Was zuerst die Darstellung dieser Verbindung betrifft, so findet man gewöhnlich in den Lehrbüchern die Angabe, dass die Fettsäuren mit einem Ueberschuss von Kalk oder Baryt gemengt, und alsdann der trocknen Destillation unterworfen werden sollen. Ich halte es für zweckmäsiger, diese Operation mit den neutralen Kalk- oder Barytsalzen, welche man durch Fällung der Kali- und Natronseisen mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum erhält, auszuführen. Die Zersetzung erfolgt dann gemäß der Gleichung:

$$2(CaO + C2 H2 O3 = 2(CaO + CO2); C4 H4 O2$$
cocinsaurer Kalk.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. III. Ser. XX. 99.

Verfährt man dagegen nach der gewöhnlichen Vorschrift so läuft man Gefahr dass sich dem Aceton der Fettsäuren der entsprechende Kohlenwasserstoff beimengt, denn

$$\underbrace{C^{2^{2}}H^{2^{1}}O^{3} + HO}_{\text{Cocinsäure.}}; \ 2\text{CaO} = 2(\text{CaO} + \text{CO}^{2}); \ C^{2^{0}}H^{2^{2}}$$

Aus einer solchen Beimengung von Kohlenwasserstoffen würden sich dann auch die oben hervorgehobenen Abweichungen in den Siede- und Schmelzpunkten erklären lassen, wenn es auf der anderen Seite begreiflich wäre, wie unter dieser Voraussetzung die Analysen mit den berechneten Formeln übereinstimmen könnten.

Da sich indessen auch bei Anwendung der neutralen Kalksalze immer secundäre Producte bilden, welche sich den Acetonen beimengen, und nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol entfernt werden können, so verlohnt es sich nicht der Mühe, auf die Reindarstellung der Fettsäuren, welche zur Darstellung der Acetone dienen sollen, viele Sorgfalt zu verwenden, sondern es genügt vollkommen, die verseiften Fette mit Chlorcalcium zu fällen, den Niederschlag auszuwaschen, und anhaltend im Wasserbade zu trocknen.

Das Umkrystallisiren des bei der Destillation des Kalksalzes erhaltenen Rohproducts ist bei weitem der beschwerlichste Theil der Operation. Man muß zu diesem Zweck fast absoluten Alkohol anwenden, weil die Acetone um so weniger in Weingeist löslich sind, je höher ihr Mischungsgewicht ist. Das Cocinon mußte 6 bis 7 mal umkrystallisirt werden, bis es vollkommen farblos erschien, und einen constanten Schmelzpunkt zeigte.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte geschah auf folgende Weise. Das geschmolzene Cocinon wurde in ein dünnes, an beiden Seiten offenes und an der einen etwas ausgezogenes Glasröhrchen (von ungefähr anderthalb Zoll Länge und einer Linie äußerem Durchmesser) so weit aufgesogen, daß ungefähr zwei Drittel des letzteren von dem erstarrten Cocinon angefüllt wurden. Nachdem das Röhrchen alsdann

neben einem Thermometer mit cylindrischem Gefäs von einem Zoll Länge in einem Becherglase mit Wasser solchergestalt aufgehängt war, dass der obere lineare Theil des Röhrchens etwas über der Obersläche des Wassers hervorragte, wurde das Wasser langsam mit einer Argand'schen Spirituslampe erwärmt, und die Temperatur in dem Augenblicke beobachtet, in welchem das geschmolzene, specifisch leichtere Cocinon, durch den Druck des Wassers gehoben, in die Höhe stieg. Dasselbe Röhrchen diente ebenfalls zur Bestimmung der Schmelzpunkte des Laurostearons und Myristons. Auf diese Weise, bei welcher alles Schwankende in der Bestimmung der Schmelzpunkte wegfällt, wurde gefunden, dass das

Cocinon = $C^{42} H^{42} O^2$ bei 58° Laurostearon = $C^{46} H^{46} O^2$ » 66Myriston = $C^{50} H^{50} O^2$ » 75

schmilzt. Man sieht, dass diese Schmelzpunkte eine regelmäsige Zunahme um 8 bis 9° zeigen. Erstreckt sich diese Zunahme, wie vorauszusetzen ist, auch auf die solgenden Glieder der Reihe, so müste der Schmelzunkt des Stearons = C⁶ 6H⁶ 6O² bei ungefähr 109° liegen, während Bussy 86° und Redtenbacher 82° als Schmelzpunkt dieses Körpers angieht. Bussy's Angabe würde nahezu mit der Theorie übereinstimmen, wenn dieselbe sich auf Réaumur's Scale bezöge, denn 86° R. = 107°,5 C. Ich hoffe, dass dieser Zweisel bald beseitigt seyn wird, denn mein Assistent, Hr. Dr. Flückiger, ist in diesem Augenblicke mit der Darstellung des Stearons beschäftigt, und wird das Resultat seiner Versuche demnächst mittheilen.

Die mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführte Analyse des Cocinons gab folgende Resultate:

- I. 0,314 Substanz gaben 0,389 Wasser. Die Bestimmung der Kohlensäure missglückte.
- II. 0,314 Substanz gaben 0,392 Wasser und 0,936 Kohlensäure. Das zu beiden Analysen dienende Cocinon war anhaltend im Wasserbade getrocknet.

Aus den angeführten Daten berechnet sich die Formel C42 H42 O2, dann

					Gefu	nden.
				Berechnet.	I.	II.
42	Aeq.	Kohlenstoff	252	81,29	_	81,29
42))	Wasserstoff	42	13,55	13,76	13,86
2	w	Sauerstoff	16	5,16		
		_	310.	100.		

Das Cocinon krystallisirt aus der Lösung in heißem absolutem Alkohol in leichten, blendend weißen Schuppen. Nach dem Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen, wallrathähnlichen Masse. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, und löst sich leichter in Aether, als in absolutem Alkohol. Der Siedepunkt liegt bei einer Temperatur, welche nicht mehr mit dem Quecksilberthermometer zu bestimmen ist.

Heidelberg im August 1852.

VII. Ueber das Myriston und Laurostearon; von Dr. Albrecht Overbeck.

Unter Bezugnahme auf die Abhandlung des Hrn. Prof. Delffs über das Cocinon, welche bereits die gefundenen Schmelzpunkte des Myristons und Laurostearons, so wie das Nähere über die Art und Weise ihrer Bestimmung enthält, kann ich mich hier auf die Mittheilung der Reindarstellung obiger beider Ketone und ihrer Analysen beschränken.

1. Myriston.

Um zunächst ein möglichst reines Myristin für die Verseifung zu gewinnen, wurde die käufliche Muskatbutter in Aether gelöst, woraus das Myristin, freilich noch sehr un-

rein, auskrystallisirt. Unter jedesmaliger Beseitigung der Mutterlauge wurde derselbe Process mehrmals wiederholt; alsdann zur weiteren Reinigung, namentlich zur Eutfernung des noch anhängenden ätherischen Oeles, das Myristin längere Zeit im Wasserbade im Schmelzen erhalten. Zur letzten Reinigung fand sich ein Gemisch aus gleichen Theilen Aether und Weingeist von 96 Proc. am geeignetsten. Das so gereinigte Myristin wurde mit Natron verseift, und die heisse Lösung der Seife mit einer ebenfalls heißen Chlorcalciumlösung gefällt, der myristinsaure Kalk im Wasserbade getrocknet und dann in kleinen Portionen der Destillation unterworfen. Bei einer größeren Menge war die Operation nicht so gut zu leiten und die Ausbeute verhältnismässig geringer. Es ist ferner wesentlich, die Retorte gleichmäßig einer allmälig steigenden Erwärmung auszusetzen; alsdann geht das Myriston in farblosen, im Halse der Vorlage erstarrenden Tropfen über. Beim Eintreten der secundären Destillationsproducte, respective beim Erscheinen von braunen Tropfen, unterbricht man am besten die Destillation, weil die Beimengung derselben die Reinigung ausserordentlich erschwert.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, erhält man das Myriston in blendendweißen, perlmutterglänzenden, geruch- und geschmacklosen Schuppen. Das geschmolzene erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse. Beim Zerreiben wird es sehr stark elektrisch. Aus Aether krystallisirt es unter auffallend starker Molecularbewegung.

Für die Analyse wurde das Myriston zuvor zur Entfernung aller Feuchtigkeit, längere Zeit im Wasserbade im Schmelzen erhalten.

Die Verbrennung geschah mittelst chromsauren Bleiovyd.

- I. 0,300 Substanz gaben 0,380 HO und 0,900 CO2.
- II. 0,203 Substanz gaben 0,255 HO und 0,609 CO2.

		Gefunden.					
Be	rechnet.	I.	II.				
C_{5}	81,96	81,81	81,81				
H25	13,65	14,07	13,95				
0	4,39	4,12	4,24				
	100,00.	100,00.	100,00.				

2. Laurostearon.

Die Bereitung und Reinigung desselben geschah in ganz ähnlicher Weise wie die des Myristons.

Das reine Laurostearon krystallisirt, wie das Myriston, aus absolutem Alkohol in blendend weißen Schuppen, jedoch nicht von so starkem Perlmutterglanz. Es erstarrt nach dem Schmelzen ebenfalls zu einer strahlig krystallinischen Masse, und wird beim Zerreiben gleichfalls sehr stark elektrisch.

Die Verbrennung der anhaltend im Wasserbade getrockneten Substanz geschah ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd.

- I. 0,205 Substanz gaben 0,255 HO und 0,612 CO².
- II. 0,282 Substanz gaben 0,358 HO und 0,838 CO2.

		Gef	unden.		
Be	rechnet.	I.	II.		
C_{33}	81,65	81,42	81,04		
H ²³	13,61	13,82	14,10		
0	4,74	4,76	4,86		
	100,00.	100,00.	100,00.		

Das Ergebnis der Analysen, die durch sie gefundene Uebereinstimmung mit der theoretisch berechneten Zusammensetzung, gewinnt als ein, wenn auch nur kleiner Beitrag zur Vervollständigung der Homologen der Fettsäurenreihe und ihrer Derivate, gerade dadurch besonderes Interesse, weil sich in ihnen ein allgemeines Gesetz bekundet, und in dieser Gesetzmäsigkeit zugleich die Aufforderung an alle Chemiker liegt, sich der Reihen-Entwicklung der

organischen Chemie mit allem Eifer zu bemeistern; und es scheint nicht zu gewagt, anzunehmen, dass unter den theoretischen Gesichtspunkten für die Betrachtung der organischen Körper die Theorie der Homologen, vielleicht in kurzer Zeit schon den ersten Rang behaupten werde.

Heidelberg d. 3. Aug. 1852.

VIII. Ueber das neutrale molybdänsaure Ammoniak; von F. A. Flückiger.

Bei der Darstellung des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniaks nach der von Hrn. Prof. Delffs angegebenen Methode (diese Annalen 85, 450) erhielt ich öfters beim Eindampfen nach dem Herauskrystallisiren dieses Salzes, während die Mutterlauge fortwährend nach Ammoniak roch, einen schlammig-krystallinischen Absatz, der sich bei stärkerem Erwärmen und Zusatz von Wasser nicht wieder Nach Svanberg und Struve 1) soll auflösen wollte. dieses das saure Salz seyn. Dass dem aber nicht so ist, geht aus den Analysen des Hrn. Prof. Dellfs 2) hervor, welchen zufolge das wahre, nach dem gewöhnlichen Typus der sauren Salze zusammengesetzte molybdänsaure Ammoniak (AmO+2MO3+HO) kein anderes ist, als dasjenige für welches Svanberg und Struve die absonderliche Formel NH'O+2MO3+NH'O+3MO3+3HO aufgestellt hatten. Ich vermuthete deshalb, dass der fragliche Absatz neutrales Salz seyn möchte. Da er augenscheinlich nicht homogen war, so wünschte ich, ihn, wo möglich, in besserer Form zu erhalten und erwärmte zu dem Ende die Flüssigkeit mit dem darin entstandenen Absatze, welchen ich dann durch Zusatz eines ganz enormen Ueberschusses

¹⁾ Journal f. pract. Chem. Bd. 44.

²⁾ Diese Annalen Bd. 85.

von concentrirtem kaustischem Ammoniak vollständig auflöste. Nach einigen Stunden krystallisirten dann mehr als zolllange durchsichtige Spiesse heraus, welche einzeln die Flüssigkeit nach allen Richtungen durchkreuzten. Nimmt man dieselben heraus, dampft die Mutterlauge ein, bis sich wieder jene schlammige Masse absetzt, und löst diese durch neuen Zusatz von sehr concentrirtem Ammoniak, so erhält man eine neue Krystallisation. Dieser Versuch konnte mehrmals successive mit demselben Erfolge wiederholt werden. Manchmal erhält man kurze regelmäsiger gestaltetete Prismen von nicht genau bestimmbarer Form. Noch weniger gelingt es, sich über die Krystallform der langen Spiesse zu orientiren, da sie sehr dünn lamellenartig und dabei ganz ausserordentlich zerbrechlich sind, so dass sie bei nur etwas unvorsichtiger Berührung sogleich zerbersten.

Das so erhaltene Salz wird an der Luft fast augenblicklich undurchsichtig, indem es, unter Beibehaltung der Form, Ammoniak verliert. Beeilt man sich aber, die Krystalle sogleich nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge mit Hülfe von Löschpapier möglichst zu trocknen, so erhalten sie sich bei völligen Luftabschluss glänzend und durchsichtig. Erhitzt man sie in einer Glasröhre, so geben sie kein Wasser ab oder doch kaum so viel als dem geringen Rückhalte an eingeschlossener Mutterlauge entsprechen mag. Es lässt sich überhaupt das Salz auf keine Weise vollkommen von aller Mutterlauge befreien, da es sich unter der Hand durch Ammoniakverlust zersetzt. Daher mag es auch wohl kommen, dass die Analyse kein genaues Resultat gab. Dieselbe wurde so ausgeführt, dass das Salz in einer Glasröhre in einem Strome trockenen Wasserstoffgases geglüht und zu MO2 reducirt wurde.

1,108 ließen auf diese Weise 0,695 MO² zurück =62,73 Proc.

U, / 30	"	"	0,400	"	02,50	"	
1,024	»))	0,638	»	62,30	>>	
0,765	» ·	>>	. 0,480	»	62,76	"	

dieser Rückstand müsste nach der Formel AmO+MO³ (M=46) 64,58 Proc. betragen. Es ist aber keine andere

rationelle Formel denkbar, welche mit dem Resultate besser stimmte. Schon AmO+MO³+HO würde 59,05 Proc. MO² geben.

Ich überzeugte mich auch, dass dieses Salz, hinsichtlich der Form, mit demjenigen übereinstimmt, welches Svanberg und Struve aus der ammoniakalischen Lösung der Molybdänsäure durch Alkohol gesällt und als wassersreies neutrales Salz erkannt hatten. Gerade dem Umstande, dass Sie das Salz aus Alkohl krystallisiren ließen, mag es zu verdanken seyn, dass Ihre Analyse genauer aussiel.

Die Bildung dieses Salzes beruht offenbar nur auf der vorgängigen Entstehung des sauren, indem diesem letztern das basische Wasser entzogen und dafür Ammoniak geboten wird. Interessant ist es, dass in dem einen Falle absoluter Alkohol als Entwässerungsmittel dient, während nach meiner Erfahrung das Ammoniak, in höchst concentrirter Form, ebenfalls im Stande ist, diese Function zu übernehmen. — Das neutrale Salz ist leichter löslich als das saure; aber seine Lösung giebt beim Eindampfen natürlich nur dieses saure Salz.

Das Wolfram steht überhaupt und besonders auch in Bezug auf die Neigung, mit Ammoniak unter gewöhnlichen Umständen nur saures Salz zu bilden, dem Molybdän so nahe, das ich Veranlassung nahm, auch die Darstellung von neutralem wolframsaurem Ammoniak in fester Form zu versuchen. Es gelang dies aber weder durch Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak, noch durch Fällung mit Weingeist. Das saure wolframsaure Ammoniak scheint auch in concentrirtem Ammoniak nicht löslicher zu seyn als in Wasser.

IX. Ueber die Theorie der elektromagnetischen Maschinen; von J. Müller.

Diesen interessanten Gegenstand hat Jacobi neuerdings wieder bearbeitet, und eine Abhandlung darüber in dem Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg T. IX. p. 289 publicirt, von welcher sich eine deutsche Uebersetzung in »Krönig's Journal Bd. III. S. 377 « findet.

Hier giebt Jacobi endlich eine genügende und verständliche Entwickelung der bereits vor mehr als 10 Jahren von ihm über diesen Gegenstand ausgesprochenen Gesetze, welche bisher theils missverstanden, theils ignorirt worden waren. - Wenn, wie Jacobi zeigt, Männer wie Steinheil, Poggendorff u. s. w. die von ihm aufgestellten Gesetze nicht richtig gewürdigt haben 1), wenn diese Gesetze, trotz ihrer Einfachheit, über 10 Jahre unbeachtet blieben und die Anerkennung nicht finden konnten, welche sie, wie sich berausstellt, allerdings verdienen, so wird Jacobi wohl selbst einräumen, dass daran seine Darstellungsweise viel verschuldet hat. Hätte er gleich die Entwickelung mitgetheilt, wie er sie jetzt veröffentlicht, so hätte ihm von Anfang an eine gerechte Anerkennung nicht fehlen können, und manche vergebliche Bemühung zur Construction elektromagnetischer Motoren wäre vielleicht unterblicben.

Ich nehme keinen Anstand einzugestehen, dass auch ich die Bedeutung seiner Gesetze völlig missverstanden habe; und dass also Jacobi wohl ein Recht hat sich über die

Poggendorff's Annal Bd. LXXXVI.

Digitized by Google

¹⁾ VVas mich betrifft, so muss ich diesen Vorwurf des Hrn. Jacobi auss Entschiedenste zurückweisen. Meine Betrachtungen in den Ann. Bd. 73, S. 347 haben mit den von ihm ausgestellten Gesetzen nichts zu schaffen, und das, was ich am Schlusse derselben über die Missverständnisse bei den bisherigen Nutzanwendungen der magnetischen Kraft gesagt habe, bedarf auch gegenwärtig keines VViderrus.

Behandlung dieses Gegenstandes in meinem "Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik " zu beklagen; ich will es ihm deshalb auch nicht verargen, dass er dagegen auch meinen Worten zum Theil eine unrichtige Deutung giebt.

Mit Vergnügen erkenne ich das Verdienst an, welches sich Jacobi durch Aufstellung dieses Gesetzes erworben hat. Sobald man dasselbe einmal richtig aufgefast hat, was nach den neuerdings gegebenen Erläuterungen durchaus nicht schwierig ist, kann man über den hohen wissenschaftlichen Werth und die große practische Bedeutung dieses Gesetzes nicht mehr zweifelhaft seyn.

Gegen einen Punkt der neuen Entwickelung nur, der jedoch das Hauptresultat nicht wesentlich ändert, glaube ich einen Einwurf machen zu müssen, den Jacobi bei näherer Betrachtung wahrscheinlich selbst als begründet anerkennen wird.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass, wenn die Enden einer Drahtspirale in leitender Verbindung stehen, die in dieser Spirale auf irgend eine Weise inducirten Ströme caeteris paribus der Summe der Leitungswiderstände in der Spirale und dem Verbindungsstück ihrer Enden umgekehrt proportional sind; ich glaube aber nicht, dass dieser Fall direct auf die elektromagnetischen Maschinen anwendbar ist, denn hier tritt ja der Inductionsstrom gar nicht als solcher auf; die Kräfte, welche unter andern Umständen einen Inductionsstrom hervorzurufen hätten, bewirken hier nur eine Schwächung des primären Stromes. Da nun der inducirte Strom hier nicht wirklich zur Entstehung kommt, da er nicht von Theilchen zu Theilchen in dem Spiraldraht fortschreitet, so hat er auch keinen Leitungswiderstand zu überwinden, und ich meine deshalb, dass die Stromschwächung von dem Leitungswiderstande des Schliessungsbogens unabhängig seyn müsse, kurz dass man in Gleichung 7) der Jacobi'schen Abhandlung den Nenner o fortzulassen habe, dass man setzen müsse:

 $i_{n} = \alpha m' \beta p$

Unter dieser Voraussetzung ergiebt sich, wie ich in der eben erscheinenden 4. Auflage meines Lehrbuchs der Physik entwickelt habe, als Maximum des mechanischen Effectes:

$$T_0 = \frac{n^2 k^2}{4 x \varrho^2}$$

während Jacobi findet

$$T_0 = \frac{n^2 k^2}{4 \dot{x} \rho}.$$

Nach meiner Gleichung wird der Werth von T_0 unverändert bleiben, wenn die elektromotorische Kraft der Säule in gleichem Verhältniss wächst wie der gesammte Leitungswiderstand; nach der jacobischen Formel wird man dagegen in diesem Falle eine Vergrößerung des mechanischen Effectes zu erwarten haben.

Es ist leicht durch das Experiment zu entscheiden, welche der beiden Formeln der Wahrheit entspreche. Man verbinde irgend einen elektromagnetischen Motor mit einer Säule, z. B. mit einer solchen, welche aus drei großen Bunsenschen Bechern besteht, schalte in den Schließungsbogen eine Tangentenbussole ein und merke den Stand derselben, während der Motor still gehalten wird. Ist dieß geschehen, so lasse man den Motor laufen und regulire die Belastung desselben so, daß die Tangente des an der Bussole beobachteten Ablenkungswinkels halb so groß ist als für den Ruhezustand. Der Apparat giebt jetzt das Maximum des mechanischen Effectes, welcher mit dieser Säule erreicht werden kann.

Nun verdoppele man die Zahl der Becher, vermehre aber gleichzeitig den Leitungswiderstand so, dass die Nadel der Tangentenbussole für den Ruhezustand genau dieselbe Stelle einnimmt, wie vorher; dann wird nach meiner Ausicht auch genau dasselbe Maximum des mechanischen Effectes erhalten werden müssen, während nach Jacobi's Formel eine Vermehrung und zwar eine Verdoppelung des mechanischen Effectes erwartet werden muss. Bei unveränderter Belastung müsste also nach Jacobi's Theorie der

Digitized by Google

Apparat bei verdoppelter elektromotorischer Kraft und verdoppeltem Gesammtleitungswiderstande schneller laufen als bei halb so viel.

Ich habe derartige Versuche mit einem Stöhrer'schen Apparat angestellt und habe gefunden, dass eine gleichzeitige Verdoppelung der elektromotorischen Kraft der Säule und des Gesammtwiderstandes durchaus keine Vergrößerung des mechanischen Effectes zur Folge hat.

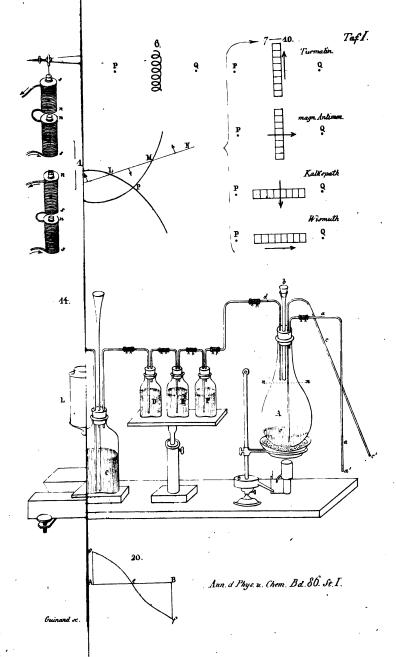
Freiburg im Juli 1852.

X. Ueber das Vorkommen von Zinn in Spanien; von E. L. Schubarth.

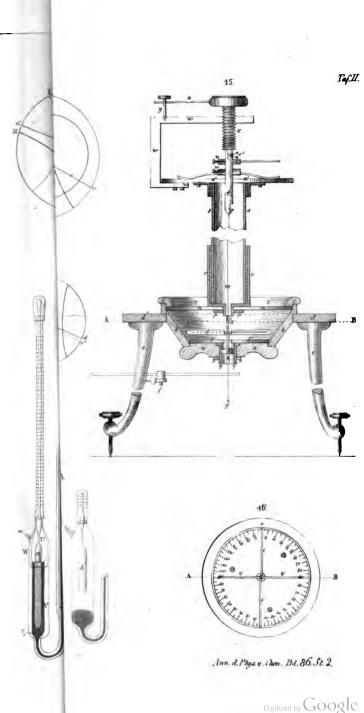
In dem Aufsatz "Ueber die vermeintliche Kenntniss der Alten vom Platin" (Ann. Bd. 65, S. 622) habe ich nach Plinius's Erzählung mitgetheilt, dass in Galicien sich Kassiteros sinde; Strab o führt an, es werde dort nicht allein an der Erdobersläche gesunden, sondern bergmännisch gesördert. Seite 626 habe ich das Zeugniss von Hoppensack citirt, dass sich Zinnerz in Galicien sindet. Die Londoner Austellung gab den letzten Beweis. Unter den Einsendungen aus Spanien waren Proben von Zinnerz aus der Provinz Orense, Lugo und Zamora, ebenso Zinn aus dem Werke Conso d'Albion (Orense) und von dem Werke St. Clotilda (Zamora).

Plinius bemerkt: in Spanien werde Waschgold gewonnen; diess ist auch heute noch der Fall, allein in unbedeutendem Umfange. Auf der Londoner Ausstellung befanden sich Proben von goldführendem Quarz von Cubera (Gerona), goldsandhaltendem aufgeschwemmtem Sand (Leon), desgl. aus Grenada.

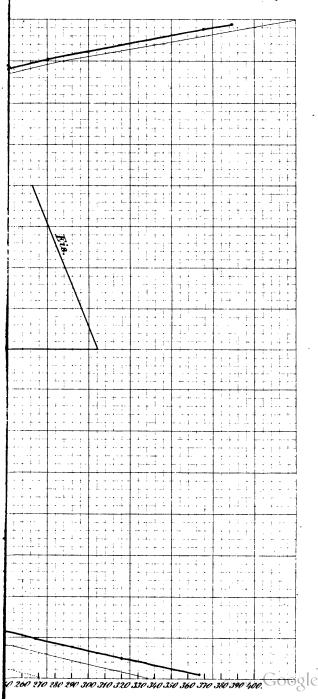
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.



Digitized by Google



Digitized by Google



Ann d. Phus. w.Chem. Bd. 86. St. 2