

Annalen der Physik und Chemie

PHYSICS
LIBRARY

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received *April* 1888

Accessions No. *36491* Shelf No.



ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.
BAND XXIX.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXIX.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT FÜNFUNDSECHZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1886.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

50
400
1.2005
PHYS

Inhalt.

Neue Folge. Band XXIX.

Neuntes Heft.

	Seite
I. W. Hallwachs. Electrometrische Untersuchungen . . .	1
II. F. Kohlrausch. Ueber ein einfaches Localvariometer für die erdmagnetische Horizontalintensität	47
III. H. Sack. Ueber die specifischen Inductionskonstanten von Magneten in magnetischen Feldern von verschiedener Stärke	53
IV. A. Winkelmann. Neue Versuche über die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur	68
V. F. Meissner. Ueber die beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung	114
VI. V. v. Lang. Bestimmung der Tonhöhe einer Stimmgabel mit dem Hipp'schen Chronoskop	132
VII. K. Fuchs. Ueber den Randwinkel einander berührender Flüssigkeiten	140
VIII. B. W. Stankewitsch. Zur dynamischen Gastheorie . .	153

Geschlossen am 15. August 1886.

Zehntes Heft.

I. R. Bunsen. Zersetzung des Glases durch Kohlensäure enthaltende capillare Wasserschichten	161
II. W. C. Röntgen u. J. Schneider. Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten	165

	Seite
III. <u>G. Weidmann. Ueber den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases</u>	214
IV. <u>L. Zehnder. Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht löslicher Substanzen</u>	249
V. <u>P. Volkmann. Ueber Mac Cullagh's Theorie der Totalreflexion für isotrope und anisotrope Medien</u>	263
VI. <u>W. Hallwachs. Potentialverstärker für Messungen</u>	300
VII. <u>L. Graetz. Ueber die Electricitätsleitung von festen Salzen unter hohem Druck</u>	314
VIII. <u>A. Etsas. Ueber die Nobili'schen Farbenringe und verwandte electrochemische Erscheinungen</u>	331
IX. <u>A. v. Ettiſgshausen u. W. Nernst. Ueber das Auftreten electromotorischer Kräfte in Metallplatten, welche von einem Wärmestrome durchflossen werden und sich im magnetischen Felde befinden</u>	343
X. <u>F. Koláček. Ueber Dampfspannungen</u>	347

Geschlossen am 15. September 1886.

Elftes Heft.

I. <u>B. Dessan. Ueber Metallschichten, welche durch Zerstäuben einer Kathode entstehen</u>	353
II. <u>E. Hagenbach. Fortpflanzung der Electricität im Telegraphendraht</u>	377
III. <u>S. Kalischer. Ueber Palmieri's Versuche betreffend die Frage einer Electricitätsentwicklung bei der Condensation von Wasserdampf</u>	407
IV. <u>B. v. Kolenko. Erwiderung betreffend die Pyroelectricität des Quarzes</u>	416
V. <u>E. Edlund. Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. Hoppe: „Zur Theorie der unipolaren Induction“</u>	420
VI. <u>S. v. Wroblewski. Ueber die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen</u>	428
VII. <u>K. Schmidt. Ueber die Reflexion an der Grenze krystallinischer elliptisch polarisirender Medien</u>	451

VIII. <u>H. Muraoka. Ueber die Deformation der Metallplatten durch Schleifen</u>	471
IX. <u>K. Exner. Gültigkeit der Linsenformel für nicht homogene Linsen</u>	484
X. <u>E. Budde. Ein Mittel zur Entscheidung zwischen den electrodynamischen Punktgesetzen von Weber, Riemann und Clausius</u>	488
XI. <u>J. Kollert. Ueber ein neues Galvanometer</u>	491

Geschlossen am 15. October 1886.

Zwölftes Heft.

I. <u>C. Fromme. Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation</u>	497
II. <u>E. Hoppe. Zur Theorie der unipolaren Induction</u>	544
III. <u>F. Himstedt. Ueber eine Bestimmung der Grösse „v“</u>	560
IV. <u>R. Lamprecht. Ueber die Einwirkung des Magnets auf electriche Entladungen in verdünnten Gasen</u>	580
V. <u>A. Foepl. Die Vertheilung der electriche Ladung in den Leitern</u>	591
VI. <u>L. Boltzmann. Bemerkung zu dem Aufsätze des Hrn. Lorberg über einen Gegenstand der Electrodynamik</u>	598
VII. <u>W. Voigt. Ueber die Torsion eines rechteckigen Prismas aus homogener krystallinischer Substanz</u>	604
VIII. <u>J. Kiewiet. Ueber die Biegeelasticität von reinem Zink, Kupfer, Zinn und ihren Legirungen</u>	617
IX. <u>J. Stefan. Ueber die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung</u>	655
X. <u>A. Heritsch. Ueber die Radiophonie</u>	665
XI. <u>G. Kobb. Ueber das Spectrum des Germaniums</u>	670
XII. <u>Greiner und Friedrichs. Ueber eine neue Quecksilberluftpumpe</u>	672

	Seite
XIII. A. Grosse. Drahtbandrheostat	674
XIV. W. Holtz. Eine Wheatstone'sche Brücke für Luft- und Wasserfluss	675
Namenregister	677

Geschlossen am 15. November 1886.

Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. Hallwachs, Fig. 1–4. — Winkelmann, Fig. 5. — Meissner, Fig. 6, 6^a u. 7. — v. Lang, Fig. 8. — K. Fuchs, Fig. 9–23.
- Taf. II. Röntgen u. Schneider, Fig. 1–7. — Weidmann, Fig. 8–11. — Zehnder, Fig. 12–15. — Hallwachs, Fig. 16.
- Taf. III. Dessau, Fig. 1–4. — Hagenbach, Fig. 5–8. — Edlund, Fig. 9–11. — v. Wroblewski, Fig. 12.
- Taf. IV. K. Schmidt, Fig. 1. — Muraoka, Fig. 2–4. — K. Exner, Fig. 5. — Kollert, Fig. 6–7.
- Taf. V. Fromme, Fig. 1–18. — Hoppe, Fig. 19–20. — Himstedt, Fig. 21. — Heritsch, Fig. 22–25.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXIX.

**I. *Electrometrische Untersuchungen;*
*von W. Hallwachs.***

(Hierzu Taf. I Fig. 1—4.)

Methoden zur Bestimmung von Contactpotentialdifferenzen ohne Anwendung des Condensators. Quadrantelectrometer von constanter Empfindlichkeit.

§ 1.

Vervollständigung der Theorie des Quadrantelectrometers.

Bei der Theorie des Quadrantelectrometers haben diejenigen Ladungen, welche die einzelnen Electrometertheile durch ihre Contactpotentialdifferenzen schon bei Ableitung zur Erde besitzen, bisher keine Berücksichtigung gefunden. Die Einführung der genannten Grössen in die Theorie ist aber namentlich für diejenige Art mit dem Quadrantelectrometer zu messen von Wichtigkeit, welche allein unter constanter Empfindlichkeit ausgeführt werden kann, für die Doppelschaltung. Dieselbe besteht darin, das zu messende Potential zugleich mit der Nadel und dem einen Quadrantenpaar zu verbinden, während das andere zur Erde abgeleitet bleibt. Derartige Messungen, welche ich im physikalischen Institut der Universität Würzburg gelegentlich der Construction des weiter unten zu beschreibenden Electrometers vornahm, lieferten für entgegengesetzt gleiche Potentiale nicht ganz gleiche Ablenkungen. Bei Berücksichtigung der oben erwähnten Ladungen erklärte sich diese Erscheinung und führte dann weiter zu einer instrumentell einfachen Methode, Contactpotentialdifferenzen ohne Benutzung eines Condensators zu bestimmen.

Erinnern wir zunächst an die Maxwell'sche Theorie

des Quadrantelectrometers.¹⁾ Dieselbe geht aus von dem Satz, dass die in einem System von Conductoren, deren Potentiale constant erhalten werden, von den electricischen Kräften bei einer Verschiebung geleistete Arbeit gleich dem Energiezuwachs des Systems ist.²⁾ Die Energie W lässt sich für ein System von drei Conductoren, wie es bei dem Quadrantelectrometer vorliegt, als Function der Potentiale in folgender Form darstellen:

$$W = \frac{1}{2}A^2a + \frac{1}{2}B^2b + \frac{1}{2}C^2c + ACp + BCq + ABr,$$

wo A, B, C die Potentiale der Quadrantenpaare, resp. der Nadel, a, b, c die Capacitäten der drei Conductoren, p, q, r die Vertheilungscoefficienten³⁾ zwischen den Quadrantenpaaren und der Nadel, resp. zwischen den beiden Quadrantenpaaren untereinander bedeuten.

Dabei ist z. B. p die auf dem Quadrantenpaar Q_1 vertheilte Electricitätsmenge, wenn die Nadel zum Potential 1 geladen, alles Uebrige zur Erde abgeleitet wird. Findet eine Drehung der Nadel um den Winkel $d\vartheta$ statt, so ist:

$$\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = \frac{1}{2}A^2 \frac{\partial a}{\partial \vartheta} + \frac{1}{2}B^2 \frac{\partial b}{\partial \vartheta} + AC \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + BC \frac{\partial q}{\partial \vartheta}.$$

Die Capacität c der Nadel und der Vertheilungscoefficient r zwischen den Quadrantenpaaren bleibt bei der Drehung constant. Nach dem oben angeführten Satz stellt $\partial W/\partial \vartheta$ auch das Drehmoment D der electricischen Kräfte dar. Ferner ist wegen der Symmetrie des Instrumentes für kleine Ausschläge zu setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial q}{\partial \vartheta} = k; \quad \frac{\partial a}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial b}{\partial \vartheta} = -2\beta k,$$

(sodass sich ergibt:

$$I_a) \quad D = k(A - B)[C - \beta(A + B)],$$

β wird gleich $\frac{1}{2}$, wenn man bewirkt, dass die Aenderung des Vertheilungscoefficienten zwischen Nadel und Quadrantenpaar der negativen Aenderung der Capacität des letzteren gleich-

1) Maxwell, Electr. u. Magn. (Weinstein) 219. p. 350. 1883, s. auch Mascart, Journ. de phys. 6. p. 169. 1877.

2) Maxwell, l. c. 93. p. 116.

3) Maxwell, l. c. 87. p. 106.

kommt, was durch geeignete Wahl der Form von Nadel und Quadranten geschehen kann. Für das im Folgenden benutzte Electrometer ergab sich (s. § 17) $\beta = 0,4997$; sodass man setzen darf:

$$(1_b) \quad D = k(A - B) \left[C - \frac{1}{2}(A + B) \right].$$

Es wird zu ermitteln sein, welche Potentiale bei Versuchen mit dem Electrometer für A , B und C eingesetzt werden müssen.

Nehmen wir der Einfachheit halber an, die Hülle des Electrometers bestehe aus Metall, und zwar durchweg aus demselben. Stehen dann alle Theile des Electrometers mit einer Erdleitung in metallischer Verbindung, so besitzen Quadranten und Nadel nur dann keine Ladungen, wenn sie auch aus dem Material der Hülle gefertigt sind. Dient dagegen ein anderes Metall zu ihrer Herstellung, so weisen sie Ladungen auf, welche sich, falls in die Ableitung zur Erde electromotorische Kräfte eingefügt werden, zu den dadurch vorhandenen addiren und dann die Drehmomente der electricen Kräfte modificiren können. Der letztere Umstand tritt indess der Form der inneren Theile des Quadrantenelectrometers wegen, wenn dieselben aus einem und demselben Material bestehen, nicht ein. Es ergibt sich dann ja dieselbe Aenderung des Potentials auf Nadel und Quadranten, was nach den Formeln (I) keine Aenderung des Drehmoments herbeiführt. Eine Folge davon ist, dass der Anfangspunkt der Potentiale der inneren Theile beliebig gewählt werden kann, wenn wir uns der Betrachtung der Verhältnisse bei materieller Verschiedenheit von Quadranten und Nadel zuwenden. Rechnen wir desshalb die Potentiale von der Hülle des Instrumentes ab. Die Contactpotentialdifferenzen der einzelnen Theile gegen die Hülle zu den besonders angelegten Potentialen hinzugefügt und diese Summen für die Werthe A , B und C in Formel (I) eingesetzt, ergeben dann die Drehmomente der electricen Kräfte.

Ganz dieselbe Erwägung findet statt, wenn innere Theile zwar aus demselben Metall bestehen, ihre Oberflächen aber keine ganz gleiche Beschaffenheit besitzen. Die Oberflächen-

schichten der Quadrantenpaare sind wohl selten so gleich, dass bei einem genauer arbeitenden Instrument (s. § 11) ihre Contactpotentialdifferenz unberücksichtigt bleiben dürfte. Bei dem im § 9 zu beschreibenden Electrometer betrug dieselbe 0,02 Volt (s. § 6).

Führen wir die erwähnten Grössen in die Formel für das Drehmoment ein. Sei

p die Potentialdifferenz der Nadel gegen die Hülle,

V das an die Nadel besonders angelegte Potential,

$m(1 + \epsilon)$ und V_1 die entsprechenden Grössen für Q_1 ,

$m(1 - \epsilon)$ und V_2 " " " " Q_2 ,

so erhält man nach dem Einsetzen dieser Werthe in (1_b):

$$D = k(V_1 - V_2 + 2m\epsilon) \left(V - \frac{V_1 + V_2}{2} + p - m \right);$$

oder, wenn wir schreiben:

$$2m\epsilon = q_{12} \quad \text{und} \quad p - m = N|Q|,$$

sowie statt des Drehmomentes D die demselben proportionale Ablenkung n in Scalentheilen (s. § 13) einführen:

$$(11) \quad n = \alpha(V_1 - V_2 + q_{12}) \left(V - \frac{V_1 + V_2}{2} + N|Q| \right).$$

§ 2.

Doppelschaltung.

Wir gehen zur Betrachtung einer Beobachtungsweise mittelst des Quadrantelectrometers über, welche zunächst zur experimentellen Prüfung der aufgestellten Formel, dann zu einer Methode zur Bestimmung von Contactpotentialdifferenzen führt (s. § 3) und auch bei Potentialmessungen, wenn es auf Constanz der Empfindlichkeit ankommt, zu empfehlen sein dürfte.

Das Quadrantelectrometer lässt sich in verschiedener Weise zur Messung von Potentialen benutzen. Einmal kann man die Nadel auf ein hohes Potential laden und das zu messende kleine Potential mit den beiden Quadranten verbinden (deren einer eventuell zur Erde abgeleitet wird); diese Schaltung soll, um einen kurzen Ausdruck dafür zu haben, mit Quadrantschaltung bezeichnet werden. Erhält man ferner die Quadranten auf entgegengesetzt gleichem (höherem)

Potential und verbindet die am anderen Ende zur Erde geführte Potentialquelle mit der Nadel, so soll dies Nadel-schaltung heissen. Bleibt drittens das eine Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet, während das andere zugleich mit der Nadel das zu messende Potential erhält, so möge, wie schon im § 1, von Doppelschaltung gesprochen werden.

Steht bei der letzten Schaltung der positive Pol der anzulegenden Potentialquelle mit der Nadel und Quadrant I in Verbindung, während der negative zur Erde abgeleitet ist, so erhält man eine Ablenkung n_1^+ , nach dem Commutiren der Pole eine Ablenkung n_1^- ; werden dann die Quadranten vertauscht, so ergeben sich in entsprechender Weise n_2^+ und n_2^- . Diese verschiedenen Ausschläge stehen, wenn das zu messende Potential V ist, nach Formel (II) zu den Potentialen in folgender Beziehung:

$$(III) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_1^+ = \alpha (V + q_{12}) \left(\frac{V}{2} + N|Q \right), \\ n_1^- = \alpha (V - q_{12}) \left(\frac{V}{2} - N|Q \right), \\ n_2^+ = -\alpha (V - q_{12}) \left(\frac{V}{2} + N|Q \right), \\ n_2^- = -\alpha (V + q_{12}) \left(\frac{V}{2} - N|Q \right). \end{array} \right.$$

Daraus findet man:

$$(IV) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_1^+ - n_1^- = 2\alpha V \left(N|Q + \frac{q_{12}}{2} \right) \\ n_2^+ - n_2^- = -2\alpha V \left(N|Q + \frac{q_{12}}{2} \right) \\ \frac{n_1^+ - n_1^- + n_2^+ - n_2^-}{2} = 4\alpha V (N|Q). \end{array} \right.$$

Die Ablenkungen n_1^+ und n_1^- bezw. n_2^+ und n_2^- für entgegengesetzt gleiche Potentiale sind also nicht einander gleich, sondern unterscheiden sich um dem angelegten Potential V proportionale Werthe. Die Differenzen verdanken, wenn die beiden Quadrantenpaare aus gleichem Material bestehen, ihr Entstehen wesentlich der Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadranten: z. B. beträgt

die Potentialdifferenz einer frisch geputzten Aluminiumnadel gegen die Quadranten des benutzten Electrometers 0,94 Volt (s. § 4), während q_{12} nur gleich 0,02 Volt ist. Es muss daher die Differenz für positive und negative Electricirung schon nahezu dem angelegten Potential proportional sein, selbst wenn nicht unter Vertauschung auch der Quadranten beobachtet wird. Ermittelt man sämtliche vier Ablenkungen, so müssen sich nach Formel (IV) Differenzen ergeben, welche dem angelegten Potential vollständig proportional sind (vorausgesetzt, dass die Ablenkungen eventuell wegen kleiner Veränderlichkeit des Drehmomentes mit der Ablenkung corrigirt worden sind s. § 13). Was die Grösse der Differenzen betrifft, so sei bemerkt, dass für das benutzte Instrument $\alpha = 3$ war, wenn die Potentiale in Volt angegeben werden, und die Scale drei Meter Abstand hat. Man erhält dann, unter Benutzung eines Potentials $V = 17$, für $N|Q = 1$ Volt:

$$4 \alpha V N|Q = 200 \text{ Scalentheile,}$$

während die mittlere, einseitige Ablenkung 430 Scalentheile (mm) beträgt.

Als experimenteller Beleg für die Formel (IV) mögen einige Beobachtungen mit einer Nadel angeführt werden, welche gegen die Quadranten eine Potentialdifferenz von 0,16 Volt besass. Die erste Reihe enthält die angelegten Potentiale V in Volt, die zweite gibt die Werthe $n = n_1^+ - n_1^- - n_2^+ + n_2^-$ in Scalentheilen, die Grössen $n/V = 4 \alpha N|Q$ in der dritten Reihe erweisen sich als constant.

V	17,68	15,72	13,75	11,78	9,82	7,86	5,91
n	33,8	30,4	26,2	22,9	18,7	15,0	11,1
$4 \alpha N Q$	1,92	1,94	1,91	1,95	1,91	1,91	1,88

Als Potentialquelle dienten hierbei zehn kleine Chromsäureelemente, wie sie zu medicinischen Zwecken benutzt werden. Dieselben schickten einen Strom durch 28000 S.-E. aus Neusilberdraht und durch ein Wiedemann'sches Galvanometer. Indem man von verschiedenen Widerständen des Stromkreises das eine Ende mit der Erde, das andere mit dem Electrometer verband, konnten die Potentiale variirt

werden, während gleichzeitige Ablesungen am Galvanometer ergaben, wie der Gesamtwiderstand des Kreises zu ändern sei, um den Strom constant zu halten.

§ 3.

Methode zur Bestimmung von Contactpotentialdifferenzen.

Die Erwägungen des vorigen Paragraphen geben eine einfache Methode zur Bestimmung von Contactpotentialdifferenzen an die Hand. Nach Formel (IV) ist ausser der Ermittlung der vier Electrometereinstellungen nur noch die Kenntniss der Constante α des Instrumentes und eine gleichzeitige Messung des Potentials V nöthig, um die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadranten finden zu können. Führt man Nadeln aus verschiedenen Metallen in das Instrument ein, so ergeben sich die Differenzen $N_1|Q$; $N_2|Q$ u. s. w., und damit auch die Spannungsunterschiede $N_1|N_2$ zwischen den Metallen selbst.

Wenn die Ausführung dieser Methode gute Werthe ergeben soll, ist es in erster Linie nothwendig, ein Quadrant-electrometer zu construiren, welches mit grösserer Präcision arbeitet, wie die im Gebrauche befindlichen, damit die Differenzen der Ablenkungen für entgegengesetzt gleiche Potentiale genügend scharf ermittelt werden können. Das benutzte Instrument, mit welchem sich Potentiale bis auf etwa ein Tausendtel genau bei constanter Empfindlichkeit des Apparates messen lassen, wird § 9 beschrieben werden (über die Genauigkeit der Einzelbestimmungen bei demselben siehe § 11).

Ferner muss die Grösse α für jede neu in das Instrument eingeführte Nadel von neuem bestimmt werden. Denn es ist nicht möglich, der Nadel jedesmal innerhalb der Quadranten dieselbe Höhe zu geben, da die Bestimmungen der Contactpotentialdifferenzen frisch gereinigter Oberflächen rasches Arbeiten verlangt, die Empfindlichkeit des Instrumentes sich aber mit der Verschiebung der Nadel nach der Verticalen ändert (s. § 12). Auch werden die einzelnen Nadeln nie vollständig gleiche Form haben, sondern in verschiedener

Weise verbogen sein. Die Nothwendigkeit α immer von neuem zu bestimmen, erfordert übrigens keine besonderen Messungen, da sich diese Grösse aus den doch zu beobachtenden Einstellungen ergibt. Aus den Formeln (III) § 2 folgt:

$$(V) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overset{+}{n_1} - \overset{-}{n_2} = \alpha V (V + q_{12}) \\ \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} = \alpha V (V - q_{12}) \\ \overset{+}{n_1} + \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} - \overset{-}{n_2} = 2\alpha V^2 \end{array} \right.$$

Entnimmt man hieraus α und führt es in (IV) ein, so ergibt sich:

$$(VI) \quad N|Q = \frac{V}{2} \frac{\overset{+}{n_1} - \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} + \overset{-}{n_2}}{\overset{+}{n_1} + \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} - \overset{-}{n_2}},$$

sodass ausser den vier Einstellungen nur noch V zu beobachten ist, was am einfachsten auf galvanometrischem Wege geschieht; $N|Q$ kann dann leicht gleich in Volt ermittelt werden.

Die Genauigkeit der Methode hängt im wesentlichen von der Grösse des Fehlers in der Bestimmung von $n = \overset{+}{n_1} - \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} + \overset{-}{n_2}$ ab. Dieser Fehler setzt sich zusammen aus den Fehlern bei den vier Ablesungen, aus den Instrumentalfehlern (s. § 11) und aus Fehlern, welche bereits durch kleine, nicht immer ganz vermeidliche Schwankungen von V während der drei Minuten erfordernden Bestimmung der vier Einstellungen hervorgerufen werden. Der absolute Betrag des Fehlers ist fast unabhängig von n , er wird also für kleine $N|Q$ procentisch am wirksamsten sein. Aus folgender Zusammenstellung, für welche Versuche mit kleinem $N|Q$ gewählt sind, ersieht man die Genauigkeit, welche hier zu erreichen ist. Je zwei zusammengehörige Spalten geben eine Reihe hintereinander angestellter Messungen der mit Benutzung des einen oder des anderen Quadrantenpaares auftretenden Differenzen $\overset{+}{n_1} - \overset{-}{n_1}$, resp. $\overset{+}{n_2} - \overset{-}{n_2}$ (Formel IV) für positive und negative Electrisirung. Da bei diesen Versuchen $N|Q$ etwa gleich 0,1 Volt war, entsprechen einem Scalentheile in der folgenden

Tabelle etwa 0,01 Volt. Die beiden Spaltenpaare beziehen sich nicht auf ganz gleiche Verhältnisse der Nadel, sind also nicht untereinander vergleichbar:

+	-	+	-	+	-	+	-
$n_1 - n_1$		$n_2 - n_2$		$n_1 - n_1$		$n_2 - n_2$	
12,1		10,9		12,4		11,9	
12,0		10,7		12,7		11,4	
12,1		10,5		12,1		10,9	
12,3		10,7		12,5		11,8	
11,8		10,9		11,9		11,0	

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass man den Fehler einer einzelnen Bestimmung auf einige Tausendtel Volt zu veranschlagen hat.

Der Vortheil der Methode liegt hauptsächlich in dem Wegfall des zu diesen Bestimmungen immer benutzten Condensators, wodurch die mit der Anwendung desselben verbundenen Fehlerquellen, nämlich die Abhängigkeit von der Isolation, von Influenzwirkungen und eventuell von Aenderungen in der Verstärkungszahl beseitigt werden. Auf die bei Messungen dieser Art zuerst von R. Kohlrausch beobachtete Parteilichkeit des Condensators, welche im allgemeinen keine Fehler für diese Bestimmungen hervorruft, soll bei einer späteren Gelegenheit zurückgekommen werden.

§ 4.

Bestimmung der Contactpotentialdifferenzen einiger Metalle.

Nach der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methode wurden die Potentialdifferenzen einiger Metalle bestimmt und folgende Resultate gefunden, denen vergleichbare Messungen anderer Beobachter gegenübergestellt sind:

	Potentialdifferenz in Volt		
	Zn Cu	Cu Ag	Zn Pt
Clifton ¹⁾	0,852	—	—
Pellat ²⁾	0,86	0,18	1,02
Hallwachs	0,843	0,178	1,06

1) Clifton, Proc. Roy. Soc. 26. p. 299. 1877; Beibl. 1. p. 568. 1877.

2) Pellat, Thèse de Docteur Nr. 461—881; Beibl. 5. p. 606. 1881.

Um auch mit den Werthen älterer Beobachter vergleichen zu können, setzen wir $Zn|Cu = 100$.

	Zn Cu	Zn Pt	Zn Ag	Al Zn
R. Kohlrausch ¹⁾	100	123	109	—
Gerland ²⁾	100	—	109	—
Hankel ³⁾	„	123	118	20
Pellat ⁴⁾	„	126	121	—
Hallwachs	„	118	121	13

Die Ausführung der Versuche ist im Folgenden beschrieben. Zur Herstellung der Nadeln dienten dünne Bleche aus den verschiedenen Metallen, welche nach Muster der § 9 erwähnten Aluminiumnadel (s. Fig. 1) ausgeschnitten wurden. Das Cu, Ag, Pt und Al war chemisch rein, Schablonenblech aus Zn, welches nur sehr wenig Blei und eine Spur Cadmium enthielt, fand zur Herstellung der Zinknadel Verwendung. Direct vor dem Versuche wurde das Metall zunächst mit feinem Schmirgelpapier abgerieben, dann mit feinstem Bimssteinpulver und etwas Stearinöl geputzt. Durch gründliches Abreiben mit Fliesspapier und schliesslich mit Leder, liess sich der Nadel eine völlig blanke Oberfläche geben. Nach der Beendigung des Putzens sind etwa fünf Minuten erforderlich, um die Nadel zum Versuche fertig in das Electrometer einzuhängen, vorausgesetzt, dass man sich einige Uebung in den vorzunehmenden Manipulationen erworben hat, und eventuell ein zweiter Beobachter seine Hülfe leiht. Zu diesem Zwecke wird vorher der bewegliche Quadrant des Electrometers (s. § 9 u. Fig. 2 u. 4) durch die Thür des Gehäuses hindurchgeführt. Nach dem Befestigen am Nadelhalter (s. Fig. 3) lässt sich dann die Nadel in das Instrument einsetzen. Dabei kann man leicht die Einrichtung treffen, dass dieselbe nach dem Einhängen nicht mehr als etwa 2° von der Symmetrielage abweicht. Durch eine kleine Drehung am Torsionskopf erhält die Nadel dann die genauere

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88. p. 472. 1853.

2) Gerland, Pogg. Ann. 133. p. 513. 1868.

3) Hankel, Abhandl. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Cl. 7. p. 604. 1865.

4) Pellat, l. c.

Orientirung, worauf die Messung beginnen kann. Bei den Versuchen mit der benutzten, etwas schweren Platinnadel wurde der grossen Schwingungsdauer halber zu diesen Manipulationen die doppelte Zeit, wie oben angegeben, erfordert.

Zur Ermittlung der vier Einstellungen n (s. Formel VI) wurde ein Potential von 14—18 Volt angewendet. Man erhielt dasselbe durch Abzweigen von einem geeigneten Widerstand des aus zehn Spamer'schen Chromsäureelementen und 28000 S.-E. Widerstand gebildeten Stromkreises. Ein Wiedemann'sches Galvanometer mit bekanntem Reductionsfactor auf Ampère ergab die Stromstärke. Der Berechnung des Potentials in Volt liegt das electrolytische Aequivalent des Silbers (1,1183) und die Beziehung 1 S.-E. = 0,944 Ohm zu Grunde.

Frisch geputzte metallische Oberflächen weisen bekanntlich zu Anfang Veränderungen ihres electricen Verhaltens auf, welche bei Al und Zn sehr grosse Werthe erreichen. Später werden diese Aenderungen geringer, um sich schliesslich bei älteren Oberflächen, wie sie die Quadranten des benutzten Instrumentes bei den hier ausgeführten Messungen besaßen, zu verlieren. Das Potential der Quadranten lässt sich daher als Anfangspunkt für die zu bestimmenden Spannungsdifferenzen benutzen. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der gleich nach dem Einsetzen der Nadeln bestimmten Differenzen $N|Q$ der betreffenden Metalle gegen die Quadranten. Die zweite Spalte enthält die doppelte, mittlere Electrometerablenkung, d. h. $n_1^+ + n_1^- - n_2^+ - n_2^-$ (s. Formel VI § 3), die dritte Spalte die Differenzen $n_1^+ - n_1^- - n_2^+ + n_2^-$ für positive und negative Electrification.

	Mittlere Electrometerablenkung in Scalentheilen	Differenz der + u. - Ablenk. in Scalentheilen	Contactpotentialdifferenz in Volt
Cu Q	1880	-4,3	-0,018
Zn Q	1490	160,4	+0,825
Al Q	1384	171,3	+0,937
Ag Q	1544	-40,0	-0,196
Pt Q	1786	-53,8	-0,238

Aus diesen Werthen sind die Angaben zu Anfang dieses Paragraphen berechnet worden.

Zur Orientirung über die Grösse der Aenderungen in dem electricischen Verhalten der frisch gereinigten Oberflächen mögen folgende Angaben dienen:

Cu Q Gleich nach dem Eins. d. Nadel	Ag Q Gleich nach dem Einsetzen	Zn Q Gleich nach dem Einsetzen
-0,018	-0,196	0,825
$\frac{1}{4}$ h später	—	4 Min. darauf
-0,040	—	0,814
2,5 h später	—	4 Stund. darauf
-0,043	—	0,755
18 h später	15 h später	—
-0,056	-0,218	—

Da sich das Zink so rasch ändert, ist der zu Anfang des Paragraphen gegebene Werth für Zn | Cu wohl noch etwas zu vergrössern, wenn es sich auf ganz reine Oberflächen beziehen soll, denn das Kupfer wird langsamer negativ als das Zink, indess kommen hier noch andere Umstände in Betracht, welche eine derartige Correction als überflüssig erscheinen lassen.

Bei weitem die erheblichste Veränderung der Oberfläche zeigt Aluminium. Die Aluminiumnadel war etwa $\frac{1}{2}$ Jahr zu Messungen bei dem Electrometer verwendet und vor ihrem erstmaligen Einführen in das Instrument nicht geputzt worden. Sie besass damals eine Potentialdifferenz von etwa 0,2 Volt gegen die Quadranten, welche im Lauf der Zeit auf 0,1 herunterging. Nach dem Putzen in der oben angegebenen Weise ergab sie eine Differenz von 0,94 Volt. Dies Verhalten des Aluminiums macht es erklärlich, dass die bei der Messung mit Doppelschaltung auftretenden Differenzen zwischen positiver und negativer Ablenkung von anderen Beobachtern nicht weiter beachtet worden sind.

Nach dem Vermessingen zeigte die Nadel eine Differenz von etwa 0,1, welche durch Erwärmen auf 0,02 herunterging. In ähnlicher Weise wie Erwärmen wirkte Befeuchten mit Wasser. Es lässt sich so das Potential der Nadel und der

Quadranten abgleichen, was für die Messungen mit Doppelschaltung und für die Anwendung des später zu beschreibenden Potentialverstärkers von Wichtigkeit ist.

§ 5.

Orientierung eines Quadrantelectrometers.

Die Ergebnisse der vorigen Paragraphen führen zu einer Methode, die Nadel eines Quadrantelectrometers richtig zu orientiren. Die Nadel soll so eingestellt werden, dass die beiden Quadrantenpaare gleichmässig auf dieselbe wirken, während die Forderung, dass bei Ableitung sämtlicher Quadranten die Nadel durch die Mittheilung einer Ladung nicht abgelenkt werden soll, im allgemeinen unerfüllbar ist, da meist eine electricische Differenz zwischen den Quadrantenpaaren bestehen wird. Dieselbe hat zur Folge, dass bei abgeleiteten Quadranten entgegengesetzt gleiche Ladungen der Nadel, falls dieselbe orientirt ist, entgegengesetzt gleiche Ablenkungen hervorrufen. Setzt man nämlich in Formel II § 1 $V_1 = V_2 = 0$ und $V = \pm P$, so wird:

$$(VII) \quad \begin{cases} n_1 = \alpha q_{12} (P + N|Q) \\ n_2 = \alpha q_{12} (-P + N|Q), \end{cases}$$

sodass bei Anwendung eines gegen $N|Q$ grossen Potentials diese Ablenkungen entgegengesetzt gleich werden, wenn die Quadranten gleichmässig auf die Nadel wirken. Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel für eine Orientierung nach diesem Princip. In der ersten Reihe finden sich die Scalablesungen bei Ableitung aller Electrometertheile zur Erde, wie sie nach einander durch Drehen des Torsionskopfes erhalten wurden, die zweite und dritte Reihe geben die Einstellungen, nachdem die Nadel ein Potential von rund ± 60 Volt erhalten hatte, die vierte und fünfte Reihe die entsprechenden Ablenkungen aus der Lage bei abgeleiteter Nadel.

Nullpunkt	590	150	126,0	136,6
Einstellung für $\begin{cases} +60 \text{ V.} \\ -60 \text{ V.} \end{cases}$	$\begin{cases} 510 \\ 460 \end{cases}$	$\begin{cases} 157 \\ 146 \end{cases}$	$\begin{cases} 129,4 \\ 120,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 141,1 \\ 132,3 \end{cases}$
n_1	-80	+7	+3,4	+4,5
n_2	-130	-4	-5,6	-4,3

Die Ausführbarkeit der Orientirung auf die angegebene Weise, welche aus der Tabelle erhellt, beweist am übersichtlichsten, dass eine Potentialdifferenz zwischen den Quadranten vorhanden ist. Die Orientirung lässt sich auch unter Anwendung einer anderen Schaltungsweise ausführen, aber die angegebene führt einfacher zum Ziel.

§ 6.

Bestimmung der Potentialdifferenz der Quadrantenpaare.

Zur Bestimmung der Potentialdifferenz der Quadrantenpaare kann man auf folgende Weise vorgehen.

a) Aus Formel (VII) des vorigen Paragraphen ergibt sich für die Summe $n_1 - n_2$ der Ablenkungen nach entgegengesetzten Seiten, wenn bei Ableitung aller Quadranten, entgegengesetzt gleiche Potentiale an die orientirte Nadel angelegt werden:

$$n_1 - n_2 = 2\alpha q_{12} P.$$

Für P ist bei der hier erforderlichen Genauigkeit keine besondere Messung nöthig, man setzt vielmehr z. B. bei der Anwendung Daniell'scher Elemente die electromotorische Kraft eines derselben gleich 1,1 Volt. α bestimmt sich eventuell am einfachsten so, dass ein Quadrantenpaar, nehmen wir an Q_1 , mit einem Daniell verbunden und die Ablenkungen N_1 und N_2 bei dem Laden der Nadel auf $\pm P$ beobachtet werden. Dann ist:

$$\alpha = \frac{N_1 - N_2}{2PD}.$$

Damit man für q_{12} das richtige Vorzeichen erhält, d. h. damit es die Potentialdifferenz des Quadrantenpaares, welches bei der Bestimmung von α geladen wird, gegen das andere Paar darstellt, sind die Ablenkungen N_1 , bezw. N_2 positiv oder negativ zu setzen, je nachdem sie in gleicher oder entgegengesetzter Richtung stattfinden wie n_1 , bezw. n_2 .

Bei dem benutzten Instrument fand sich nach der Orientirung der Nadel (s. Tab. § 5), $n_1 - n_2 = 8,8$ und $\alpha = -3,6$, während das Potential P , von 30 Chromsäureelementen zu je 1,94 Volt geliefert, 58 Volt betrug. Daraus ergibt sich:

$$q_{12} = -0,021 \text{ Volt.}$$

b) Um eine Controle für diesen Werth zu erhalten, lässt sich z. B. folgendermassen verfahren. Man ladet nach dem Orientiren Nadel und Quadranten auf die zwei Arten der folgenden Zusammenstellung (D Potential von etwa 1 Volt, P Potential von etwa 60 Volt beim angestellten Versuch) und bestimmt jedesmal die Ablenkung aus der Lage, welche stattfindet, wenn die Nadel und die Quadranten abgeleitet werden:

$$Q_1 \begin{matrix} +D/2 \\ -D/2 \end{matrix} \quad Q_2 \begin{matrix} -D/2 \\ +D/2 \end{matrix} \quad \text{Nadel } \begin{matrix} P \\ P \end{matrix}.$$

Für die Differenz $n_1 + n_2$ der beiden Ablenkungen ergibt sich dann aus Formel (II):

$$n_1 + n_2 = 2 \alpha q_{12} (P + N \cdot Q).$$

Der Versuch lieferte $n_1 + n_2 = 8,5$; $\alpha = -3,6$; $P = 58$ also
 $q_{12} = -0,020$ Volt.

Dass dieser Werth bis auf 0,001 Volt mit dem unter a) gefundenen übereinstimmt, ist dem Zufall zuzuschreiben. Denn einmal ist $n_1 + n_2$ die Differenz von 2 Ausschlägen von je 240 Scalentheilen, ausserdem aber P in beiden Fällen nicht besonders gemessen, sondern aus der öfter ermittelten electromotorischen Kraft der benutzten Elemente berechnet.

Ein anderer Versuch, bei welchem die Nadel geladen blieb, die Quadrantenpaare auf ein Daniell, resp. Null geladen und dann vertauscht wurden, ergab aus der Differenz der beiden beobachteten Ablenkungen:

$$q_{12} = -0,027.$$

Diese beiden unter b) angegebenen Bestimmungen sollen nur zur Controle für den nach a) erhaltenen Werth dienen.

§ 7.

Messmethoden.

Es wird von Interesse sein, die verschiedenen, bei dem Electrometer anwendbaren Messmethoden unter Berücksichtigung der zwischen den Electrometertheilen vorhandenen Potentialdifferenzen zu betrachten. Dabei sei vorausgesetzt, dass man die Scalenausschläge den Drehmomenten der electri-

sehen Kräfte proportional setzen darf, wie es sich weiter unten (§ 13) für das benutzte Instrument als sehr nahe zutreffend erweisen wird.

a) Doppelschaltung.¹⁾

Die Doppelschaltung bringt den Vortheil constanter Empfindlichkeit mit sich, wenn nur die Construction des Instrumentes selbst keinen Anlass zur Inconstanz der Angaben liefert (s. § 15); denn bei dieser Methode sind die Drehmomente der electricischen Kräfte nur von dem zu messenden Potential und nicht noch von einem fremden, variirenden Ladungspotential abhängig. Indess kann die Empfindlichkeit des Quadrantelectrometers nicht gut so weit gesteigert werden, dass sich Potentiale von weniger als 4 Volt auf diese Weise direct bestimmen liessen. Indirect ist dies möglich, wenn man sich des in einer späteren Abhandlung zu beschreibenden Potentialverstärkers bedient, welcher die zu messenden Potentiale in constanter Weise extra auf das zehnfache zu heben gestattet, sodass das gebrauchte Electrometer für 1 Volt beim Commutiren der Quadranten einen Ausschlag von 300 mm bei 3 m Abstand ergibt.

Die Gleichungen (V) § 3 zeigen, dass bei Doppelschaltung das angelegte Potential V aus den vier zu beobachtenden Ablenkungen n (s. § 2) nach der Beziehung zu erhalten ist:

$$(V) \quad V^2 = \frac{1}{2\alpha} (n_1^+ + n_1^- - n_2^+ - n_2^-),$$

wo sich die + und - Zeichen auf das Vorzeichen der Ladung die Ziffern 1 und 2 auf das geladene Quadrantenpaar beziehen.

Indess ist die Beobachtung von vier Einstellungen zu umständlich; es reicht aus, zwei davon zu ermitteln, welche unter gleichzeitiger Vertauschung des Quadranten und der Pole stattfinden. Nach Gleichung (III) § 2 ist nämlich:

$$\begin{aligned} n_1^+ - n_2^- &= \alpha V (V + q_{12}), \\ n_1^- - n_2^+ &= \alpha V (V - q_{12}), \end{aligned}$$

1) s. § 2.

wofür sich auch, da q_{12} klein gegen V ist, setzen lässt:

$$n_1^+ - n_2^- = \alpha \left(V + \frac{q_{12}}{2} \right)^2$$

$$n_1^- - n_2^+ = \alpha \left(V - \frac{q_{12}}{2} \right)^2.$$

Führen wir noch für die Ablenkungen n die entsprechenden Scalablesungen s ein, so erhalten wir:

$$(VIII) \quad \begin{cases} V = c \sqrt{s_1^+ - s_2^-} - \frac{1}{2} q_{12} \\ \quad = c \sqrt{s_1^- - s_2^+} + \frac{1}{2} q_{12}, \end{cases}$$

$\frac{1}{2} q_{12}$ wird meist zu vernachlässigen sein, bei dem benutzten Instrument war es gleich 0,01 Volt (s. § 6), eventuell kann man die kleine Correction anbringen.

Die Beziehung zwischen den Potentialen und den Einstellungen, welche unter Vertauschung der Quadranten, aber ohne gleichzeitiges Vertauschen des Potentialvorzeichens erhalten werden, ist für eine Messmethode im allgemeinen nicht einfach genug. So hat man z. B.:

$$n_1^+ - n_2^+ = \alpha V (V + 2 N | Q);$$

selbst für den Fall, dass die Aluminiumnadel vermessingt und damit der Werth von $N | Q$ herabgedrückt wird, ist die zuerst angegebene Beobachtungsweise vorzuziehen.

b) Nadelschaltung.¹⁾

Erhalten die Quadrantenpaare entgegengesetzt gleiche Potentiale $\pm V/2$, während die Nadel zur Erde abgeleitet bleibt, so tritt eine Ablenkung n_0 ein, welche sich aus Formel (II) § 1 als:

$$n_0 = \alpha (V + q_{12}) N | Q$$

ergibt. Dieselbe beträgt für eine frisch geputzte Aluminiumnadel bei dem benutzten Instrument und 5 m Abstand für $V/2 = \pm 50$ Volt im geringsten Falle, d. h. wenn sich die Nadel in Minimumstellung befindet (s. § 12), 300 mm und wird bei einer Nadel mit alter Oberfläche auf 30 mm herabgehen können. Führt man die Nadel eventuell durch Drehen

1) s. § 2.

des Torsionskopfes in die Symmetrielage zurück, so sind die Ablenkungen aus derselben, wenn die Nadel auf ein Potential D gebracht wird, dem letzteren proportional. Es findet sich nämlich aus Formel (II):

$$n - n_0 = \alpha D (V + q_{12}).$$

Unter Vertauschung des Vorzeichens des Nadelpotentials erhält man zwei Scalenablesungen s_1 und s_2 , die zu der Beziehung führen:

$$(IX) \quad D = \frac{s_1 - s_2}{2 \alpha (V + q_{12})}.$$

Dieselbe bleibt auch für den Fall bestehen, dass die Quadranten nicht entgegengesetzt gleiche Potentiale erhalten, wenn nur ihre Differenz nicht geändert wird. Dann erhält nämlich nur die Ablenkung n_0 einen anderen Werth, und nach dem Zurückführen der Nadel in die Symmetrielage bleiben die Ablenkungen nach beiden Seiten entgegengesetzt gleich und dem zu messenden Potential proportional, wie man sich leicht überzeugen kann. Nur werden für den Fall, dass n_0 gross ist, secundäre Einflüsse (Veränderungen der Ladungspotentiale, elastische Nachwirkung), indem sie Inconstanz des Nullpunktes herbeiführen, die Messung stören können.

c) Quadrantschaltung.¹⁾

Ladet man die Nadel auf ein relativ hohes Potential V und lässt die Quadrantenpaare zur Erde abgeleitet, so ergibt sich ähnlich wie unter b) eine Ablenkung:

$$n_0 = \alpha q_{12} (V + N | Q),$$

die aber nur ein paar Scalentheile, beträgt, weil q_{12} klein ist. Für die zu beobachtenden Ablenkungen aus dieser Lage folgt aus Formel (II):

$$n - n_0 = \alpha \left[(V_1 - V_2) \left(V - \frac{V_1 + V_2}{2} + N | Q \right) - q_{12} \frac{V_1 + V_2}{2} \right].$$

Es sind nun zwei Fälle zu unterscheiden. Man kann entweder die zu messende Potentialquelle so anlegen, dass die Quadrantenpaare nahe entgegengesetzt gleiches Potential $\pm D/2$ erhalten, oder es bleibt das eine Quadrantenpaar abge-

1) s. § 2.

leitet und dem anderen wird das zu messende Potential zugeführt. Für den ersten Fall verschwinden die Glieder mit $(V_1 + V_2)/2$, und es ist:

$$(X_a) \quad n - n_0 = \alpha D (V + N | Q).$$

Es ergeben sich also D proportionale Ablenkungen, welche beim Commutiren ihren absoluten Werth nicht ändern. Gewöhnlich wird der zweite Fall vorliegen; es ist dann z. B. $V_2 = 0$ und $V_1 = \pm D$, also:

$$n' = n - n_0 = \pm \alpha D \left(V + N | Q - \frac{q_{12}}{2} \right) - \frac{\alpha}{2} D^2,$$

d. h. wenn wir die Scalenableesungen einführen:

$$(X_b) \quad n_1' - n_2' = 2 \alpha D \left(V + N | Q - \frac{q_{12}}{2} \right).$$

Aus den Formeln (IX. und X.) ersieht man, in welcher Weise die Contactpotentialdifferenzen der inneren Electrometertheile auf die Messungen Einfluss gewinnen.

Die Formel (X_b) zeigt, dass $n_1' - n_2'$ dem zu messenden Potential zwar proportional ist, dass aber die beiden Ablenkungen nicht einander gleich sind. Ihre Differenz A beträgt in Theilen des ganzen Ausschlages:

$$A = \frac{D}{2V},$$

und zwar sind bei positivem V die Ablenkungen für negatives D grösser. Dies macht bei $V = 100$ Volt für $D = 2$ Volt schon 1 Proc. aus. Auf diesen Umstand ist hier zurückgekommen worden, weil, wie mir scheint, die angeführten Unterschiede zuweilen der Unsymmetrie des Instrumentes zur Last gelegt worden sind.

§ 8.

Kritik der vorhandenen Constructionen des Quadrant-electrometers.

Es ist schon erwähnt worden, dass die erheblichen Mängel, welche den Messungen mittelst des Quadrant-electrometers noch anhaften, den Anlass zu Veränderungen an demselben gegeben haben. Die Genauigkeit der Einzelbestimmungen lässt ja zu wünschen übrig, dann ist auch die

variable Empfindlichkeit des Apparates lästig, welche eine Reihe von nicht immer gerade genauen Controlmessungen im Gefolge hat. Eine eingehendere Besprechung der einzelnen Fehlerquellen wird die Gesichtspunkte hervortreten lassen, welche eine Neuconstruction zu leiten haben.

a) Was zunächst die Einzelbestimmungen betrifft, so ist meist beobachtet worden, dass sowohl die Ablenkungen mit der Zeit etwas wachsen, als auch dass der Nullpunkt sich im Sinne des vorherigen Ausschlages verschoben zeigt. Bei Instrumenten mit Torsion hat man den Fehler zum Theil der elastischen Nachwirkung zur Last gelegt, dann wurde der Grund der Erscheinung in Electricität gesucht, welche sich allmählich den Isolatoren im Apparat mittheilt, schliesslich auch die Fehler in Betracht gezogen, welche die Anwendung einer Flüssigkeitsdämpfung bei den kleinen Directionskräften der Quadrantelectrometer mit sich bringt.

Um sicheren Aufschluss darüber zu erhalten, ob nicht die berührten Unregelmässigkeiten ihrem Hauptbetrage nach der Anwendung einer Flüssigkeitsdämpfung zuzuschreiben seien, wurden bei einem Kirchhoff'schen Electrometer, bei welchem die Deckplatte von Glas nahe über der Nadel liegt, und welches die Erscheinung in ähnlicher Weise, nur etwas kräftiger zeigte, wie ein Mascart'sches und ein Edelmann'sches Instrument, folgende Versuche angestellt. Statt des Glasfadens trug ein Coconfaden die Nadel, die messende Kraft lieferte ein am Nadelhalter befestigter kleiner Magnet von der Directionskraft $0,96 \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$; das Torsionsverhältniss war 0,001, sodass die elastische Nachwirkung des Coconfadens nicht störend wirken konnte. Rief man einmal durch electriche Ladungen, das anderemal durch einen äusseren Magnet Ablenkungen hervor, so zeigte sich der erwähnte Gang in gleicher Weise. Derselbe verschwand aber, nachdem die Flüssigkeitsdämpfung entfernt, und die Electricitätszuleitung durch ein feines unten an der Nadel angebrachtes Goldblatt vermittelt worden war.¹⁾

1) Zuweilen veranlasst auch ein anderer Umstand das Kriechen der Nadel, nämlich schlechter Contact im Inneren des Electrometers. Ich fand einmal den erwähnten Fehler in sehr starkem Maasse bei einem

Einige Versuche sollten dann Aufschluss darüber geben, ob sich die nach dem Vorigen durch Anwendung der Flüssigkeitsdämpfung verursachten Fehler so weit herabdrücken liessen, dass sie die electrometrischen Messungen nur auf weniger als 0,1 Proc. beeinflussten, welche Genauigkeit für ein zu construirendes Instrument in Aussicht genommen war. Zu diesem Zwecke wurde ein Magnetometer mit Flüssigkeitsdämpfung und Spiegelablesung hergestellt, dessen Magnet die Directionskraft $0,96 \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$ besass. Gegen Eindringen von Staub schützte die Construction des Apparates vollständig. Der die Flüssigkeitsoberfläche durchdringende Platindraht besass entweder 0,1 oder 0,4 mm Durchmesser. Ein in gehöriger Entfernung, in genügend fixirten Lagen, anzubringender Magnet gestattete, dem Instrument Ablenkungen zu ertheilen, deren Constanz unter eventueller gleichzeitiger Beobachtung eines Variometers controllirt wurde. War der Platindraht nicht durch vorheriges Herunterlassen an der Durchdringungsstelle längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung geblieben und dadurch vollständig benetzt worden, so überschritten die Differenzen der einzelnen Ablenkungen die oben gesetzte Grenze bedeutend. Aber auch Versuche, bei welchen auf die angegebene Weise für gute Benetzung des Platindrahtes gesorgt worden war, und welche sämmtlich mit dem dünneren Platindraht (0,1 mm Durchmesser) bei besonderer Achtsamkeit auf gerades Durchschneiden der Flüssigkeitsoberfläche durch denselben ausgeführt wurden, ergaben Fehler, welche die gestellte Bedingung nicht ganz erfüllten. Als Dämpfungsflüssigkeit diente concentrirte und 31 Proc. H_2SO_4 , die entweder mit der Pipette direct aus der Vorrathsflasche in das Magnetometergefäss gebracht oder zuvor durch Glaswolle filtrirt wurde. Bei einem Ausschlag von 200 Scalentheilen über-

Edelmann'schen Electrometer; nach manchen vergeblichen Versuchen, das Instrument in einen brauchbaren Zustand zu bringen, wurde der Fehler dadurch zum grössten Theil gehoben, dass man das Messinghäkchen, in welches der den Dämpferflügel tragende Draht eingehängt war, blank putzte. Ein ähnlicher Fehler trat auch einmal bei einem Kirchhoff'schen Instrument, dessen Zusammenstellung häufig geändert wurde, ein.

schritt der für die verschiedenen Flüssigkeiten verschiedene, mittlere Fehler 0,1 Proc. überall, während der Maximalfehler bei nicht besonders filtrirter H_2SO_4 auf 0,5 Proc. stieg. Nur bei ganz frischer 31 procentiger H_2SO_4 ging der Fehler auf 0,05 Proc., der Maximalfehler auf 0,09 Proc. herab. Die Bedingungen, unter welchen diese Versuche ausgeführt wurden, bei einem Electrometer herzustellen, wäre sehr unständig, bedenkt man aber noch, dass hier die Directions-kraft 0,96 benutzt wurde, während im Quadrantelectrometer der nöthigen Empfindlichkeit wegen meist nur eine etwa zehnfach geringere Directions-kraft angewendet werden kann, so folgt, dass zur Erreichung der oben erfordernten Genauigkeit die Benutzung einer Flüssigkeitsdämpfung im Electrometer auszuschliessen ist.

Eine zweite Fehlerquelle für die Genauigkeit der Einzelablesung besteht in der elastischen Nachwirkung der Aufhängung. Bei Anwendung eines an einem Coconfaden aufgehängten Magnets ist leicht das Torsionsverhältniss so zu verkleinern, dass die elastische Nachwirkung keine gerade bedeutende, wenn auch immer noch merkliche Fehler verursachen kann. So betrug bei einem Edelmann'schen Electrometer das Torsionsverhältniss 7×10^{-3} . Da die elastische Nachwirkung von Coconfäden bis auf 50 Proc. ansteigt, können hierdurch immerhin noch merkliche Fehler veranlasst werden. Schlimmer wirkt die genannte Erscheinung bei Anwendung einer Bifilarsuspension als messende Kraft. In einem Mascart'schen Electrometer, mit welchem ich in Strassburg arbeitete, hatte die Bifilarsuspension eine Höhe von 12 cm, der obere Abstand betrug 0,1 cm, der untere 0,03 cm, Nadel und Dämpfungsflügel wogen zusammen 2 gr, woraus sich die Directions-kraft:

$$D = \frac{0,1 \times 0,03}{4 \times 12} \times 2 \times 981 = 0,12 \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$$

ergibt. Die Directions-kraft der Torsion eines 1 m langen Coconfadens kann, um einen Anhalt zu gewinnen, im Mittel vielleicht zu $2 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$ angenommen werden, die zwei 12 cm langen Stücke der Bifilarsuspension üben dann die Directions-kraft 33×10^{-4} aus, oder 3 Proc. der Gesamtstärke. Da die

elastische Nachwirkung bis 50 Proc. steigen kann, bringt sie eventuell solche Fehler mit sich, dass man bei gesteigerten Ansprüchen an die Genauigkeit die Anwendung einer solchen Bifilarsuspension vermeiden wird.

Wird die Torsion als messende Kraft benutzt, so beeinträchtigt ebenfalls die elastische Nachwirkung die Messungen. Sieht man indess von Glasfäden ab und wählt geeignete Metalldrähte, so können diese Fehler erheblich herabgedrückt werden. Jedoch sind die käuflichen Drähte nicht dünn genug, um die nöthige Empfindlichkeit zu gestatten. Es gelingt aber leicht, durch Abätzen mit Säure Eisendrähte von solcher Feinheit herzustellen, dass sie bei 1 m Länge nur $0.026 \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$ Directionskraft geben (s. § 9).

Was weiter die öfter als Fehlerquelle angezogene Einwirkung von allenfalls auf Isolatoren im Apparat übergegangene Electricität betrifft, so habe ich dergleichen nie zweifellos feststellen können; man kann übrigens leicht durch die Construction des Electrometers einem Einfluss dieser Art vorbeugen.

b) Die Veränderungen in der Empfindlichkeit des Quadrantelectrometers sind zum Theil in seiner Construction, zum Theil in der Beobachtungsmethode bedingt.

Gehen wir zunächst auf den ersten Punkt ein. Die Empfindlichkeit des Electrometers hängt von den Abständen der Nadel von den beiden Quadrantenflächen ab (s. § 12). Sind die beiden Abstände einander gleich, so findet ein Minimum der Empfindlichkeit statt, bei Verschiebungen aus der Minimumstellung nimmt die Empfindlichkeit nur dem Quadrat der Verschiebung proportional zu. Man wird also, wenn Constanz der Angaben verlangt wird, die Minimumstellung aufsuchen und die Suspension so wählen, dass starke Verticalverschiebungen der Nadel nicht vorkommen können. Zu diesem Zweck empfehlen sich wiederum Metalldrähte, während Coconfäden wegen der Veränderlichkeit ihrer Länge sowohl infolge der elastischen Nachwirkung als auch der hygroscopischen Eigenschaften halber zu vermeiden sind. Bei der Anwendung von Cylinderquadranten (Edelmann) hat die Verticalverschiebung nichts zu sagen; indess ist diese

Anordnung, wenn constante Empfindlichkeit verlangt wird, ungünstig, kleine seitliche Verschiebungen bedingen schon bedeutende Aenderungen derselben, und eine Minimumstellung lässt sich hier nicht experimentell aufsuchen, wie es bei horizontalen Quadranten durch successive Verticalverschiebungen der Nadel ausführbar ist.

Ferner gibt die eventuelle Veränderlichkeit der angewendeten, messenden Kraft selbst Veranlassung zu Variationen der Empfindlichkeit. So nimmt die Directionskraft von Magneten mit der Zeit ab, wird von den Schwankungen der Horizontalintensität und von vorhandenen Eisenmassen beeinflusst. Da ferner der geringen Grösse der im Electrometer zur Wirkung kommenden electricen Kräfte wegen die anzuwendende, messende Kraft auch sehr klein sein muss, ist die Benutzung einer Bifilarsuspension auch aus diesem Grunde bedenklich. Es lässt sich eine solche zwar aus Coconfäden genügend empfindlich herstellen, indess muss dabei der Fadenabstand so klein gewählt werden (0,1 und 0,03 cm bei Mascart), dass bei der Veränderlichkeit der Spannung der einzelnen Fäden, bedingt durch ungleiche Ausdehnung, eine genügende Constanz der Directionskraft nicht zu erwarten ist. — Bei der Anwendung von Metalldrähten kommt man in Abhängigkeit von der Temperatur, mit welcher die Elasticität variirt. Diese Schwankungen sind jedoch sehr gering, indem z. B. bei dem später zu beschreibenden Eisendraht der Temperaturcoëfficient des Torsionsmoduls nur etwa 3×10^{-4} beträgt.

Wenden wir uns drittens zu den durch die Beobachtungsmethode veranlassten Aenderungen der Empfindlichkeit. Zum Laden des Electrometers bedient man sich einer offenen Batterie, deren electromotorische Kraft sich mit der Zeit und mit der Temperatur in unbekannter Weise ändert. Um eine Controle für die Constanz der Empfindlichkeit zu haben, wird von Zeit zu Zeit der Ausschlag bestimmt, welchen ein Daniell'sches Element gibt. Diese Hilfsmessungen sind zeitraubend und wohl auch nicht sehr genau; dazu wird eine Reduction der verschiedenen Ausschläge auf gleiche Empfindlichkeit erfordert. Ich ziehe es daher bei einem sonst con-

stanten Instrument (s. § 15) vor, die Nadel durch Abzweigen von einem Stromkreis zu laden, der aus der Ladungsbatterie von relativ hoher electromotorischer Kraft (z. B. 30—40 Spamer'sche Chromsäureelemente von zusammen etwa 60 bis 80 Volt), genügend grossen Widerständen und einem Galvanometer gebildet wird. Das letztere gestattet, die Constanz des Stromes zu controliren, resp. so viel Widerstand ein- oder auszuschalten, dass die Stromstärke die normale Grösse erhält. Durch eine ein für allemal vorgenommene Bestimmung der Constanten α (s. § 7) unter Beobachtung des für ein bekanntes Potential, welches man ebenfalls von dem Stromkreis der Ladungsbatterie abzweigt, eintretenden Ausschlages, wird dann die Empfindlichkeit für jede kommende Schaltung im voraus bestimmt. Sind die erwähnten Widerstände in Ohm bekannt, das Galvanometer z. B. mit dem Silbervoltmeter geaicht worden, so lässt sich α für das Volt als Einheit ausrechnen.

Man macht sich von einer Ladungsbatterie unabhängig, wenn man mit Doppelschaltung arbeitet. Die Unbequemlichkeit, welche darin liegt, dass dabei die Ausschläge dem Quadrat des Potentials proportional sind, werden reichlich dadurch aufgewogen, dass alle Controlmessungen bezüglich der Constanz der Empfindlichkeit wegfallen; ausserdem gehen die elastische Nachwirkung, ein etwaiger Temperatureinfluss, die Fehler in der Bestimmung des Scalenabstandes nur mit dem halben Betrage in die Potentialmessung ein. Diese Beobachtungsmethode wird daher in vielen Fällen vorzuziehen sein, sie gestattet aber zunächst nur, Potentiale bis auf 4 Volt herab direct zu messen, lässt sich jedoch durch Hilfsapparate auch für kleinere Potentiale brauchbar machen (s. § 18).

c) Aus den § 7 erwähnten Gründen wird die wegen der Leichtigkeit gebrauchte Aluminiumnadel, namentlich wenn mit Doppelschaltung gearbeitet werden soll, zu vermessen sein, um die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadranten herabzudrücken.

§ 9.

Beschreibung des Instrumentes.

S. Fig. 4.

Die Ueberlegungen des vorigen Paragraphen haben die Construction des im Folgenden beschriebenen Quadrant-electrometers veranlasst, wobei den oben gestellten Forderungen an grössere Genauigkeit und an Constanz der Empfindlichkeit zu genügen angestrebt worden ist (s. § 11—16).

Das messende Drehmoment wird von einem coconfeinen Eisendraht geliefert. Zur Herstellung desselben diente ein Draht von 0,09 mm Durchmesser, der bei $\frac{1}{3}$ m Länge eine Directionskraft von $14 \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$ gab. Dieselbe wurde durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure auf 0,077 heruntergebracht, während gelegentlich vieler Schwingungsdauerbestimmungen unter Anhängen eines Zehngrammstücks nie ein Reissen eintrat. Etwaige Bedenken gegen die Brauchbarkeit eines auf diese Weise hergestellten Drahtes in einem Messinstrument, werden durch die weiter unten mitgetheilten Versuche (s. namentlich § 15) beseitigt werden. Der Durchmesser des Drahtes schwankte im Maximum um 30 Proc. Ein Löten kann unter Anwendung von Wood'schem Metall und Colophonium leicht ausgeführt werden. Die erwähnte Directionskraft $0,077 \frac{\text{cm}^2 \text{gr}}{\text{sec}^2}$ ist von ähnlicher Grösse wie die im Mascart'schen Electrometer von der Bifilarsuspension ausgeübte, welche z. B. 0,12 betrug. Ein Edelmann'sches Electrometer hatte in gleichem Maass eine Directionskraft 0,96, ein Kirchhoff'sches 0,49.

Die obere Befestigung des Drahtes kann sowohl in verticaler Richtung als auch drehend grob und fein verstellt werden, wie es nach § 12 und § 9 zur bequemen Einführung der Nadel in die Minimumstellung, resp. Symmetrielage erforderlich ist. Am unteren Ende des Drahtes ist ein Doppelzylinder aus Platindraht angelötet (s. Fig. 3), welches sowohl als Spiegelträger dient, als auch ein bequemes Aus- und Einhängen des Nadelhalters gestattet. Die Nadel besteht aus vermessingtem Aluminiumblech von 0,06 mm Dicke und hat

die aus Fig. 1 zu entnehmende Form. In Richtung der Längsaxe eingeritzte Striche erleichtern die Orientirung.

Bei der Construction der Quadranten siehe Fig. 2 hatte man zunächst eine unveränderliche Aufstellung derselben und möglichste Proportionalität der Drehmomente der electricischen Kräfte mit den zu erwartenden Ausschlägen im Auge; ferner sollten die isolirenden Theile der Quadrantenträger nicht auf die Nadel wirken können. Der besseren Isolation wegen wurden die oberen Fassungen der mit Schellack überzogenen Glasstäbe am unteren Ende etwas ausgedreht, sodass die Isolatoren erst weiter innerhalb der Hülsen mit dem Metall in Berührung treten. Um übrigens ein eventuelles Nachcorrigiren der Stellung der Quadranten nicht unmöglich zu machen, sind die Träger sowohl an der Fussplatte als auch an den Quadranten durch drei Schrauben befestigt. Ein überflüssig grosser Zwischenraum zwischen den einzelnen Quadranten ist vermieden worden.

Der kreisförmige Ausschnitt des Quadrantenringes wurde so weit gewählt, dass sich nach dem Seitwärtsrücken der Nadel, wie es Fig. 1 zeigt, ein Quadrant nach oben entfernen lässt. Der Fuss dieses Quadranten kann zu diesem Zweck aus der unteren, 2,5 cm langen, gut passenden Fassung, s. Fig. 2, herausgezogen werden. Man greift dabei durch die Thür des Gehäuses und schiebt, mit dem Daumen an den etwas gross gewählten Schraubenkopf der Nase *N*, welche Drehungen des Fusses verhindert, fassend, den Quadranten in die Höhe. Eine Berührung des Isolators mit den Fingern lässt sich dabei vermeiden. Die Verbindung des Quadranten mit dem ihm gegenüberstehenden ist durch eine längere Spirale von hartem Messingdraht hergestellt, sodass derselbe durch die Oeffnung des Gehäuses herausgezogen und auf eine neben derselben befindliche Platte gelegt werden kann. Die Nadel lässt sich dann auch bequem herausnehmen.

Das Gehäuse, welches sonst aus Messing besteht und sich leicht abheben lässt, wird durch eine gläserne Deckplatte geschlossen, um besseren Einblick in das Instrument zu gewähren. Dass durch die Verwendung von Glas Störungen

hervorgerufen würden, ist bei der grossen Entfernung der Deckplatte von der Nadel, wie die Versuche mit dem Instrument gelehrt haben, nicht zu befürchten. Der eventuelle Einfluss könnte übrigens schon deshalb nur gering sein, weil die Quadranten kein grosses Stück der Nadel frei lassen, und etwa an diesem Theil angreifende electriche Kräfte einen kleinen Hebelarm besitzen.

Eine besondere Dämpfungsvorrichtung wurde dem Apparate, da die Luftdämpfung, welche die Nadel innerhalb der Quadranten erleidet, genügend gross ist, auf Grund der Erwägungen des § 8a nicht beigegeben. Das infolge der Luftdämpfung eintretende Dämpfungsverhältniss betrug 3,6, und im § 10 wird gezeigt werden, dass sich die einzelnen Einstellungen schon aus den beiden ersten beobachteten Umkehrpunkten genügend genau finden lassen.

Damit sich die Oberflächenbeschaffenheit der inneren Theile nicht ändert, ist es gut, ein Gefäss mit H_2SO_4 oder dergleichen in den Apparat zu stellen.

Das Instrument stammt aus der mechanischen Werkstätte des Hrn. Wilhelm Siedentopf in Würzburg.

§ 10.

Beobachtungsmethode.

Die Versuche, welche zur Prüfung des Instrumentes dienten, wurden sämmtlich unter Anwendung der Doppelschaltung (s. § 7a) ausgeführt, weil diese Methode dort, wo gerade auf Constanz der Empfindlichkeit Werth gelegt wird, vorzuziehen ist.

Die einzelnen Einstellungen berechnete man aus zwei Umkehrpunkten und dem Dämpfungsverhältniss, welches sich für verschiedene Ablenkungen und Schwingungsbogen als genügend constant ergab. Zum Nachweis dafür diente eine längere Versuchsreihe, bei welcher für commutirte Ablenkungen von 12—1000 Scalentheilen immer mehrere Umkehrpunkte beobachtet wurden (wobei es öfter nöthig war, der Nadel einen besonderen Antrieb zu ertheilen). Gleichzeitig liess sich mit Hülfe eines Wiedemann'schen Spiegelgalva-

nometers die genaue Constanz des angelegten Potentials controliren, was bei einer Schwingungsdauer des Electrometers von 22 Secunden, die sich der gewünschten Empfindlichkeit des Apparates wegen nicht vermeiden liess, nöthig war. Die Versuche lieferten 3,62 als Mittelwerth des Dämpfungsverhältnisses (Luftdämpfung), mit dessen Benutzung man dann aus den einzelnen aufeinander folgenden Schwingungsbogen derselben Beobachtungsreihe die Einstellungen berechnete. Dieselben unterschieden sich nur soweit voneinander, dass die Ablenkungen im Mittel um 0,08 Proc., im Maximum um 0,15 Proc. von der aus kleinen Schwingungsbogen (10 Scalentheile) berechneten, abwichen, was für die Potentialmessung einen Fehler von im Mittel 0,04 Proc., im Maximum 0,08 Proc. mit sich bringt. Jedoch wurde bei diesen Versuchen vermieden, sehr kleine Ablenkungen aus sehr grossen Schwingungsbogen zu berechnen. Auch würden die Abweichungen der einzelnen Ablenkungen grösser ausgefallen sein, wenn beim Berechnen derselben die elastische Nachkung keine Berücksichtigung gefunden hätte, wie es weiter unten auseinander gesetzt wird. Die vorhin angegebene Grösse der Fehler lässt sich noch herabmindern, indem man unter geeigneter Handhabung des Commutators die Bogen, welche zwischen den beiden zu beobachtenden Umkehrpunkten liegen, verkleinert. Es ist dabei leicht, bis zu 40 Scalentheilen zwischen den ersten beiden Umkehrpunkten herabzukommen, selbst wenn die vorhergehende Schwingung von Scalenende zu Scalenende ging.

Was die durch die elastische Nachwirkung verursachten Fehler betrifft, so lässt sich eine zusammenfassende Bemerkung darüber dahin aussprechen, dass im Mittel die Gesamtfehler der Potentialbestimmung mit Quadratschaltung, die Fehler durch elastische Nachwirkung mit eingerechnet, unter mittelgünstigen Verhältnissen etwa 0,2 Proc. betragen dürften, arbeitet man unter besonders ungünstigen Umständen, folgt z. B. direct auf eine Ablenkung von 500 Scalentheilen eine solche von 10, so vergrössern sich die Fehler, wird dagegen bei der Anordnung der Aufeinanderfolge der einzelnen Bestimmungen Rücksicht auf die elastische Nachwirkung

genommen, so gehen dieselben bedeutend herunter. Man wird leicht dahin kommen können, dass die einzelnen Bestimmungen des Potentials nicht mehr als 0,05 Proc. vom Mittel abweichen.

Im Folgenden sollen den ohne Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung berechneten Resultaten auch solche gegenübergestellt werden, welche unter versuchsweiser Einführung von Correctionen für dieselbe gefunden sind. Unter der Annahme der Superposition für die einzelnen Nachwirkungen, welche bei den kleinen hier vorkommenden Beträgen zu Correctionszwecken wohl zulässig ist, können die Nachwirkungen in zwei Theile zerlegt werden: in solche, welche von den gerade vorhergehenden, kurz dauernden Ablenkungen herrühren, und in solche, welche dem längeren Verweilen in der Ruhelage ihre Entstehung verdanken. Da die ersteren sehr rasch verschwinden, braucht man nur die eine, direct vorhergehende Ablenkung zu berücksichtigen. Die Nachwirkungen nach der Ruhelage kann man wieder aus zwei Theilen bestehend denken, die eine herrührend von dem Verweilen in der Ruhelage direct vor den anzustellenden Versuchen während einer der Dauer der ganzen folgenden Beobachtungsreihe gleichen Zeit (z. B. 1—2 Stunden), die andere dem Verharren in der Ruhelage von unbekannter Dauer vor dieser Zeit entsprechend.

Datirt man das Ende des letzterwähnten Zeitabschnittes genügend weit zurück, so darf die infolge davon eintretende Nachwirkung als constant angesehen werden und deshalb unberücksichtigt bleiben.

Um danach Correctionen für die elastische Nachwirkung zu gewinnen, ist der Verlauf derselben zu beobachten, und zwar sowohl für längere Torsion von 1—2 Stunden, als auch für solche von kurzer Dauer, 1—2 Minuten, wie es die specielle Beobachtungsweise erfordert. Trägt man die beobachteten Nachwirkungen graphisch auf, so lassen sich aus den Curven unter Annahme geeigneter Mittelwerthe für die Dauer und Grösse der Ablenkungen Correctionen für die elastische Nachwirkung gewinnen. Es ist dies Verfahren zwar umständlich und auch nicht einwurfsfrei, indess führt

es, wie die später mitzutheilenden Versuchsergebnisse ergeben werden, zum Ziel. Auch lässt sich dadurch eine Vereinfachung gewinnen, dass die einzelnen Ablesungen in gleichen Zeiträumen auf einander folgen. Die corrigirten Werthe liefern dann die Potentiale auf etwa 0,03—0,04 Proc. genau, gegen 0,2 Proc., wenn die Correction unterlassen bleibt. Auf die erwähnte Weise kann also eine ziemlich grosse Genauigkeit der Potentialmessung erreicht werden, jedoch dürfte es meist vorzuziehen sein, die Versuche gleich so anzuordnen, dass die elastische Nachwirkung nicht viel schaden kann (s. § 11 dritte Tab. mit den Bem. darin, sowie die beiden Versuchsreihen § 18).

§ 11.

Genauigkeit der Einzelablesung.

Bezüglich der Genauigkeit der Einzelablesung ergaben sich folgende Resultate. Zunächst kommen starke Wanderungen des Nullpunktes, wie man sie an Electrometern häufig findet, bei dem beschriebenen Instrument nicht vor. Die vorhandenen kleinen Wanderungen lassen sich deutlich als elastische Nachwirkung erkennen: kurze Zeit nach der Ausführung einer Versuchsreihe kommt die Nullstellung (bei solider Aufstellung) wieder auf Bruchtheile von Scalentheilen genau, auf ihren Werth vor den Versuchen zurück, vorausgesetzt, dass der Draht genügend lang im Instrument hängt, um die elastische Nachwirkung nach seiner früheren Form hin genügend verloren zu haben.

Zur Orientirung über die Genauigkeit der einzelnen Potentialmessung möge folgende Versuchsreihe dienen, die sich auf Bestimmungen für commutirte Ausschläge von 12—950 Scalentheilen erstreckt. Zuerst wurde ein Potential von 18 Volt angelegt, welches einen Ausschlag bis nahe an das Ende der Scala lieferte, dann zu kleineren Potentialen fortgeschritten bis zu 2 Volt herab, welche 12 Scalentheile commutirten Ausschlag ergaben. Darauf wiederholte man die ganze Versuchsreihe in umgekehrter Reihenfolge, um den Einfluss der elastischen Nachwirkung zu verändern. Die angelegten Potentiale wurden durch Messungen mittelst

eines Wiedemann'schen Spiegelgalvanometers unter gleichzeitiger Beobachtung der Variationen der Horizontalintensität definiert. Es ergab sich:

1) Unter Einführung von Correctionen für die elastische Nachwirkung.

Electrometer-ausschläge ¹⁾		Daraus berechnetes ²⁾ Potential in Volt		Differenz in Proc. des Potentials
Reihe I	Reihe II	Reihe I	Reihe II	
¶ 943,70	▲ 943,75	¶ 17,684	▲ 17,684	0,00
745,60	746,30	15,719	15,726	0,05
570,00	570,55	13,743	13,750	0,05
418,30	419,50	11,773	11,790	0,15
291,10	291,25	9,822	9,824	0,02
186,45	186,55	7,860	7,862	0,02
105,40	105,45	5,910	5,911	0,02
46,40	46,40	3,921	3,921	0,00
¶ 11,95	¶ 11,95	¶ 1,99	¶ 1,99	0,0
Mittel				0,034

2) Nicht für elastische Nachwirkung corrigirt.

Potential in Volt		Diff. in Proc. des Potentials
Reihe I	Reihe II	
17,66 ³⁾	17,70	0,25
15,70	15,75	0,33
13,73	13,76	0,24
11,76	11,80	0,40
9,82	9,83	0,09
7,85	7,87	0,22
5,91	5,92	0,22
3,92	3,92	0,06
1,99	2,00	0,21
Mittel		0,22

Die Potentiale sind aus den Ausschlägen mit Hülfe der im § 15 mitgetheilten Electrometerconstante berechnet, deren Werth sich etwas ändert, wenn einmal die elastische Nachwirkung berücksichtigt, das andere mal nicht berücksichtigt wird. Im letzteren Fall bekommt man bei einer Bestimmung der Electrometerconstanten einen Werth, welcher für die im Mittel eintretende elastische Nachwirkung gilt. Unter diesen Umständen ist zu erwarten, dass, wegen der symme-

1) Die Ausschläge haben die § 13 zu besprechende Calibercorrection erhalten.

2) S. Bemerkung nach der folgenden Tabelle.

3) Es ist auf eine Stelle weniger wie in Tab. 1 abgerundet worden.

trischen Anordnung der beiden Reihen der Tabelle, in den Mittelwerthen der ohne Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung bei aufsteigendem und absteigendem Ausschlag erhaltenen Potentiale der Einfluss der Nachwirkung sich grösstentheils compensiren wird, wie es die folgende Tabelle ergibt.

Mittelwerthe aus beiden Reihen.

Ohne	Mit	Ohne	Mit
Correction für die elastische Nachwirkung		Correction für die elastische Nachwirkung	
17,688	17,684	7,860	7,861
15,723	15,723	5,912	5,910
13,744	13,747	3,917	3,921
11,780	11,781	1,99 ⁽⁵⁾	1,99 ⁽⁶⁾
9,822	9,823		

Man hat also hier ein Verfahren, durch Anordnung der Versuche den Einfluss der elastischen Nachwirkung herabzumindern, worauf schon § 10 hingewiesen worden ist.

§ 12.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Verticalverschiebung.

Zur Orientirung über die Art, in welcher die Empfindlichkeit von der Verticalverschiebung abhängt, diene folgende Betrachtung. Das Drehmoment der electricischen Kräfte ergibt sich nach § 1:

$$D = k(V_1 - V_2 + q_{12}) \left(V - \frac{V_1 + V_2}{2} + N|Q \right).$$

Die Constante k bedeutet die absolut zu nehmende Aenderung der Capacität, resp. des Vertheilungscoefficienten, bezüglich der Nadel für ein Quadrantenpaar, wenn sich die Nadel um den Winkel 1 dreht. Sei f die dabei stattfindende Zunahme der innerhalb des einen Quadrantenpaares liegenden Nadeloberfläche, ferner $a + x$ und $a - x$ die Abstände der Nadel von den Quadrantenflächen, so wird:

$$k = \frac{f}{4\pi} \left[\frac{1}{a+x} + \frac{1}{a-x} \right],$$

Ist $x = 0$, d. h. steht die Nadel in der Mitte der Schachtel, so hat k ein Minimum:

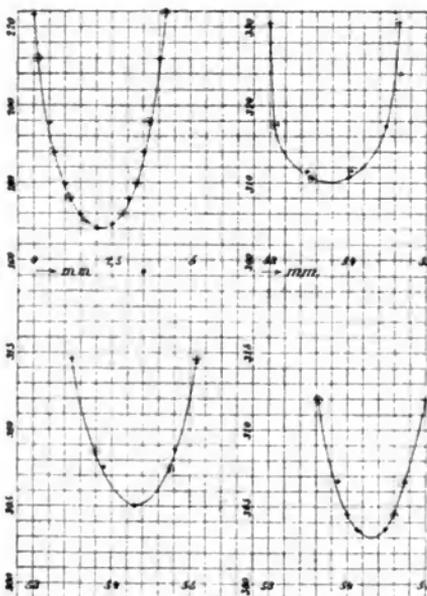
$$k_0 = \frac{f}{2\pi a}.$$

Die Aenderung $\delta k_0/k_0$ für eine kleine Verschiebung δ aus der Mitte wird:

$$\frac{\delta k_0}{k_0} = \left(\frac{\delta}{a}\right)^2,$$

steigt also nur dem Quadrat des Verhältnisses der Verschiebung zur Schachtelweite proportional an. Das Minimum verläuft, wie eine einfache Ueberlegung zeigt, für den Fall einer nicht vollkommen ebenen Nadel, allmählicher, und zwar macht sich der Einfluss etwaiger Verbiegungen um so

mehr in der erwähnten Weise geltend, je enger die Quadranten sind. In gleicher Art wirkt eine ungleiche Höhe der Quadranten.



Trägt der Torsionskopf des Electrometers eine Verticalverschiebung, so lässt sich durch folgeweise Verstellung derselben und jedesmalige Beobachtung des durch dasselbe Potential hervorgebrachten Ausschlag die Minimumstellung ausmitteln. Die nebenstehenden Curven geben Aufschluss über den Ver-

lauf des Minimums. Die Abscissen bedeuten Ablesungen an der Millimetertheilung der Verticalverschiebung, die Ordinate die zugehörigen Ausschläge in Scalentheilen. Bei der Ermittlung der ersten Curve war eine andere Theilung in Gebrauch, wie bei den anderen. Die dritte und vierte Curve sind an demselben Tage und vier Wochen nach der zweiten gefunden worden.

Die Curven sind sehr nahezu Parabeln, wie es die Theorie verlangt, so liefert z. B. die Curve A:

δ in mm	Beob. Aenderung der Empfindlich- keit in Proc.	$\frac{\delta^2}{a^2}$
2,05	30,9	30,0
1,70	19,1	20,7
1,50	13,1	16,0
1,15	7,1	9,3
0,70	2,4	3,6

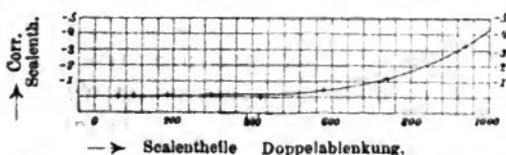
Die Schachtelweite betrug etwa 7,5 mm.

Ein Einstellen der Nadel in die Minimumstellung wird für die meisten Fälle anzurathen sein, da man dadurch sowohl an Constanz der Empfindlichkeit gewinnt, als auch an Uebereinstimmung der Capacität der beiden Quadrantenpaare, welche durch Verbiegungen der Nadel um so mehr gestört wird, je näher die letztere den Quadrantenflächen liegt. Der letzterwähnte Umstand hat auch Vergrößerungen der Caliber-correctionen zur Folge.

§ 13.

Calibrirung.

Das Drehmoment der electricischen Kräfte erleidet mit der Entfernung der Nadel aus der Symmetrielage eine Abnahme¹⁾, welche aber für mässige Ausschlagswinkel klein ist. Sie betrug z. B. für das beschriebene Instrument bei 5° Ausschlag nicht ganz 0,5 Proc. Da jedoch der Scalenausschlag mit der Ablenkung im allgemeinen stärker wächst, wie die Abnahme des Drehmomentes, so wird die an den Scalentheilen anzubringende Correction im allgemeinen negativ ausfallen. Bei 4 m Abstand hätten sich in unserem Falle die beiden Einflüsse fast vollständig compensirt. Für den gewählten Scalenabstand von 3 m waren negative Correctionen anzubringen, welche durch die Curve angegeben werden.



1) Messungen darüber s. auch Benoit, Journ. de phys. 6. p. 118. 1877.

Zur Ermittlung der Correctionen wurden vergleichende Potentialmessungen mit dem Electrometer und Galvanometer ausgeführt. Man musste dabei eine möglichst grosse Genauigkeit erstreben, wenn anders die Correctionen einen regelmässigen Verlauf zeigen sollten. Der Strom von neun kleinen Chromsäureelementen durchlief eine Reihe von Widerständen von zusammen 28000 S.-E. und ein Wiedemann'sches Galvanometer. Von den Enden eines geeignet zu wählenden Widerstandes führten Leitungen zur Erde und zum Electrometer, durch Variation des Widerstandes konnten beliebige Potentiale bis etwa 18 Volt zur Messung kommen. Da die Widerstände einen grossen Temperaturcoefficienten (0,065; älterer Draht) besaßen, durfte nicht unterlassen werden, für Constanz der Temperatur auch schon vor Beginn der Versuche zu sorgen. Ein zu beachtendes Erwärmen derselben durch den Strom ist bei der gewählten Intensität nicht zu befürchten. Der Galvanometerausschlag betrug 900 Scalentheile, und die einzelnen Ablesungen wurden mit Hilfe gleichzeitiger Variometerablesungen auf gleiche Horizontalintensität zurückgeführt. Commutatoren ermöglichten die Umkehrung der Stromrichtung im Galvanometer, resp. die Vertauschung der Quadranten oder den Wechsel des Vorzeichens der Electrometerladung. Zur Herstellung derselben dienten auf Schellacksäulen ruhende Fingerhüte, welche mit Quecksilber gefüllt wurden. Wegen der erforderlichen Genauigkeit musste auf die elastische Nachwirkung Rücksicht genommen werden. Bei späteren Versuchsreihen habe ich meistens der Einfachheit halber die durch elastische Nachwirkung auftretenden Fehler, wenn eine grössere Genauigkeit erfordert wurde, durch die Anordnung der einzelnen Messungen vermindert; diesmal geschah dies aus anderweiten Gründen nicht, sondern es wurde für elastische Nachwirkung corrigirt (s. § 10).

Die Curve p. 35 ist gleich für commutirte Ausschläge hergestellt, mit denen doch meist gearbeitet wurde. Eine Betrachtung derselben zeigt, dass die Correctionen für diese Verhältnisse kleine Werthe haben, im schlimmsten Falle vier Scalentheile auf 1000 Ausschlag betragen, sodass die

Nichtberücksichtigung derselben einen Fehler von höchstens 0,2 Proc. in der Potentialmessung hervorruft.

§ 14.

Bestimmung der Empfindlichkeit.

Gehen wir zur Aichung des Electrometers über, welche mit dem Silbervoltmeter ausgeführt wurde. Ein Strom von etwa $\frac{1}{3}$ Amp., durch zwölf kleine Bunsen'sche Elemente geliefert, durchlief unter anderem einen Widerstand von 50 Hg.-E. Um unzulässige Erwärmung desselben durch den Strom auszuschliessen, wurde er aus einem im Zickzack auf einen Holzrahmen aufgewundenen, überspannenen Neusilberdraht von 0,5 mm Durchmesser hergestellt und der Rahmen in horizontaler Lage an die Wand gehängt. Nach Messungen von Oehlschläger¹⁾ zu urtheilen, wird dann die Temperatur des Drahtes durch den Strom von $\frac{1}{3}$ Amp. bei dauerndem Stromschluss nur um etwa $\frac{3}{4}^{\circ}$ erhöht, was bei dem angewendeten Material eine Widerstandsänderung von etwa 0,05 Proc. zur Folge hat. Bei den folgenden, vergleichenden Messungen wurden Ströme von ähnlicher Stärke angewendet, sodass der durch den letzterwähnten Umstand entstehende Fehler zu vernachlässigen ist. Da auch die Constanz der Empfindlichkeit während eines grösseren Zeitraumes mit Hilfe dieses Widerstandes untersucht wurde, sei erwähnt, dass derselbe vor den Aichungen 50,000 Einheiten bei 15° besass. Nach Ausführung der Aichungen zeigte sich die Normaltemperatur ebenso zu 15° . Die Messung fand mit der Verzweigungsbrücke unter Vergleichung mit einem älteren, in jeder Hinsicht bekannten Rheostaten statt. Von den Enden des Widerstandes wurde zur Erde, resp. zum Electrometer abgezweigt, dessen Einstellungen (resp. Umkehrpunkte) jede Minute ermittelt und alle zwei Minuten die Quadranten commutirt (s. § 7_a). Dabei vertauschte man für jede der beiden Commutatorstellungen auch noch das Vorzeichen des Potentials, um die vier § 7_a erwähnten Einstellungen zu erhalten, was sich bei der hier geforderten, grösseren Ge-

1) Oehlschläger, Electrotechn. Ztschr. 6. p. 93. 1885.

nauigkeit empfahl. Die Temperatur hielt sich bei den verschiedenen Aichungen nahe bei 15° , worauf alle Angaben der Empfindlichkeit nach § 16 reducirt sind. Wie erwähnt, diente das Silbervoltmeter zur Bestimmung des Stromintegrals, und zwar in Gestalt eines Platintiegels und stabförmiger Silberelectrode, unter welcher ein kleines Glasschälchen angebracht war.¹⁾

Aus Formel (V) (§ 3 u. § 7) ergibt sich:

$$V = \sqrt{\frac{1}{2\alpha}} \sqrt{\overset{+}{n_1} + \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} - \overset{-}{n_2}}$$

$$= c\sqrt{n}. \quad (n = \frac{1}{2}(\overset{+}{n_1} + \overset{-}{n_1} - \overset{+}{n_2} - \overset{-}{n_2})).$$

n ist nach § 13 wegen des Calibers zu corrigiren. Im Folgenden sind die Werthe von c sowohl mit, als auch ohne Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung berechnet, wobei man im letzteren Falle etwas grössere Werthe erhalten muss.

Was die Berechnung von c aus den directen Versuchsergebnissen betrifft, so ist Folgendes zu bemerken. Die Gewichtsabnahme des Silbervoltmeters liefert das Stromintegral, die Electrometerrausschläge die Werthe V^2 ; genau genommen müssten daher aus den einzelnen Electrometerrausschlägen die Wurzeln gezogen und nach der Formel:

$$c \int_0^T \sqrt{n} dt = w \int_0^T i dt$$

gerechnet werden. Durch eine einfache Rechnung überzeugt man sich nun, dass, wenn die einzelne Ablenkung n_{μ} gesetzt wird:

$$n_{\mu} = n(1 + \delta_{\mu}),$$

wobei n die mittlere Ablenkung bedeutet, δ also die Abweichung von der mittleren Ablenkung in Theilen derselben, dass dann ist:

$$\sqrt{T \int_0^T n dt} = \left[1 - \frac{1}{8T} \int_0^T \delta^2 dt \right] \int_0^T \sqrt{n} dt.$$

Die Formel besagt: statt erst die Wurzeln aus den Scalen ausschlägen zu ziehen und dann zu integriren, kann man

1) s. F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 17. 1886.

erst direct über die Scalenausschläge integriren und dann erst aus dem Integral die Wurzel ziehen, wenn dabei ein Fehler von der Ordnung $\delta^2/8$ erlaubt ist. Die grösste, im Verlauf einer Versuchsreihe durch die Stromschwankungen eintretende Abweichung einer Ablenkung vom jeweiligen Mittelwerth, welche bei den verschiedenen Aichungsversuchen vorgekommen ist, betrug 1,5 Proc., also der grösste, in Betracht kommende Werth von $(\delta^2/8) = 3 \times 10^{-5}$. Selbst für den Fall, dass die mittlere Abweichung vom Mittel so gross gewesen wäre, wie die angegebene maximale, würde es im vorliegenden Falle noch erlaubt sein, die einfachere Rechnungsweise anzuwenden.

Bezeichnet W den Widerstand zwischen den Abzweigungspunkten zur Erde und zum Electrometer,
 N den Silber Niederschlag in Milligrammen,
 D die Versuchsdauer in Secunden,
 n den mittleren, durch die graphische Integration gewonnenen Electrometerausschlag, so ist die Constante c in Bezug auf das Volt als Einheit:

$$c = \frac{0,944}{1,1183^1)} \frac{NW}{D \sqrt{n}}$$

Vier kurz hintereinander angestellte Bestimmungen von c ergaben:

Datum	n		$\frac{L}{60}$	c	Differenz vom Mittel in Proc. von c	Mittlere Stromst.
15. Dec.	568,6	564,41	29	0,57492	-0,06	0,291
16. "	655,5	627,77	30	540	+0,02	0,312
18. "	577,6	589,65	30	566	+0,06	0,293
18. "	506,2	514,69	28	517	-0,02	0,275
				0,57529		

Die einzelne Bestimmung von c weicht also vom Mittelwerth nicht mehr als 0,06 Proc. ab, im Mittel um 0,04 Proc. Bezeichnet A den Scalenabstand, der 3029 Scalentheile betrug, so ergibt sich:

$$V = \frac{31,66}{\sqrt{A}} \sqrt{n},$$

sodass man bei 2500 Scalentheilen Abstand für 2 Volt

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

10 Scalentheile, für 20 Volt 1000 Scalentheile commutirten Ausschlag erhält.

Ohne Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung ergibt sich:

Datum	c'	Diff. vom Mittel in Proc. von c'
15. Dec.	0,5771	-0,02
16. „	0,5776	+0,07
18. „	0,5780	+0,14
18. „	0,5762	-0,17

Die Constante c' ist um $\frac{1}{3}$ Proc. grösser, wie c und lässt sich etwa mit dem Fehler von 0,1 Proc. durch eine einzelne Aichung bestimmen.

§ 15.

Constanz der Empfindlichkeit.

Um die Constanz des Instruments im Laufe der Zeit zu prüfen, müsste eigentlich die Nadel vor jeder neuen Aichung in die Minimumstellung gebracht werden, weil allmählich, z. B. durch elastische Nachwirkung, kleine Verschiebungen derselben nach der Verticalen eintreten können, die der einfachen Bestimmbarkeit der Minimumstellung wegen nicht als eigentliche Inconstanz des Instrumentes aufzufassen sind. Lässt man indess die Nadel in der Lage, welche sie mit der Zeit einnimmt, stehen, macht so neue Aichungen und ermittelt erst nachträglich den Unterschied der gerade stattfindenden Empfindlichkeit gegen diejenige, welche für die Minimumstellung erhalten wird, so liefert dies Verfahren gleichzeitig einen Aufschluss über die eventuellen kleinen Verschiebungen der Nadel.

Zwei Bestimmungen von c , 19 und 29 Tage nach den im vorigen Paragraphen mitgetheilten angestellt, ergaben zunächst die Werthe:

	c	i
5. Jan.	0,57433	0,35
15. „	0,57240	0,37

Nach der letzten Aichung wurde die Minimumstellung neu ermittelt, wobei sich die Nadel um 0,40 mm nach unten

verschoben fand; in darauf folgenden drei Wochen ist dann keine weitere Aenderung vorgekommen, wie ein Versuch am 5. Februar ergab. Dem Ausweichen der Nadel um 0,40 mm aus der Minimumstellung entspricht eine Verkleinerung der Constante c um 0,42 Proc. Wenn man annehmen will, dass die Verschiebung der Nadel zwischen dem 17. December und 15. Januar proportional mit der Zeit erfolgt sei, so ist die am 5. Januar gewonnene Constante c um 0,09 Proc. zu klein. Nach Anbringung dieser Correctionen ergibt sich:

15—18. Dec.	0,57529
5. Jan.	486
15. „	481

Die beiden letzten Werthe unterscheiden sich von dem ersten nur um 7 bis 8×10^{-4} , Beträge, welche die Versuchsfehler der Aichung allein nicht viel überschreiten. Nimmt man hinzu, dass durch das Aufsuchen der Minimumstellung damals noch grössere Fehler entstehen mussten, da die Verticalverschiebung noch keine Feinverstellung besass, wie das an dem fertigen Instrument der Fall sein wird, so ergibt sich die Empfindlichkeit auf etwa ein halbes Tausendtel constant. Dabei ist indess zu berücksichtigen, dass das Instrument für alle Versuche auf seinem Platz stehen blieb. Bei unveränderlicher Aufstellung hat man also, wenn von Zeit zu Zeit von neuem in die Minimumlage eingestellt wird, eine weitgehende Constanz zu erwarten.

Die Versuche am 5. und 15. Januar ergeben, wenn nicht für elastische Nachwirkung corrigirt wird:

	c'
15—18. Dec.	0,5772
5. Jan.	3
15. „	1

Werthe, welche durch Zufall noch besser miteinander übereinstimmen, wie die von c .

§ 16.

Temperatureinfluss.

Die Temperatur kann in zweierlei Weise die Empfindlichkeit beeinflussen. Zunächst wird durch ungleiche Aus-

dehnung der einzelnen Electrometertheile bei Temperaturänderungen im allgemeinen eine Verschiebung der Nadel gegen die Quadranten in verticaler Richtung stattfinden, indess ist dieselbe so klein, dass sie auf die Angaben des Instrumentes keinen merkbaren Einfluss gewinnt. Dagegen übt die Abnahme der Elasticität des Drahtes mit der Temperatur einen zu bestimmenden Einfluss aus. Beträgt diese Abnahme für 1° Temperaturerhöhung α des ganzen Werthes, so nehmen die Ausschläge n um αn zu und die Constante c um $(\alpha/2)c$ ab, wie die Gleichung $P = c\sqrt{n}$ ergibt. Die Schwankungen der Directionskraft des Drahtes mit der Temperatur gehen also nur mit der Hälfte ihres Betrages in die Potentialmessung ein.

Zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten führte man bei zwei verschiedenen Temperaturen ($15,9^{\circ}$ und $6,5^{\circ}$) Vergleichen des Electrometers mit dem Galvanometer aus. Dabei stand das letztere sammt 20000 S.-E. Widerstand in einem Raum von sehr constanter Temperatur und wurde von dem Strom einer bei dem Electrometer aufgestellten Batterie durchflossen, von deren Polen Leitungen zur Erde und zum Electrometer führten. Die Widerstände waren 7 Stunden vor der ersten Vergleichung in den erwähnten Raum gebracht worden.

Es wird zu einer weiteren Orientirung über das Instrument dienen, wenn ich die beiden Versuchsreihen vollständig mittheile. Dabei ist zu bemerken, dass die einzelnen Ausschläge nicht wegen elastischer Nachwirkung corrigirt sind; es wurde vielmehr durch vollkommen gleiche Anordnung der Versuchsreihen bei den beiden Temperaturen ein merklicher Einfluss derselben zu vermeiden gesucht. Da jedoch die Temperaturänderung auch auf die elastische Nachwirkung einen beträchtlichen Einfluss gewinnt¹⁾, so gilt der gewonnene Temperaturcoefficient für beide Einflüsse zusammen und muss deshalb kleiner ausfallen, weil die Aenderung der elastischen Nachwirkung der Aenderung der Elasticität entgegenwirkt. Die folgende Tabelle enthält die Versuche.

1) s. F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 128. p. 405. 1866.

$t = 15,9^{\circ}$		$t = 6,5^{\circ}$	
Electro- meter	Galvano- meter ¹⁾	Electro- meter	Galvano- meter
902,90	980,95	877,90	968,45
65	85	6,95	25
60	75	6,70	15
50	75	6,55	15
55	80	6,25	10
65	75	5,65	7,95
85	80	5,55	85
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
902,67	980,81	876,51	968,13

Die Galvanometerauslässe wurden mit Hilfe von gleichzeitigen Variometerbeobachtungen auf gleiche Horizontalintensität zurückgeführt. Aus den Versuchen berechnet sich der Temperaturcoefficient:

$$\frac{\alpha}{2} = 0,00013.$$

Die Constante c ist also für den Grad Temperaturerhöhung um $1,3 \times 10^{-4}$ zu verkleinern. Daraus würde für die Aenderung der Elasticität des Eisendrahtes $2,6 \times 10^{-4}$ folgen, wenn die Nachwirkung constant geblieben wäre. In Wirklichkeit ist der Werth etwas zu erhöhen. Kohlrausch²⁾ fand für Eisendraht $4,8 \times 10^{-4}$; Pisati³⁾ $2,1 \times 10^{-4}$.

§ 17.

Bestimmung der zweiten Constanten des Electrometers.

Es möge an dieser Stelle, wo eine Uebersicht über die mit dem beschriebenen Instrument zu erwartenden Fehler gewonnen ist, die Bestimmung der im § 1 erwähnten Constanten β nachgetragen werden. Dieselbe soll durch geeignete Wahl der Form der Conductoren möglichst auf den Werth $\frac{1}{2}$ gebracht sein. Die Erfüllung dieser Forderung hat folgende Bedeutung: man denke sich die Nadel sammt einem

1) Die Galvanometerablesungen führte ein zweiter Beobachter aus. Herrn Dr. Kreichgauer und Heydweiller möchte ich an dieser Stelle für die mir vielfach während dieser Arbeit gewährte Unterstützung meinen Dank aussprechen.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 141. p. 481. 1870.

3) Pisati, Gaz. chim. ital. 7. 1. cit. n. Mousson.

Quadrantenpaar auf dem Potential Null erhalten, das andere Paar auf dem Potential 1, dann wird bei einer Ablenkung des Instruments die Ladung des letzteren Paares z. B. eine Zunahme erfahren, welche dann auch die auf der Nadel vertheilte, entgegengesetzte Ladung vergrößert: sind diese beiden Aenderungen einander gleich, so folgt $\beta = \frac{1}{2}$. An diese Bedingung knüpft sich auch die § 3 gegebene Methode zur Bestimmung von Contactpotentialdifferenzen.

Die experimentelle Ermittlung von β geschah nach folgendem Plan. Führt man in der Formel (I_a) § 1 die Potentialdifferenzen der inneren Electrometertheile gegen die Hülle in derselben Weise ein, wie es oben unter der Annahme $\beta = \frac{1}{2}$ geschehen ist, so wird:

$$n = \alpha [V_1 - V_2 + q_{12}] [V + p - \beta (V_1 + V_2 + m)],$$

wo V_1 , V_2 und V die § 1 angegebene Bedeutung haben.

Um den Einfluss der Constanten β hervortreten zu lassen, legen wir folgende Potentiale an:

$$\begin{array}{lll} 1) & V_1 = 2P & V_2 = 0 & V = 0, \\ 2) & V_1 = 0 & V_2 = 2P & V = 0, \end{array}$$

welche dann zwei Ablenkungen n_1 und n_2 ergeben:

$$\begin{array}{l} n_1 = \alpha (2P + q_{12})(p - 2\beta P - \beta m) \\ n_2 = \alpha (-2P + q_{12})(p - 2\beta P - \beta m) \\ \hline n_1 - n_2 = 4\alpha P(p - 2\beta P - \beta m). \end{array}$$

Ferner erhält man durch die Anordnungen:

$$\begin{array}{lll} 3) & V_1 = P & V_2 = -P & V = 0, \\ 4) & V_1 = -P & V_2 = P & V = 0, \end{array}$$

die beiden Ablenkungen:

$$\begin{array}{l} n_1^0 = \alpha (2P + q_{12})(p - \beta m) \\ n_2^0 = \alpha (-2P + q_{12})(p - \beta m) \\ \hline n_1^0 - n_2^0 = 4\alpha P(p - \beta m). \end{array}$$

Durch Subtraction dieses Werthes von $n_1 - n_2$ ergibt sich, wenn für die Ablenkungen noch die Einstellungen eingesetzt werden:

$$(1) \quad \alpha\beta = \frac{s_1 - s_2 - (s_1^0 - s_2^0)}{8V^2} = A.$$

Zu einer zweiten Beziehung zwischen α und β gelangen wir durch Anwendung der Doppelschaltung. Die Formel (V) § 7 hatte ergeben:

$$2\alpha = \frac{+n_1 + n_1 - n_2 - n_2}{V^2} = \frac{2n}{V^2}.$$

Leitet man, ohne von vornherein $\beta = \frac{1}{2}$ zu setzen, wie es für die angegebene Formel geschah, die entsprechende Beziehung her, so erhält man:

$$4\alpha(1 - \beta) = \frac{2n}{V^2}.$$

Die Empfindlichkeitsconstante c (§ 14) stand zu V und n in der Beziehung:

$$c = \frac{V}{\sqrt{n}},$$

sodass:

$$(2) \quad 2\alpha(1 - \beta) = \frac{1}{c^2}.$$

Aus (1) und (2) ergibt sich dann:

$$(XI) \quad \beta = \frac{2Ac^2}{1 + 2Ac^2}.$$

Die Constante c ist aus früheren Versuchen bekannt, während A noch nach 1) zu bestimmen bleibt. Dabei muss das Potential V auf dieselbe Einheit bezogen werden, welche dem Werth von c zu Grunde liegt, d. h. hier auf Volt. Wie bei früheren Versuchen geschah dies durch eine gleichzeitige galvanometrische Bestimmung, bei welcher wie damals der Definition des Volt das electrolytische Aequivalent des Silbers, sowie die Beziehung: 1 Hg.-E. = 0,944 Ohm zu Grunde gelegt wurde.

Die bei dieser Bestimmung von A beobachteten einzelnen Ausschläge $s_1 - s_2$ (s. Formel 1) sollen, um auch über die Genauigkeit der Messung bei der hier angewendeten Schaltung einen Anhalt zu geben, hier aufgeführt werden:

Electrometer	343,55	344,05	343,45	343,00	343,10	Mittel	343,43
Galvanometer	179,60	179,60	179,55	179,50	179,25	„	179,50

Die Ausschläge sind nicht wegen elastischer Nachwirkung corrigirt. Für $s_1^0 - s_2^0$ wurde $-8,36$ erhalten; aus

dem Galvanometerausschlag ergibt sich die Intensität in Amp. bei dem herrschenden Variometerstand:

$$i = 2,186 \times 10^{-6} n.$$

Der Widerstand, zwischen dessen Enden das Potential V herrschte, hatte 13030 Hg.-E. Der Scalenabstand beim Electrometer war derselbe wie bei der Bestimmung von c . Unter Einsetzung dieser Werthe in die Formel 1) erhält man:

$$\alpha \beta = 1,4994,$$

und da nach Formel (2) und p. 43:

$$2 \alpha (1 - \beta) = \frac{1}{c^2} = \left(\frac{1}{0,5771} \right)^2$$

ist, folgt:

$$\beta = 0,4997,$$

sodass also der in § 1 angenommene Werth $\beta = \frac{1}{2}$ als richtig erwiesen ist.

§ 18.

Da die Resultate der Messungen mit dem Electrometer eine ziemliche Genauigkeit bei weitgehender Constanz der Empfindlichkeit nachweisen, so wäre es wünschenswerth, das eingeschlagene Verfahren auch auf kleinere Potentiale ausdehnen zu können. Es kann dies zwar einfach auf die Weise geschehen, dass zu dem zu messenden kleineren Potential noch ein anderes, grösseres hinzugefügt wird, und die beiden Ausschläge zur Beobachtung gelangen, welche beim alleinigen Commutiren des kleineren Potentials entstehen und der quadratischen Empfindlichkeit des Electrometers wegen eine zur Messung genügende Differenz aufweisen. Indess scheint mir dies Verfahren durch ein anderes übertroffen werden zu können. Es lassen sich nämlich Potentiale mittelst einer demnächst zu beschreibenden, mechanischen Vorrichtung (rotirender Condensator) in constanter Weise verstärken, z. B. verzehnfachen, sodass man dann die aus den obigen Versuchen zu entnehmenden Ausschläge schon für ein zehnfach kleineres Potential bekommt.

Es soll ferner noch darauf hingewiesen werden, dass sich das beschriebene Electrometer, wenn es einmal geaicht worden ist, unter Umständen zur Benutzung bei der Ermitte-

lung des Reductionsfactors von Galvanometern eignet. Dasselbe gestattet nämlich, ohne eine erhebliche Aenderung der Versuchsanordnung die erwähnte Bestimmung für Galvanometer von sehr verschiedener Empfindlichkeit auszuführen. Unter Benutzung derselben Batterie kann ja durch Veränderung der eingeschalteten Widerstände die Stromstärke in weiten Grenzen variirt werden, während das verfügbare Potential mit demselben Electrometer messbar bleibt. Das angedeutete Verfahren ist namentlich von Werth, wenn mehrere Instrumente von verschiedener Empfindlichkeit zur Aichung bereit stehen; nicht nur weil die Versuchsanordnung kaum geändert zu werden braucht, sondern auch weil man das Anlegen von Verzweigungswiderständen umgeht, was aus bekannten Gründen wünschenswerth ist.

Eine weitere Anwendung findet das Electrometer in Doppelschaltung bei der Messung von Wechselströmen. Das Arbeitsintegral derselben wird vom Instrumente direct angegeben. Es mag erwähnt werden, dass sich so die Ströme kleiner Inductorien, wie sie etwa zu Widerstandsmessungen dienen, schon einigermaßen messen lassen, da diese Apparate, bei Anwendung eines etwas kräftigen primären Stromes, in ziemlich constanten Gang zu bringen sind.

Phys. Inst. d. Univ. Würzburg, März 1886.

II. *Ueber ein einfaches Localvariometer für die erdmagnetische Horizontalintensität;* *von F. Kohlrausch.*

Vor einiger Zeit habe ich ein kleines Instrument beschrieben, welches gestattet, die zeitlichen sowohl wie die örtlichen Aenderungen der erdmagnetischen Horizontalintensität mit grosser Schärfe zu bestimmen.¹⁾ Die letztere Aufgabe ist nun von so grosser praktischer Bedeutung, dass es

1) F. K., Münch. Sitzungsber. 1883. p. 1; Wied. Ann. 19. p. 130. 1883.

mir der Mühe werth erschien, unter Beschränkung auf diesen Zweck eine noch weitere Vereinfachung dieses Instruments zu versuchen, durch welche dasselbe noch leichter transportabel und von den Ansprüchen an feste Aufstellung unabhängig wird. Die früher erreichbare Genauigkeit bis auf $1/10000$ der Intensität reducirt sich jetzt auf etwa $1/1000$. Die neue Form des Variometers soll also das ältere, wie ich wohl sagen darf, vielseitig brauchbare Instrument nicht verdrängen. Indessen genügt ja für die meisten Zwecke die Kenntniss auf $1/1000$ vollständig.

Die Beobachtungsweise beruht wie früher darauf, dass auf eine Magnetnadel durch einen Magnetstab (oder früher durch eine geeignete Combination von Magnetstäben) eine Richtkraft ausgeübt wird, die etwas grösser ist, als der Erdmagnetismus, sodass die Nadel, wenn der Richtmagnet mit dem Nordpol gegen Norden im Meridian steht, selbst die Meridianstellung, aber in verkehrter Lage, einnimmt. Der richtende Magnet befindet sich central unter der Nadel. Durch Drehung des Magnets über einem Theilkreise wird demselben nun ein solcher Richtungswinkel φ gegen den Meridian gegeben, dass seine nordsüdliche Kraftcomponente den Erdmagnetismus gerade äquilibrirt, d. h. dass die Nadel sich ostwestlich einstellt. Dreht man den Nordpol des Magnets um φ nach Osten, so stellt die Nadel sich mit dem Nordpol nach Westen und umgekehrt. Erstere Stellung soll die positive heissen.

Anschläge des Magnets gestatten, denselben immer genau um $\pm \varphi$ zu drehen.

Wenn die Nadel ostwestlich steht, so ist offenbar die nördliche Componente $C \cdot \cos \varphi$ der Richtkraft des Magnets auf die Nadel gleich dem Erdmagnetismus H , also:

$$(1) \quad H = C \cos \varphi.$$

Führt man die Beobachtung mit demselben Winkel φ an einem Orte aus, an welchem der Erdmagnetismus $= H'$, so wird die Nadel sich um einen kleinen Winkel δ , welcher von Westen nach Norden positiv gezählt werden soll, anders einstellen. Das jetzige Drehmoment des Stabes auf die

Nadel ist nun $= C \cos(\varphi - \delta)$, dasjenige des Erdmagnetismus, solange δ klein ist, wird gleich H' sein. So ist:

$$(2) \quad H' = C \cos(\varphi - \delta).$$

Die Division von (1) und (2) ergibt:

$$\frac{H'}{H} = \frac{\cos(\varphi - \delta)}{\cos \varphi} = 1 + \operatorname{tg} \varphi \sin \delta,$$

oder:

$$(3) \quad \frac{H' - H}{H} = \operatorname{tg} \varphi \cdot \sin \delta.$$

Für kleine Winkel δ kann man $\sin \delta = 0,0174 \cdot \delta$ setzen, wenn δ in Graden gemessen ist, also hat man:

$$\frac{H' - H}{H} = 0,0174 \cdot \operatorname{tg} \varphi \cdot \delta.$$

Praktisch wird man die Beobachtung so ausführen: Man beobachtet in der positiven und der negativen Lage des Magnets. Es sei dann an den Orten mit der Horizontalintensität H_1 bez. H_2

p_1 bez. p_2 die Einstellung der Nordspitze der Nadel bei positiver Magnetstellung,

p_1' bez. p_2' die Einstellung der Südspitze der Nadel bei negativer Magnetstellung;

dann ist offenbar $(p_2 - p_2') - (p_1 - p_1') = 2(\delta_2 - \delta_1)$, und man hat:

$$(4) \quad \frac{H_2 - H_1}{H} = (0,0087 \cdot \operatorname{tg} \varphi) [(p_2 - p_2') - (p_1 - p_1')].$$

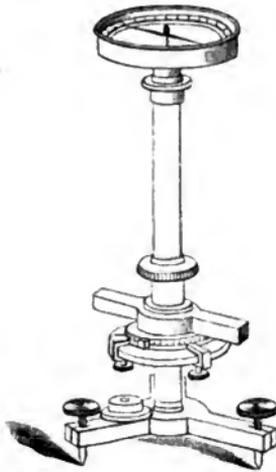
Vorausgesetzt ist, dass die Kreistheilung, an welcher die Nadelspitze abgelesen wird, in der Richtung der Sonnendrehung beziffert sei, sonst gilt das umgekehrte Vorzeichen.

$0,0087 \cdot \operatorname{tg} \varphi = R$ ist also der Werth eines Bogengrades in Theilen der Horizontalintensität, oder der Reductionsfactor für das Instrument. Man kann denselben durch einen kleinen Werth von φ klein, die Angaben des Variometers also sehr empfindlich machen. Doch müsste man, um dies auszunutzen, die Nadel dann am Cocon aufhängen. Wegen der nothwendigen festen Entfernung der Nadel vom Magnet muss man aber Spitzenaufhängung wählen und die Reibung würde die Empfindlichkeit wieder verderben.

Wählt man z. B. $\varphi = 25^\circ$, $\operatorname{tg} \varphi = 0,466$, so ist $R = 0,00406$.

Eine gute Nadel spielt unter diesen Verhältnissen noch auf $\frac{1}{4}$ Grad sicher ein, die rasch ausführbare Wiederholung des Versuches gibt auch Sicherheit auf $0,1^\circ$, sodass man die Variationen des Erdmagnetismus auf etwa $\frac{1}{1000}$ beobachten kann.

Eine Abbildung des Localvariometers, welches in der mechanischen Werkstätte von W. Siedentopf in Würzburg ausgeführt worden ist, zeigt die nebenstehende Figur. Ein Fuss mit Stellschrauben trägt eine 23 cm lange



Säule von 1,2 cm Durchmesser, auf welcher die Bussole mit einer 8 cm langen¹⁾ leichten Nadel sitzt. Auf gutes Spiel der Nadel kommt natürlich alles an. Eine kleine Dosenlibelle lässt die Säule vertical stellen.

Eine horizontale Kreisscheibe mit aufgelöteter Hülse ist mit Nut auf der Säule verschiebbar und kann sehr fest geklemmt werden. Auf der Hülse dreht sich eine zweite Hülse mit einer Scheibe von 7 cm Durchmesser mit Trommeltheilung. Auf dieser Scheibe sitzt der mit drei Schraubchen befestigte, 10 cm lange, 12 mm dicke Magnet von quadratischem Querschnitt. Er ist in der Mitte quer durchbohrt, aber, um die günstige Gestalt für den Magnetismus nicht zu verlieren, entsprechend verdickt.

Die drehbare Scheibe trägt einen festen, die untere feste Scheibe zwei verstellbare Anschläge.

Der Magnet ist nach der Vorschrift von Strouhal und Barus nach dem Magnetisiren lange gekocht worden. Der nicht magnetische Theil des Instrumentes besteht aus Messing.

1) Eine kurze Nadel wäre theoretisch vorzuziehen, würde sich aber weniger gut einstellen.

Für den Gebrauch richtet man das Variometer folgendermassen her. Die drehbare Scheibe wird zunächst mit ihrem Theilstrich Null auf den Index der festen Scheibe eingestellt. Die Anschläge werden so regulirt, dass von der Nullstellung bis zu ihnen beiderseitig der gewünschte Winkel φ entsteht. Man rückt ferner die Hülse mit den Scheiben so hoch, dass die Richtkraft des Magnets auf die Nadel den Erdmagnetismus um ein wenig überwiegt. Alsdann dreht man das ganze Instrument, bis die Nadelrichtung mit der Richtung des auf Null gestellten Magnets zusammenfällt. Magnet und Nadel sind dann im Meridian. Diese Art der Einstellung ist, wenn der Magnet nur um wenig stärker wirkt, als der Erdmagnetismus, sehr empfindlich.¹⁾ Jetzt legt man den Magnet gegen einen der Anschläge und regulirt seine Höhe derart, dass die Nadel um nahe 90° abgelenkt ist. In dieser Höhe wird die Hülse fest angeklemt und bleibt so sitzen.

Die Orientirung an jedem Vergleichsorte geschieht so, dass man nach ungefährer Einstellung der Libelle den Magnet auf Null stellt und wie oben das ganze Instrument dreht, bis die Nadel dieselbe Richtung hat, wie der Magnet. Dann braucht nur noch die Libelle genau eingestellt zu werden und das Variometer ist für die Beobachtungen bereit.

Der Magnet wird nun an denjenigen Anschlag gedreht, welcher den Nordpol der Nadel nach Westen treibt; die Einstellung des letzteren sei gleich p_1 . Das Anlegen an den anderen Anschlag stelle den Südpol auf p_1' ein. Man nimmt die Differenz $p_1 - p_1'$.²⁾ An dem anderen Beobachtungsorte werde ebenso p_2 und p_2' gefunden.

Setzt man den Reductionsfactor (p. 49):

$$(5) \quad 0,0087 \cdot \text{tg } \varphi = R,$$

so ist nun:

1) Vgl. F. K., Wied. Ann. 19. p. 138. 1883.

2) Natürlich kann man zugleich auf der Ostseite ablesen, wobei die Einstellung des Südpoles p_1 diejenige des Nordpols p_1' heisse. Man nimmt aus dem westlichen und dem östlichen $p_1 - p_1'$ das Mittel.

$$(5) \quad \frac{H' - H}{H} = R [(p_2 - p_2') - (p_1 - p_1')].$$

Zur Bequemlichkeit mag man $\varphi = 24,7^\circ$, bez. $29,9^\circ$ wählen, dann erhält R den runden Werth 0,0040, bez. 0,0050.

Temperaturschwankungen werden bei rascher Folge der Beobachtungen leicht vermieden, wenn man den Magnet mit einer Hülle, etwa von Filz, umgibt. In Rechnung setzt man sie, wenn t_1 und t_2 die Temperaturen an beiden Orten sind, und wenn μ den Temperaturcoefficient (d. h. die Abnahme des Magnetismus auf 1° in Theilen des Gesamtmagnetismus) bedeutet, indem man schreibt:

$$(7) \quad \frac{H_2 - H_1}{H} = R \cdot [p_2 - p_2'] - (p_1 - p_1') + \mu (t_1 - t_2).$$

Man kann den Temperaturcoefficienten am einfachsten mit dem Instrumente selbst bestimmen¹⁾, indem man dasselbe am gleichen Orte auf verschiedene Temperaturen θ und θ' bringt und nun setzt:

$$(8) \quad \mu = R \cdot \frac{(p_1' - p_2') - (p_1 - p_2)}{\theta' - \theta}.$$

p_1 , p_2 , p_1' und p_2' sollen die Einstellungen der Nadelpole bedeuten, hier auf die verschiedenen Temperaturen θ und θ' bezogen. Ein Luftbad oder, wenn man rasch verfährt, noch besser ein Bad von destillirtem oder Regenwasser (Brunnenwasser würde das Eisen in Berührung mit Messing angreifen) zwischen 10° und 30° lässt diese Bestimmung leicht ausführen.

Würzburg, Juni 1886.

1) Vgl. auch F. K., Wied. Ann. 22. p. 420. 1884.

III. *Ueber die specifischen Inductionsconstanten von Magneten in magnetischen Feldern von verschiedener Stärke;*
von Hilmar Sack.

(Auszug des Herrn Verfassers aus seiner Würzburger Dissertation.)

Aus seinen bekannten Versuchen über die vom Erdmagnetismus bewirkten Aenderungen des Magnetismus von Stahlstäben schloss Lamont¹⁾, dass die Aenderung grösser sei, wenn die Kraft dem vorhandenen Magnetismus entgegenwirkt, als wenn sie denselben verstärkt. F. Kohlrausch hat neuerdings nachgewiesen, dass eine solche Verschiedenheit nicht existirt²⁾, wenigstens nicht für ein magnetisches Feld von einer ähnlichen Stärke, wie der Erdmagnetismus. Es blieb jetzt noch übrig, festzustellen, innerhalb welcher Grenzen diese Gleichheit der beiden specifischen Inductionsconstanten besteht, eine Untersuchung, die ich auf Anregung des Hrn. F. Kohlrausch im physikalischen Laboratorium der Universität Würzburg ausführte.

a. Versuchsmethoden.³⁾

Die Methode, welche bei grösseren magnetisirenden Kräften zur Anwendung kam, bestand in Folgendem: Der Magnet befand sich in einer langen, mit zwei Drähten bewickelten Spule. Durch die eine Windungslage ging ein Strom von bekannter Stärke; die andere stand mit einem Meyerstein'schen Galvanometer⁴⁾ in Verbindung. Man liess das astatische Nadelpaar des letzteren erst vollständig zur Ruhe kommen, schloss dann den inducirenden Strom schnell mit Hülfe einer Poggendorff'schen Wippe und

1) J. Lamont, Handbuch des Erdmagnetismus. Berlin 1849. p. 149—151. Handbuch des Magnetismus. 1867. p. 22—25, p. 371.

2) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1883. p. 401 ff. Wied. Ann. 22. p. 415—420. 1884.

3) Vgl. hierüber auch F. Kohlrausch, l. c.

4) Siehe Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 3. p. 300. 1883. — Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik u. Meteor. 3. p. 469. 1881.

beobachtete den ersten Ausschlag des Nadelpaares mittelst Fernrohr und Scala. Das Galvanometer wurde jetzt wieder beruhigt, und nachdem sich das Fadenkreuz auf den mittleren Scalentheil eingestellt hatte, wurde der Inductionsstrom geöffnet. Es erfolgte alsdann ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite, welcher wiederum notirt wurde. Nach Schluss des Stromes und vor dem Oeffnen desselben wurde jedesmal die Intensität des inducirenden Stromes gemessen. Der Strom wurde zweimal geschlossen und geöffnet. Nach dem zweiten Oeffnen wurde die Richtung des inducirten Stromes behufs Elimination der Fernwirkung des Magnets und des die Inductionsspule durchfliessenden Stromes auf das Galvanometer commutirt und abermals ein Satz von vier Beobachtungen in der oben beschriebenen Art und Weise wiederholt. Bei jedem magnetischen Felde wurden zwei solche Reihen von acht Beobachtungen ausgeführt, die erste, wenn der durch den Schliessungsstrom inducirte temporäre Magnetismus den Stabmagnetismus verstärkte, die zweite, wenn der durch diesen Strom in dem zu untersuchenden Stabe hervorgerufene Magnetismus dem Moment desselben entgegenwirkte.

Ausser dieser Methode kam noch bei kleinen magnetischen Feldern die Multiplicationsmethode zur Anwendung, und zwar in der Weise, dass die Summe der jedesmaligen zehn ersten Bogen zur Berechnung der specifischen Inductionsconstanten benutzt wurde. Die Intensität des inducirenden Stromes wurde jedesmal vor Beginn und am Schlusse eines Multiplicationssatzes abgelesen.

Die so erhaltenen Galvanometerausschläge mussten jetzt noch auf inducirten Magnetismus umgerechnet werden. Hierzu bediente ich mich eines kleinen cylindrischen Stabes von 9,09 cm Länge und 0,48 cm Durchmesser. Die Auswerthung der Galvanometerscala geschah in der Weise mit diesem Stabe, der ersten Beobachtungsmethode entsprechend, dass man den Stab schnell bis in die Mitte der Inductionsspule schob und den ersten Ausschlag notirte. Nachdem das Fadenkreuz sich wieder auf den mittleren Scalentheil eingestellt hatte, wurde der Stab aus der Spirale gezogen und

der erste Ausschlag notirt. Darauf wurde die Stromesrichtung im Galvanometer umgekehrt, worauf eine Wiederholung des Versuches erfolgte. Ferner wurden mit demselben Stabe Multiplicationssätze derart ausgeführt, dass jedesmal, wenn der mittlere Scalentheil im Fernrohr sichtbar wurde, der Stab entweder in die Spule gebracht oder aus derselben entfernt wurde. Auf diese Weise gelangte ich zu folgenden Zahlen (sämmtlich bezogen auf eine Temperatur von 17,1°):

Datum	Stabmoment	Erster Ausschlag	Summe der zehn ersten Ausschläge in Scalentheilen
22. Dec. 1884	330,3	159,5	5544
7. Jan. 1885	328,6	159,1	5519
15. Febr. 1885	321,2	155,4	5409
Mittel:	326,7	158,0	5491

Dividirt man das Moment M des kleinen Stabes durch den entsprechenden Ausschlag n , welcher indess, da der Widerstand der Kupferleitung zwischen Spule und Galvanometer für jeden Grad steigender Temperatur um 0,4 Proc. zunimmt, jedesmal auf die betreffende Temperatur umcorrigirt werden muss nach der Gleichung:

$$n_0 = n_t [1 + 0,004(t - t_0)]$$

(worin n_t den beobachteten, n_0 den reducirten Scalenausschlag, t die Temperatur zur Zeit der Beobachtung, t_0 die zu n_0 gehörige Temperatur bedeutet), so erhält man einen Quotienten, der angibt, wieviel magnetische Einheiten ein Scalentheil der zum Galvanometer gehörigen Scala repräsentirt. Diese Quotienten sind in meinem Falle

Datum	Erster Ausschlag		Summe der zehn ersten Ausschläge	
	$\frac{M}{n}$	Abweichung vom Mittel	$\frac{M}{n}$	Abweichung vom Mittel
22. Dec. 1884	2,071	+0,003	0,05958	+0,00008
7. Jan. 1885	2,065	-0,003	0,05954	+0,00004
15. Febr. 1885	2,067	-0,001	0,05938	-0,00012
Mittel:	2,068	—	0,05950	—

Wie in der Arbeit des Hrn. Kohlrausch wird auch hier als die spezifische Inductionsconstante $+ \Delta s$ oder $- \Delta s$ eines Stabes die Vermehrung, resp. die Verminderung des magnetischen Momentes der Masseneinheit (Gramm), welche durch die Einheit der magnetisirenden oder entmagnetisirenden Kraft:

$$(g^{1/2}, \text{cm}^{-1/2}, \text{sec}^{-1})$$

hervorgebracht wird, bezeichnet.

Bei den eben besprochenen Methoden diene als magnetisirende Kraft ein galvanischer Strom von ein bis fünf Daniell'schen Elementen in der Spule. Zur Controle jedoch wurde noch bei dreien der Stäbe, welche ich untersuchte, die Inductionsconstante nach der Weber'schen Methode bestimmt; ich benutzte also die Horizontalcomponente der erdmagnetischen Kraft selbst als inducirende Kraft.

b. Apparate.

Die Inductionsrolle, in deren Mitte der zu untersuchende Stab, in Korken befestigt, gebracht wurde, war die von Hrn. F. Kohlrausch benutzte. Dieselbe hatte eine Länge von 39,0 cm und einen mittleren Halbmesser von 2,6 cm. Sie besass eine innere Schicht von Windungen und eine äussere Lage. Durch die äusseren Windungen wurde der inducirende Strom geleitet. Die inneren Windungen waren durch dicke Kupferdrähte mit dem Galvanometer verbunden. Von den Windungen, welche der primäre Strom zu durchlaufen hatte, kamen 7,24 auf die Längeneinheit, das Centimeter. Der von dem magnetisirenden Strome selbst herrührende Theil des Inductionsstromes wurde durch eine zweite Doppelspule compensirt, sodass also am Galvanometer nur der inducirte Magnetismus des Stabes abgelesen wurde.

Zur Messung der Intensität des inducirenden Stromes diene ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer von Sauerwald mit Brückenschluss. Dasselbe blieb während der Versuche in unveränderter Lage stehen. Die Graduirung geschah mit Hülfe einer Tangentenbussole von etwa 16 cm Halbmesser und mit einer Nadel von 3 cm Länge. Die Be-

rechnung geschah in bekannter Weise.¹⁾ Das Vorhandensein mehrerer Windungslagen an der Tangentenbussole ermöglichte eine sichere Controle.

Die Grösse der Horizontalcomponente H des Erdmagnetismus wurde in der Weise festgestellt, dass eine Uebertragung derselben mit dem Kohlrausch'schen Localvariometer²⁾ von Zimmer Nr. 5, wo $H = 0,1942$ bekannt war, nach Zimmer Nr. 2 (meinem Arbeitszimmer) stattfand. Ich erhielt:

$$\frac{H_2}{H_1} = 1,0098.$$

$$H_2 = 1,0098 \cdot 0,1942 = 0,1961.$$

Uebereinstimmende Messungen ergaben, dass für einen Ausschlag N der Wiedemann'schen Bussole die Stromstärke i gefunden wird:

$$i = 0,000\ 2922 \cdot N [\text{cm}^{1/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-1}].$$

Das magnetische Feld, welches auf den in der Inductionsspule befindlichen Stab einwirkte, ergab für meine Spule und für meine Stäbe zur Genüge genau die Formel:

$$F = 4\pi ni.$$

(Unter n ist die Zahl der Windungen der Inductionsspule verstanden, welche auf die Längeneinheit, das Centimeter, kommen; i bezeichnet die Intensität des inducirenden Stromes.)

Für die von mir benutzte Spule ist:

$$F = 4 \cdot 7,24 \cdot \pi \cdot 0,000\ 2922 \cdot N = 0,02659 \cdot N.$$

Ausser den oben beschriebenen Instrumenten benutzte ich bei den Beobachtungen noch das kleine, von Hrn. Prof. Kohlrausch beschriebene Magnetometer.³⁾ Dasselbe wurde westlich von der Inductionsrolle aufgestellt. Sein Zweck war, jede Veränderung, welche das magnetische Moment des zu untersuchenden Stabes dauernd erlitt, anzuzeigen.

Zuerst wurden nun das zum secundären Stromkreis gehörige Galvanometer und das Wiedemann'sche Galvano-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **141**. p. 457. 1870.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **9**. p. 130. 1883.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **15**. p. 550. 1882.

meter nebst den zugehörigen Fernröhren aufgestellt. Als dann brachte ich das Magnetometer auf eine steinerne Fensterbank 4 m östlich von dem erwähnten Steinpfeiler und in einem Abstände von 1000 Scalentheilen von dessen Spiegel ein Fernrohr mit Scala, welches auf jenen Spiegel eingestellt wurde. Die Auswerthung dieser Scala in Bezug auf das Moment des in der Inductionsspule befindlichen Stabes geschah nach der von W. Weber angegebenen Methode.¹⁾ Hatte man auf diese Weise den Werth eines Theilstreiches der Magnetometerscala bestimmt, so wurden Hilfsmagnet und Inductionsspule nebst dem zu untersuchenden Stabe auf ihren Unterlagen festgekittet. In dieser Lage blieben sie unverändert, so lange mit dem betreffenden Stabe experimentirt wurde.

War dies geschehen, so wurde südlich von der Inductionsspule die oben erwähnte Compensationsspule aufgestellt und mit dieser verbunden. Sie hatte bekanntlich den Zweck, den von dem magnetisirenden Strome selbst herrührenden Theil des Inductionstromes zu compensiren. Dann fügte man die übrigen, oben erwähnten Apparate nebst einem Widerstandskasten, welcher zum Reguliren der Stärke des inducirenden Stromes diente, und den nöthigen Commutatoren in den Stromkreis ein. Die Aufstellung der Apparate war so angeordnet, dass bei den Beobachtungen der inducirende Strom folgenden Weg nahm: Von der Batterie wurde er zunächst nach dem Wiedemann'schen Galvanometer geführt; dann trat er in den Stöpselrheostaten ein, durchlief darauf die Inductionsspule, die Compensationsspule und ging von dieser nach der Batterie zurück. Der secundäre Stromkreis bestand aus den inneren Windungen der Inductionsspule, der Compensationsspule und den Multipliatorwindungen des Galvanometers, an dem der dem Stabe inducirte Magnetismus abgelesen wurde. Von den drei Commutatoren befanden sich zwei im primären, einer im secundären Stromkreise. Letzterer Commutator diente, wie früher bemerkt, dazu, die Fernwirkung, welche die Inductionsspule

1) W. Weber, Resultate d. magnet. Versuchs. 1838. p. 53.

und der zu untersuchende Magnet auf das Galvanometer des secundären Stromkreises ausübten, zu eliminiren. Der Thermostrom, der in dem secundären Stromkreise meistens vorhanden war, und der sich in einer Aenderung der Ruhelage beim Commutiren zeigte, eliminirte sich von selbst. Die beiden anderen Commutatoren waren im primären Stromkreise zwischen der Batterie und dem Wiedemann'schen Galvanometer angebracht. Der erstere der beiden hatte den Zweck, die Richtung des inducirenden Stromes in den Spulen umzukehren; ausserdem wurde er zum Schliessen und Oeffnen des Stromes, d. h. zum Ertheilen der Inductionsstöße benutzt. Der zweite commutirte die Richtung des Stromes in dem Wiedemann'schen Galvanometer.

c. Untersuchungsmaterial.

Im ganzen wurden von mir vier Magnetstäbe untersucht. Zwei derselben waren Parallelepiped; es sind dieselben, welche Hr. F. Kohlrausch in seiner Arbeit angeführt hat. Die beiden anderen Stäbe hatten die Gestalt von Kreiscylindern. Die Parallelepiped wurden jedoch, bevor ich sie untersuchte, von neuem magnetisirt und gekocht. Von den cylindrischen Stäben wurde der eine von Hrn. Hartmann in Bockenheim angefertigt. Der andere Stab wurde auch von Hrn. Hartmann bezogen und in dessen Werkstätte gehärtet. Ich magnetisirte ihn alsdann in einer Spule mit Hülfe der Siemens'schen Dynamomaschine des physikalischen Instituts.

Die Dimensionen meiner Stäbe waren:

a) Parallelepiped. I. $m = 143,7 \text{ g}$; $18,0 \times 1,71 \times 0,61 \text{ cm}$.
 II. $m = 113,5 \text{ g}$; $17,88 \times 1,50 \times 0,50 \text{ cm}$. Beide Stäbe waren bei Hrn. Hartmann aus deutschem Stahl verfertigt und gehärtet worden.

b) Cylinder. I. $m = 109,2 \text{ g}$; $l = 17,90 \text{ cm}$; $2r = 1,0 \text{ cm}$.
 II. $m = 279,9 \text{ g}$; $l = 20,01 \text{ cm}$; $2r = 1,52 \text{ cm}$. Der zuerst angeführte Cylinder war aus englischem Gussstahl von Burys und Comp. in Sheffield verfertigt. Von dem zweiten Cylinder ist noch zu erwähnen, dass derselbe in der Mitte eine Querdurchbohrung besitzt, welche $0,93 \text{ g}$ Stahl ausfüllen.

Das Parallelepiped 1, dessen Moment infolge früherer Versuche, welche ich mit ihm angestellt hatte, sehr herunter gegangen war, wurde zweimal von mir mittelst des Stromes einer Siemens'schen Dynamomaschine in einer Spule magnetisirt und dann gekocht. Zwischen den beiden Magnetisirungen lag eine Stunde Zeit, während welcher der Stab ruhig liegen gelassen wurde. Das Moment des Stabes betrug, bevor er in die Glasröhre, durch welche der Wasserdampf strömen musste, gebracht wurde, 4141 [cm, g]; er hatte also einen specifischen Magnetismus von 28,8. In dem Wasserdampfe verblieb der Stab viereinhalb Stunden. Durch das Kochen war das Moment des Stabes auf 3300 gesunken, was einem specifischen Magnetismus von 23,0 entspricht. Zwei Tage später wurde der Magnet in die Inductionsspule gebracht und die oben beschriebene Aufstellung der Apparate vorgenommen. Zuerst wurden mit dem Stabe mehrere Multiplicationssätze vollführt; später gelangte dann die erst erwähnte Methode zur Anwendung.

d. Versuchsreihen.

In den folgenden Tabellen findet sich in der ersten Spalte der an dem Wiedemann'schen Galvanometer beobachtete Scalenausschlag N (mm), woraus das auf den in der Spirale befindlichen Stab wirkende magnetische Feld sich berechnen lässt, welches die zweite Spalte enthält. Die dritte Spalte der fünfreihigen Tabelle enthält die Summe der zehn ersten Bogen, Σn , in Scalentheilen (mm), wie sie die Multiplicationsmethode lieferte. Rechts von diesen stehen die hieraus berechneten magnetischen Inductionsconstanten Δs . Die letzte Spalte gibt endlich, wie auch in der siebenreihigen Tabelle, die Grösse des Momentes an, welches der in der Inductionsspule befindliche Stab, nach den Angaben des Magnetometers, besitzt. Die siebenreihige Tabelle weist in der dritten und vierten Spalte den durch den inducirenden Strom im secundären Stromkreise hervorgerufenen ersten Ausschlag n (mm) auf. Die hieraus berechneten Inductionsconstanten Δs findet man in den folgenden beiden Spalten, und zwar ist die Constante der fünften Spalte aus dem in der dritten

verzeichneten Ausschläge berechnet, welcher beim Schliessen des inducirenden Stromes beobachtet wurde. Ebenso gehören Spalte 6 und 4, welche die entsprechenden Zahlen in Bezug auf den Oeffnungsstrom enthalten, zusammen.

Wo es nicht nöthig war, sämtliche Beobachtungen mitzutheilen, sind entweder nur die Mittel oder die erste Beobachtung und das Mittel aus den folgenden angegeben. Die Ausschläge sind alle auf Bögen reducirt. Die magnetischen Grössen gehören überall dem [cm, g]-System an.

Parallelepiped I	Primärer Strom N	Magnetisches Feld	Secundärer Strom Σn	Δs	Stabmoment
9. März 1885					
Verstärkung .	8,36	0,223	162,1	+0,298	3287
Abschwächung	8,44	0,225	164,0	-0,299	3285
Verstärkung .	15,0	0,399	289,4	+0,296	3285
Abschwächung	14,9	0,397	292,4	-0,300	3286

Parallelepiped I	Prim. Strom N	Magnetisches Feld	Secundärer Strom n		Δs		Stabmoment
			Schluss	Oeffn.	Schluss	Oeffnen	
Verstärkung .	47,3	1,259	26,6	26,4	+0,302	-0,299	3286
Abschwächung	48,3	1,284	28,8	—	-0,321	—	3283
	—	—	27,2	27,1	-0,302	+0,301	3273
Verstärkung .	64,9	1,727	36,7	36,3	+0,308	-0,300	3273
Abschwächung	—	—	37,9	—	-0,313	—	—
	—	—	36,7	36,4	-0,303	+0,301	3269
Folg. Tag:							
Verstärkung .	77,0	2,049	43,7	43,4	+0,303	-0,300	3259
Abschwächung	77,6	2,065	44,4	—	-0,306	—	—
	—	—	44,1	43,8	-0,303	+0,301	3267
Verstärkung .	122,4	3,259	70,7	—	+0,311	—	3274
	126,1	3,356	71,7	71,7	+0,303	-0,303	3280
Abschwächung	130,6	3,476	82,6	—	-0,341	—	—
	—	—	75,2	74,7	-0,307	+0,305	3251
Verstärkung .	210,2	5,596	119,2	123,1	+0,305	-0,309	3251
Abschwächung	219,4	5,839	149,6	—	-0,365	—	3200
	—	—	128,3	127,4	-0,310	+0,309	3194

Wie man aus den obigen Tabellen ersieht, ist die Verstärkungsconstante für ein Feld, welches die Horizontalcomponente der erdmagnetischen Kraft wenig an Grösse übertrifft, merklich gleich der Abschwächungsconstanten. Der Unterschied, welcher beim Felde 0,4 zwischen den beiden Constanten hervortritt, ist so gering, dass wir ihn auf Rechnung der Beobachtungsfehler und auf Schwankungen der Stromintensität setzen können. Die erste bedeutendere Abweichung tritt bei dem Felde 1,3 auf. Während der Werth der Vermehrungsconstanten hier im Mittel 0,302 beträgt, erhalten wir nach Umkehrung der Polarität der Spule beim ersten Stromschluss für die Abschwächungsconstante die Grösse 0,321, einen Werth, welcher nahezu sechs Procent grösser ist, als der grösste der vorher gefundenen. Doch besteht diese Ungleichheit nur für den beim ersten Stromschluss erhaltenen Ausschlag. Bei den folgenden Stromschlüssen und Stromunterbrechungen bekommen wir wieder Inductionsconstanten, welche sämmtlich zwischen 0,300 und 0,303 liegen. Auf das permanente Moment des Stabes hat diese Ungleichheit vor der Hand wenig Einfluss. Wie Spalte 7 zeigt, ist dasselbe, während er sich im Felde 1,3 befand, um etwa ein halbes Procent heruntergegangen (von 3286 auf 3273). Ganz dieselbe Erscheinung lässt sich beim nächst grösseren Felde (1,7) beobachten. Dass dieselbe bei dem Felde 2 weniger stark auftritt, rührt nur davon her, dass ein Versuch mit dem Felde 1,9, welcher durch ein Versehen verdorben und daher nicht mitgetheilt worden ist, kurz vorher gegangen war. Ich stellte mir jetzt ein Feld her, welches etwa siebzehnmal so gross wie die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus (3,3 bis 3,5) war. Bei diesem Felde nun trat die Thatsache, dass die erste der durch den Schliessungsstrom erhaltenen Abschwächungsconstanten grösser ist, als die folgenden, sehr deutlich hervor. Dieser Unterschied bezifferte sich hier auf etwa 11 Proc., und beim Felde 5,9 sogar auf 17 Proc. Ausserdem scheinen die Inductionsconstanten einen etwas grösseren Werth zu haben, als bei den zuerst benutzten kleineren Feldern. Ferner tritt hier, wie aus der letzten Spalte ersichtlich, auch

schon eine merkliche Aenderung des Stabmomentes ein. Dasselbe nahm in einem Felde von 5,5 bis 5,9 um beinahe 2 Proc. ab. Im ganzen hatte sich das Moment des Stabes I durch diese Versuche um etwa 3 Proc. geändert.

Am folgenden Tage fand eine Wiederholung obiger Versuche an demselben Stabe statt, die Folgendes ergab:

Parallelepiped I.

Magnet. Feld	Δs				Stab- moment
	Verstärkung		Abschwächung		
	Schluss	Öffnen	Schluss	Öffnen	
0,89	+0,309		-0,300		3192
	+0,300	-0,299	-0,303	+0,299	
1,53	+0,311		-0,307		3197
	+0,301	-0,300	-0,304	+0,300	
2,06	+0,305		-0,309		3205
	+0,301	-0,301	-0,302	+0,302	
3,52	+0,316		-0,317		3204
	+0,305	-0,302	-0,307	+0,304	
4,63	+0,315		-0,317		3200
	+0,307	-0,303	-0,308	+0,305	

Die Felder 0,9 und 1,5 ausgenommen, zeigt sich wieder, dass die erste der Inductionsconstanten, welche der Schliessungsstrom bei der Abschwächung des Stabmomentes liefert, etwa 2 bis 3 Proc. grösser ist, als die folgenden. Ferner ist aber hier die erste der Vermehrungsconstanten ebenfalls 2 bis 3 Proc. grösser, als die folgenden, sodass schliesslich das Mittel aus sämtlichen Vermehrungsconstanten denselben Werth ergibt, wie das aus sämtlichen Abschwächungsconstanten. Die scheinbaren Schwankungen des magnetischen Momentes stammen wohl nur von Ungenauigkeiten des Versuchs.

Dieselben Erscheinungen, welche wir an dem 144 g schweren Parallelepiped beobachtet haben, zeigen sich auch bei den anderen der von mir untersuchten Magnete. Ich will zunächst die Zahlen mittheilen, welche ich bei den Versuchen mit dem anderen Parallelepiped erhielt. Dieser Stab wurde von mir Anfang August vorigen Jahres neu magnetisirt und zwar zuerst mit Hülfe eines grossen Hufeisenmag-

nets und später, nachdem er zwei Stunden gekocht worden war, in der 21,8 cm langen Spule, welche vom Strome der Dynamomaschine durchflossen wurde. Sodann brachte ich ihn in die Dämpfe des siedenden Wassers und liess ihn vier Stunden darin. Ehe ich die weiter unten mitzutheilenden Versuche mit diesem Stabe ausführte, magnetisirte ich denselben nochmals in der Spule, da sein Moment infolge ähnlicher Versuche um 6 Proc. gesunken war, und kochte ihn alsdann viereinhalb Stunden. Vor dem Kochen fand ich sein Moment gleich 3800; sein specifischer Magnetismus war also gleich 33,5. Nach dem Kochen hatte der Stab das Moment 3167, welches einem specifischen Magnetismus von 27,9 entspricht. Sechs Tage später kam der Stab in die Magnetisirungsspirale und wurde nach den früher mitgetheilten Methoden behandelt.

Die ersten beiden Versuche wurden nach der Multiplicationsmethode, die weiteren durch einmaligen Stromschluss, resp. Öffnen erhalten.

Die Resultate sind:

Parallelepiped II.

Magnet. Feld	Δs				Magnet. Moment
	Verstärkung		Abschwächung		
	Schluss	Oeffnen	Schluss	Oeffnen	
0,22	+0,299	-0,300	—	—	3160
0,47	+0,300	-0,300	—	—	3155
1,28	+0,317	—	-0,324	—	3140
	+0,304	-0,297	-0,304	+0,299	
2,56	am folgend. Tage				3151
	+0,314	—	-0,327	—	
1,24	+0,305	-0,302	-0,307	+0,305	3158
	+0,305	-0,301	-0,303	+0,301	
1,98	+0,305	-0,306	-0,303	+0,303	3152
	am folgend. Tage				
2,36	+0,304	-0,307	-0,303	+0,303	3137
3,67	+0,315	—	-0,338	—	3137
	+0,306	-0,303	-0,308	+0,305	
5,38	+0,319	—	-0,362	—	3091
	+0,307	-0,306	-0,311	+0,310	

Aus den eben mitgetheilten Zahlen ist ersichtlich, dass das für Stab I Gesagte auch für Stab II vollständig gilt. Bei der Wiederholung der Versuche mit schwachen Feldern an Stab II sehen wir, dass, solange der Stab magnetisirenden Kräften ausgesetzt ist, welche nicht grösser sind, als die beim ersten Mal verwendeten, auch die Inductionsconstanten dieselben Erscheinungen zeigen, wie Stab I. Ueberschreiten aber die magnetischen Felder diese Grösse, so hat auch die erste der Abschwächungsconstanten, welche der Schliessungsstrom liefert, einen um 10 bis 12 Proc. grösseren Werth als die folgenden. Die Vermehrungsconstante, welche der Schliessungsstrom ergibt, ist auch hier, wie bei Stab I, bei den grossen magnetischen Feldern etwa 2 bis 3 Proc. grösser, als die folgenden. Das permanente Moment des Stabes hat erst, nachdem der Stab im Felde 5,4 gewesen, eine Abnahme von $1\frac{1}{2}$ Proc. erlitten. Zum Schluss hat Stab II 70 magnetische Einheiten oder etwa $2\frac{1}{3}$ Proc. seines ursprünglichen Momentes verloren.

Die Weber'sche Methode ergab für dieses Parallelepiped die Inductionsconstante:

$$\Delta s = 0,289.$$

Der 109 g schwere, 17,9 cm lange, gleichmässig glasharte Cylinder I wurde von mir im Ganzen fünfmal in der Spule magnetisirt. Nach der dritten Magnetisirung kochte ich ihn $1\frac{1}{2}$ Stunden, nach der vierten 4 und nach der fünften auch 4, das erste Mal in Wasser, die beiden anderen Male in Wasserdampf. Der Stab besass:

nach dreimaliger Magnetisirung innerhalb 24 Stunden:

$$M = 3531; \quad \frac{M}{m} = 32,5;$$

nach dem ersten Kochen: $M = 3124; \quad \frac{M}{m} = 28,6;$

nach der vierten Magnetisirung: $M = 3466; \quad \frac{M}{m} = 31,7;$

nach dem zweiten Kochen: $M = 3164; \quad \frac{M}{m} = 29,0;$

nach der fünften Magnetisirung: $M = 3437; \quad \frac{M}{m} = 31,5;$

nach dem letzten Kochen: $M = 3122; \quad \frac{M}{m} = 28,6.$

Die Versuche wurden zwei Tage nach dem letzten Kochen ausgeführt, die ersten drei nach der Multiplicationsmethode.

Cylinder I.

Magnet. Feld	Δs				Stab- moment
	Verstärkung		Abschwächung		
	Schluss	Oeffnen	Schluss	Oeffnen	
0,23	+0,225	-0,225	—	—	3120
0,60	+0,228	-0,230	—	—	3120
1,09	+0,228	-0,232	—	—	—
2,15	+0,235	-0,233	-0,249	—	—
			-0,235	+0,232	3126
2,63	+0,235	-0,235	-0,241	—	—
			-0,237	+0,236	3120
3,67	+0,234	-0,236	-0,251	—	—
			-0,239	+0,237	3112
	nach zwei Tagen				
0,25	+0,234	-0,233	—	—	—
0,60	+0,233	-0,232	—	—	3114
1,52	+0,236	-0,234	-0,238	+0,242	3115
2,14	+0,237	-0,238	-0,235	+0,235	3114
3,07	+0,238	-0,239	-0,235	+0,237	3114
4,49	+0,240	-0,236	-0,253	—	—
			-0,241	+0,238	3114
5,07	+0,239	-0,237	-0,245	—	—
			-0,239	+0,238	3100

Nach der Weber'schen Methode wurde gefunden:

$$\Delta s = 0,221.$$

Diese Tabellen zeigen im allgemeinen die früheren Erscheinungen. Die Inductionsconstante dieses Cylinders, welche einen viel kleineren Werth besitzt als die der Parallelepipede, weist die erste grössere Abweichung vom Mittel beim Felde 2,1 auf. Diese Abweichung findet sich bei den folgenden grösseren magnetischen Feldern, doch erreicht die Differenz zwischen der ersten Abschwächungsconstanten des Schliessungsstromes und den folgenden nirgends solch einen grossen relativen Werth wie bei den früher besprochenen Stäben. Zu bemerken ist noch, dass bei diesem Stabe der absolute Werth der Inductionsconstanten mit dem Wachsen der magnetischen Felder mehr zunimmt, als es bei den Parallelepipeden der Fall war. So haben die Inductionsconstanten für das Feld 0,23 die Werthe 0,225 und 0,226, für das Feld 2,1 die Werthe 0,235 und 0,232, und für ein

Feld von der Grösse 5,1 liegen sie gar zwischen 0,237 und 0,240.

Wie aus der letzten Spalte ersichtlich, ist das Moment des Cylinders während der Versuche nur um etwa $\frac{2}{3}$ Proc. seines ursprünglichen Werthes heruntergegangen; er hat also viel weniger an permanentem Magnetismus eingebüsst, als die Parallelepipede, nachdem magnetisirende und entmagnetisirende Kräfte von derselben Grösse auf ihn eingewirkt hatten.

Cylinder Nr. 2 endlich (20 cm lang, 280 g schwer), hatte das Moment 7140, also den specifischen Magnetismus 25,5, gab für magnetische Felder von 0,2 bis 0,49 die Inductionsconstante Δs zwischen $\pm 0,248$ und $\pm 0,252$.

Wenn wir die Ergebnisse der über die einzelnen Stäbe mitgetheilten Tabellen kurz zusammenfassen, so können wir Folgendes in Bezug auf gehärtete, stark magnetisirte und lange gekochte Stahlstäbe constatiren:

1) Die Verstärkungs- und die Abschwächungsconstante der untersuchten Stäbe hatten, wie schon Hr. F. Kohlrausch bewiesen hat, für Felder, welche die Stärke der horizontalen Componente der erdmagnetischen Kraft (0,2) besitzen, merklich denselben Werth.

2) Dieser Satz hatte auch noch dann Gültigkeit, wenn das magnetische Feld nicht den Betrag von etwa 1,2 überschreitet.

3) Besass das magnetische Feld eine Stärke, welche noch grösser ist, so übertraf die erste Abschwächungsconstante, welche der Schliessungsstrom liefert, die folgenden auf gleiche Art erhaltenen zuerst um wenige, später um 5 bis 6 Proc. und mehr, wenn das magnetische Feld den Betrag 3 bis 4 erreicht. Man hat also, um auf einen stabilen und, wie es scheint, dann auch für diese grossen Kräfte bei der Verstärkung und der Abschwächung nahe gleichen Werth der Inductionsconstanten zu gelangen, einen Magnetstab erst einigen Verstärkungen und Abschwächungen zu unterwerfen.

4) Bei grösseren magnetischen Feldern liefert auch der

erste Schluss des Stromes, wenn dieser das magnetische Moment des Stabes verstärkt, eine grössere Constante wie die nächstfolgenden; dieselbe erreicht jedoch meistens nicht die Grösse, welche die durch den Schliessungsstrom desselben magnetischen Feldes hervorgebrachte Abschwächungsconstante hat.

5) Magnetisirende Kräfte, selbst wenn sie zehn- bis zwölfmal so gross sind, wie die erdmagnetische Horizontalintensität, brachten noch keine beträchtlichen dauernden Aenderungen des permanenten Stabmomentes hervor. Erst Kräfte, welche die zwanzigfache Stärke der Horizontalintensität besaßen, verursachten unzweifelhafte Aenderungen des Stabmomentes.

Würzburg, Phys. Inst., 1885.

IV. *Neue Versuche über die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur; von A. Winkelmann.*

(Hierzu Taf. I Fig. 5.)

In meiner letzten Arbeit über den obigen Gegenstand¹⁾ versuchte ich die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der einzelnen Gase unabhängig voneinander zu bestimmen, konnte aber infolge der bei den damaligen Apparaten auftretenden und nicht zu vermeidenden Leitung des Glases zu einem sicheren Resultate nicht gelangen. Ich musste mich deshalb, ebenso wie früher²⁾, damit begnügen, unter der Voraussetzung, dass die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff gleich seien, die Bestimmung dieses gemeinschaftlichen Coefficienten auszuführen. Auch die Versuche mit Kohlensäure, deren Temperaturcoefficient für Wärmeleitung fast doppelt so gross als jener von

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 649. 1883.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 497. 1876; 159. p. 177. 1876. Wied. Ann. 1. p. 63. 1877.

Luft, resp. Wasserstoff gefunden wurde, stützten sich auf die Resultate, welche Luft, resp. Wasserstoff geliefert hatten. Es schien mir deshalb wünschenswerth, die gefundenen Werthe nach einer anderen Methode zu controliren. Zu diesem Zwecke bin ich im Wesentlichen einer schon von Hrn. Christiansen¹⁾ vorgeschlagenen und benutzten Methode gefolgt, welche indess so modificirt wurde, dass einerseits stärkere Temperaturdifferenzen sich ergaben, wodurch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler von geringerem Einfluss werden, und dass ferner ausser Luft auch andere Gase der Untersuchung zugänglich wurden.

In der folgenden Arbeit enthält:

§ 1 die Beschreibung des benutzten Apparates;

§ 2 die Berechnung des Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung, wenn die nach aussen abgegebene Wärmemenge als bekannt vorausgesetzt wird;

§ 3 die Berechnung, wenn die letzte Bedingung fortfällt;

§ 4 die Controle, resp. die Vergleichung der benutzten Thermometer mit dem Luftthermometer;

§ 5 die Beobachtungen mit Luft;

§ 6 die Untersuchung der benutzten Kupferplatten bezüglich ihrer vollkommen ebenen Oberfläche;

§ 7 weitere Beobachtungen mit Luft, durch welche die etwaige Unvollkommenheit der Platten aus dem Endresultat eliminirt wird;

§ 8 die Bestimmung der von der Flächeneinheit nach aussen abgegebenen Wärme; es wird constatirt, dass diese verschieden ist je nach der Orientirung der Fläche im Raume;

§ 9 eine Vergleichung der in § 8 gewonnenen Resultate mit den Beobachtungen der Herren H. F. Weber und Christiansen;

§ 10 eine Fortsetzung der Versuche des § 8;

§ 11 die Berechnung des Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von Luft mit Hülfe der früher bestimmten nach aussen abgegebenen Wärmemenge;

1) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 23. 1831.

§ 12 eine Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen des Hrn. Christiansen;

§ 13 und 14 die Beobachtungen mit Kohlensäure;

§ 15 die Bestimmung der von der Flächeneinheit in einer Kohlensäureatmosphäre nach aussen abgegebenen Wärmemenge;

§ 16 die Berechnung der Versuche mit Kohlensäure;

§ 17 die Beobachtungen mit Wasserstoff;

§ 18 die Bestimmung der von der Flächeneinheit in einer Wasserstoffatmosphäre nach aussen abgegebenen Wärmemenge und die Berechnung der Versuche mit Wasserstoff.

Den Schluss der Arbeit bildet eine kurze Zusammenfassung der Resultate.

Beschreibung des Apparates.

1) Ein eiserner Kasten, Fig. 5, dessen Grundfläche ein Quadrat von 65 cm Seitenlänge bildete, und dessen Höhe 20 cm war, diente zur Aufnahme der für den Versuch benutzten Kupferplatten. Die Seitenwände des Kastens waren durch Glasscheiben ersetzt; der Deckel *ABCD* passte mit seinen rechtwinklig umgebogenen Rändern in eine Rinne *EFG*, welche 2 cm breit war und mit Quecksilber gefüllt wurde. Die obere Deckelwand hatte drei Oeffnungen, von denen die mittlere ein Siedegefäss *H* aufnahm, welches einen Durchmesser von 14,375 cm und eine Höhe von 22 cm hatte; das Siedegefäss besass einen möglichst eben geschliffenen Boden und war in den Deckel festgelöthet. Die beiden anderen Deckelöffnungen *M* und *N* enthielten dünne Messingrohre, von denen das eine (*M*) nur eben den Deckel durchsetzte, während das andere (*N*) fast bis auf den Boden des Apparates reichte. Beide Rohre konnten durch Kautschukpfropfen mit Glashahn verschlossen werden und dienten zur Füllung des Apparates mit verschiedenen Gasen. In den Boden des Apparates war eine eben geschliffene Messingplatte von 14,375 cm Durchmesser so eingelöthet, dass sie die Mitte des Apparates einnahm. Die Platte trug nach unten einen cylinderförmigen Ansatz (in der Figur

nicht sichtbar), welcher unterhalb des Bodens des Apparates etwa 4 cm hervorsah.

Zu den Versuchen dienten drei Kupferplatten *a*, *b*, *c* von dem gleichen Durchmesser wie das Siedegefäß und die abgeschliffene Messingplatte. Die mittlere Kupferplatte *b* konnte durch eine vierte von grösserer Dicke ersetzt werden. Jede der Kupferplatten hatte eine seitliche runde Oeffnung von 47 mm Tiefe zur Aufnahme eines Thermometers. Die untere Kupferplatte *a* wurde direct auf die früher erwähnte Messingplatte gesetzt, dann folgten ebenso wie bei der Versuchsanordnung von Christiansen drei dünne Glasstückchen, darauf die mittlere Platte *b*, und endlich wiederum durch drei Glasstückchen getrennt die obere Platte *c*. Die Thermometer der drei Platten, von denen eines nach links, die beiden anderen nach rechts sahen, wurden durch zwei Fernrohre, welche in einem Abstände von etwa 2 m vom Kasten standen, beobachtet. Um die Beleuchtung der Thermometer zu verbessern, waren, wie in der Figur angedeutet ist, unterhalb derselben zwei Spiegel unter schwacher Neigung gelegt; man erzielte so einen hellen Hintergrund für die Thermometer.

Nachdem die drei Kupferplatten mit ihren Thermometern und den trennenden Glasstückchen in den Apparat gelegt waren, wurde der Deckel mit dem festgelötheten Siedegefäß aufgesetzt. Der Boden des Siedegefäßes berührte hierbei die obere Kupferplatte, während die Ränder des Deckels in Quecksilber tauchten und so einen Abschluss des Apparates nach aussen bewirkten. Der Deckel durfte, worauf ich noch später zurückkomme, den Apparat nicht weiter berühren, sondern musste durch die Kupferplatten mittelst des Siedegefäßes *H* getragen werden.

Beim Beginn des Versuches wurde in dem Wasserkessel *P* Dampf erzeugt, der durch eine Leitung und ein Schlangrohr geleitet wurde, welches sich in dem bis zu einem Drittel mit heissem Wasser gefüllten Siedegefäß befand. Hier trat Condensation ein, und nach kurzer Zeit war eine constante Temperatur des Gefäßes erreicht; die entwickelten Dämpfe konnten dann oben aus dem Gefässe *H* entwei-

chen. Die obere Kupferplatte erwärmte sich und übertrug ihre Wärme theilweise auf die beiden anderen Platten. Um die untere Platte auf einer constanten Temperatur zu erhalten, wurde ein kräftiger Strahl einer Wasserleitung gegen die in den Boden des Apparates gelöthete Messingplatte von unten her geführt. Durch den schon oben erwähnten, nach unten gerichteten cylindrischen Fortsatz dieser Platte erreichte man, dass nur die Platte selbst, nicht aber der übrige Theil des Bodens von dem Wasser bespült wurde.

Es bestand anfangs die Absicht, aus dem Apparat theilweise die Luft zu entfernen, um einerseits die Strömungen der Luft zu vermindern und andererseits leichter die Füllung des Apparates mit anderen Gasen zu erreichen. Zu dem Zwecke wurde nach der Zusammensetzung des Apparates die Rinne *EFG* mit Wachs ausgegossen und dann die Röhre *N* mit einer Luftpumpe verbunden. Es zeigte sich aber bald, dass der Apparat keinen Ueberdruck von aussen ertragen konnte, und dass auch die feste Einfügung des Deckels unstatthaft war: die Glasplättchen, welche die Kupferplatten voneinander trennten, hatten nämlich infolge des äusseren Ueberdruckes deutliche, wenn auch nur wenig tiefe Eindrücke in den Kupferplatten erzeugt; ferner wurde bei der Erwärmung des Siedegefässes der Deckel des Apparates verbogen, sodass hierdurch die Sicherheit der Plattenabstände in Frage gestellt wurde. Man musste deshalb auf eine Druckverminderung verzichten und den Deckel schwebend erhalten; der Abschluss nach aussen geschah demgemäss, wie schon erwähnt wurde, durch Einfüllen von Quecksilber in die Rinne *EFG*, welche den umgebogenen Rand des Deckels aufnahm.

Berechnung der Versuche.

2) Wird die obere Kupferplatte durch Wärmezufuhr, die untere durch Wärmeentziehung auf einer constanten Temperatur gehalten, so wird auch die mittlere Platte nach einiger Zeit eine constante Temperatur annehmen. Ist dieser Zustand erreicht, so lässt sich aus den drei Temperaturen der Tem-

peraturcoëfficient der Wärmeleitung der zwischen den Platten vorhandenen Luft in folgender Weise ableiten. Es bezeichne:

- R den Radius der Platten,
 D die Dicke der mittleren Platte,
 $t_{1,2}$ die Temperatur der unteren Fläche der oberen Platte,
 $t_{2,1}$ " " " oberen " " mittleren "
 $t_{2,2}$ " " " unteren " " " "
 $t_{3,1}$ " " " oberen " " unteren "
 t_3 die Temperatur der Umgebung,
 d den Abstand zweier Platten,
 e das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers,
 A das Absorptionsvermögen der benutzten Platten,
 k_0 das Wärmeleitungsvermögen der Luft bei 0° ,
 α den Temperaturcoëfficienten von k_0 ,
 K das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers.

Tritt keine Temperaturänderung der drei Platten mehr ein, so ist:

$$(1) \quad L + S = l + s + W,$$

wo L , resp. l die Wärmemenge bezeichnet, welche die mittlere Platte durch Wärmeleitung des Gases von der oberen Platte erhält, resp. an die untere Platte abgibt;

S , resp. s die Wärmemenge, welche die mittlere Platte durch Strahlung von der oberen Platte erhält, resp. an die untere abgibt;

W die Wärmemenge, welche die cylindrische Oberfläche der mittleren Platte durch Leitung, Strahlung und Convection abgibt.

Es ist hier:

$$L = \frac{R^2 \cdot \pi \cdot k_0}{d} \left\{ 1 + \alpha \cdot \frac{t_{1,2} + t_{2,1}}{2} \right\} (t_{1,2} - t_{2,1}),$$

$$l = \frac{R^2 \cdot \pi \cdot k_0}{d} \left\{ 1 + \alpha \cdot \frac{t_{2,2} + t_{3,1}}{2} \right\} (t_{2,2} - t_{3,1}).$$

Die Einheit der Oberfläche strahlt bei der absoluten Temperatur T_1 nach dem Stefan'schen Strahlungsgesetze die Menge:

$$e \cdot A \cdot T_1^4$$

aus. Steht dieser Fläche eine gleich grosse Fläche von der absoluten Temperatur T_2 gegenüber, welche reflectirt und

ebenfalls das Absorptionsvermögen A hat, so ist die an diese Fläche abgegebene Wärmemenge, unter der Voraussetzung, dass die erste Fläche nur an die zweite Wärme abgibt, gleich¹⁾:

$$\frac{\sigma \cdot A^2}{2A - A^2} (T_1^4 - T_2^4).$$

Es ist daher:

$$S = \frac{R^2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot A^2}{2A - A^2} \{(t_{1,2} + 273)^4 - (t_{2,1} + 273)^4\},$$

$$s = \frac{R^2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot A^2}{2A - A^2} \{(t_{2,2} + 273)^4 - (t_{3,1} + 273)^4\}.$$

Endlich ist:

$$W = 2R \cdot \pi \cdot D \cdot h_{t_2, t_1} \cdot f(t_2, t_1),$$

wenn t_2 die mittlere Temperatur der mittleren Platte darstellt.

Da nicht die Temperaturen der Plattenflächen, sondern die mittleren Temperaturen der Platten selbst beobachtet werden, so ist anzugeben, in welcher Beziehung diese zu einander stehen.

Die Wärmemenge, welche durch die mittlere Platte von der oberen zur unteren Fläche in der Zeiteinheit geleitet wird, ist:

$$w = \frac{R^2 \pi}{D} \cdot K \cdot (t_{2,1} - t_{2,2}).$$

Dieser Ausdruck ist bis auf eine kleine Grösse, welche von h abhängt und hier vernachlässigt werden kann, gleich l , sodass man hat:

$$t_{2,1} - t_{2,2} = \frac{k_0}{K} \cdot \frac{D}{d} \left(1 + \alpha \frac{t_{2,2} + t_{3,1}}{2} \right) (t_{2,2} - t_{3,1}).$$

Setzt man in runder Zahl (bezogen auf Gramm und Secunde) $k_0 = 0,00005$; $K = 0,8$ und berücksichtigt man den Factor:

$$\left(1 + \alpha \frac{t_{2,2} + t_{3,1}}{2} \right)$$

nicht, so erhält man:

$$t_{2,1} - t_{2,2} = 0,00006 \cdot \frac{D}{d} (t_{2,2} - t_{3,1}).$$

Da D/d in den Versuchen den Werth von 48 nicht überschreitet, so sieht man, dass die Differenz ($t_{2,1} - t_{2,2}$)

1) Vgl. Christiansen, Wied. Ann. 19. p. 271. 1883.

nur gering ist. Bezeichnet man die mittlere Temperatur der drei Platten mit t_1, t_2, t_3 , so hat man:

$$t_{1,2} = t_1 - \varepsilon_1; \quad t_{2,1} = t_2 + \varepsilon_2; \quad t_{2,2} = t_2 - \varepsilon_2; \quad t_{3,1} = t_3 + \varepsilon_3.$$

Durch Einführung der vorstehenden Werthe in die Gleichung (1) erhält man:

$$(1_a) \left\{ \begin{aligned} & \frac{R^2 \pi \cdot k_0}{d} \left\{ 1 + \frac{\alpha (t_1 - \varepsilon_1 + t_2 + \varepsilon_2)}{2} \right\} (t_1 - \varepsilon_1 - t_2 - \varepsilon_2) - \\ & - \frac{R^2 \pi \cdot k_0}{d} \left\{ 1 + \alpha \frac{(t_2 - \varepsilon_2 + t_3 + \varepsilon_3)}{2} \right\} (t_2 - \varepsilon_2 - t_3 - \varepsilon_3) + \\ & + \frac{R^2 \pi \cdot e \cdot A^2}{2A - A^2} \left\{ [(t_1 - \varepsilon_1 + 273)^4 - (t_2 + \varepsilon_2 + 273)^4] \right. \\ & \quad \left. - [(t_2 - \varepsilon_2 + 273)^4 - (t_3 + \varepsilon_3 + 273)^4] \right\} \\ & = 2R \cdot \pi \cdot D \cdot h_{t_1, t_2} \cdot f(t_2, t_4). \end{aligned} \right.$$

Setzt man in dieser Gleichung $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$, berücksichtigt man ferner die Glieder nicht, welche von der Strahlung herrühren, so erhält man die Gleichung, welche Hr. Christiansen seiner Berechnung zu Grunde gelegt hat.¹⁾ Die letztere liefert wegen des geringen Einflusses der obigen Glieder besonders bei den von Hrn. Christiansen benutzten kleineren Temperaturdifferenzen sehr nahe die richtigen Werthe.

Bei den im Folgenden mitzutheilenden Versuchen hatte die obere und untere Kupferplatte immer die gleiche Dicke, sodass $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = \varepsilon$ gesetzt werden kann. Man erhält dann für die Bestimmung von α :

$$(2) \left\{ \begin{aligned} & \alpha \left\{ \frac{t_1^2 - 2t_2^2 + t_3^2}{2} - \varepsilon (t_1 - t_3) \right\} = (t_2 - t_3) - (t_1 - t_2) + \\ & + \frac{e \cdot A \cdot d}{(2 - A) \cdot k_0} \left\{ [(t_2 + 273 - \varepsilon)^4 - (t_3 + 273 + \varepsilon)^4] - \right. \\ & \quad \left. [(t_1 + 273 - \varepsilon)^4 - (t_2 + 273 + \varepsilon)^4] \right\} \\ & + \frac{2 \cdot D \cdot d}{R \cdot k_0} \cdot h_{t_1, t_2} \cdot f(t_2, t_4). \end{aligned} \right.$$

Für die Genauigkeit der Versuche ist es von grossem Werthe, dass bei der Wärmeabgabe von der einen Platte zur anderen die Strahlung nur in geringem Maasse gegenüber der Leitung betheiligt ist. Es rührt dies davon her,

1) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 26. 1881.

dass der Abstand der Platten sehr klein gewählt wurde, und dass das Emissionsvermögen der Metalloberfläche nur gering ist. Berechnet man das Verhältniss S/L für den grössten Werth von d , welcher in den Versuchen vorkommt, also für den ungünstigsten Fall, so findet man folgendes Resultat.

Nach den Beobachtungen des Hrn. Christiansen liegt für Silber der Werth von A zwischen 0,051 und 0,069; der Mittelwerth 0,06 wird ebenfalls für polirtes Kupfer nahezu gelten. Ferner wurde für e , gleichfalls nach Christiansen, $1,21 \cdot 10^{-12}$ gesetzt, bezogen auf 1 cm und 1 Secunde. Nimmt man nun in runden Zahlen:

$k_0 = 0,00005$; $d = 0,1$ cm; $T_1 = 90 + 273$; $T_2 = 50 + 273$,
so wird bei Vernachlässigung von α :

$$\frac{S}{L} = 0,012.$$

Die durch Strahlung von einer zur anderen Platte übergehende Wärme beträgt also im ungünstigsten Falle bei Anwendung der Luft nur 1,2 Proc. der durch Leitung fortgeführten Wärme. Trotzdem ist das von der Strahlung abhängige Glied in der Gleichung (2) nicht zu vernachlässigen, weil hierdurch der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung bis zu 5 Proc. modificirt würde.

3) Die Beobachtungen für h sind nach den verschiedenen Beobachtern wenig übereinstimmend. Hr. H. F. Weber¹⁾ findet für das äussere Wärmeleitungsvermögen für Kupfer (in Luft) 0,00570, bezogen auf Gramm, Centimeter, Minute und 1° C. Bezieht man diese Grösse auf 1 Secunde als Einheit, so erhält man für die Wärmemenge, welche bei der Temperaturdifferenz t abgegeben wird:

$$w_1 = 0,000\ 095 \cdot t.$$

Die Gleichung gilt bis etwa $t = 20^\circ$.

Hr. Christiansen macht zwei Angaben, von denen die erste aus der Beziehung:

$$\frac{h}{k} = 1,43$$

abzuleiten ist, wo h das Wärmeleitungsvermögen der Luft

1) H. F. Weber, Wied. Ann. 10. p. 129. 1850.

bezeichnet. Daraus ergibt sich für die Wärmeabgabe, welche der Temperaturdifferenz proportional gesetzt wird¹⁾:

$$w_2 = 0,000\ 069\ t.$$

Nach der zweiten Angabe des Hrn. Christiansen²⁾ ist die abgegebene Wärmemenge:

$$w_3 = 0,000\ 067\ 5 \cdot t^{1,2}.$$

Die drei Grössen w_1 , w_2 , w_3 beziehen sich auf die Einheiten: Gramm, Centimeter, Secunde, 1° C. Berechnet man die Grössen für die Temperaturdifferenzen 10 und 20°, so findet man:

t	w_1	w_2	w_3
10°	0,00095	0,00069	0,00107
20°	0,00190	0,00138	0,00246.

Ich werde später auf die Unterschiede dieser Zahlen zurückkommen.³⁾ Bei der geringen Uebereinstimmung schien es mir vortheilhaft, die Berechnung des Temperaturcoefficienten unabhängig von h zu gestalten. Es ist dies möglich durch eine Combination zweier Versuchsreihen, in denen die Grössen D oder d variiren, andererseits t_2 und t_1 nur wenig voneinander abweichen.

Setzt man zur Abkürzung:

$$t_1^2 - 2t_2^2 + t_3^2 - \epsilon(t_1 - t_3) = F_1,$$

$$(t_2 - t_3) - (t_1 - t_2) = A_1,$$

$$\frac{e \cdot A \cdot d}{(2 - A) \cdot k_0} \left\{ [(t_2 + 273 - \epsilon_2)^4 - (t_3 + 273 + \epsilon)^4] - [(t_1 + 273 - \epsilon)^4 - (t_2 + 273 + \epsilon_2)^4] \right\} = \Phi_1,$$

$$\frac{2}{R \cdot k_0} \cdot (t_2 - t_1) = f_1,$$

so wird die Gleichung (2):

$$\alpha \cdot F_1 - A_1 - \Phi_1 = D_1 \cdot d_1 \cdot h_1 \cdot f_1.$$

Bei einem zweiten Versuch erhält man eine entsprechende Gleichung mit dem Index 2. Durch Combination beider Gleichungen ergibt sich:

1) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 29. 1881.

2) Christiansen, Wied. Ann. 19. p. 282. 1883.

3) Es ist noch zu bemerken, dass in w_3 die Strahlung nicht enthalten ist; mit Berücksichtigung derselben würde der Werth noch etwas grösser.

$$(3) \quad \alpha = \frac{(\Delta_1 - B \cdot \Delta_2) + (\Phi_1 - B \cdot \Phi_2)}{F_1 - B \cdot F_2},$$

$$\text{wo:} \quad B = \frac{D_1 \cdot d_1 \cdot h_1 \cdot f_1}{D_2 \cdot d_2 \cdot h_2 \cdot f_2}.$$

Sind die Temperaturen t_2 und t_4 in beiden Versuchen nur wenig verschieden, so darf $h_1 = h_2$ gesetzt werden, und es wird dann:

$$(3_a) \quad B = \frac{D_1 \cdot d_1 \cdot f_1}{D_2 \cdot d_2 \cdot f_2}.$$

4) Aus den Formeln (2) und (3) geht hervor, dass die Temperaturdifferenzen der Platten mit grösster Sorgfalt zu bestimmen sind. Es dienten hierzu drei Thermometer, welche in 0,2 getheilt waren, und bei denen 1° die Länge von 5 mm besass.¹⁾ Die Gefässe der Thermometer waren cylinderförmig und 21 bis 23 mm lang. Dieselben wurden mit feinem Silberdraht umwickelt, um möglichst satt in den Löchern der Kupferplatten, welche 47 mm tief waren, zu passen. Die Theilung der Thermometer reichte von -2 bis 36°, resp. 34 bis 70°, resp. 67 bis 100°.

Bei dem Thermometer der unteren Platte wurde mehrfach der Nullpunkt bestimmt und dasselbe mit einem Normalthermometer verglichen.

Den grössten Einfluss auf das Resultat hat die Temperatur der mittleren Platte, welche bei allen Versuchen nahe 50° hatte. Es wurde für diese Temperatur eine Vergleichung mit dem Jolly'schen Luftthermometer vorgenommen, dessen im Folgenden angegebene Dimensionen ebenso wie der Ausdehnungscoefficient des Glases von dem Verfertiger, Hrn. Berberich in München, ermittelt sind.

Volumen V des cylindrischen Gefässes 97,951 ccm

„ v der Röhre bis zur Spitze 0,489 „

Ausdehnungscoefficient des Glases $\log \gamma = 0,44644 - 5$.

Die Füllung des Gefässes mit trockener Luft wurde in der von Jolly beschriebenen Art²⁾ mit Hülfe einer Quecksilberluftpumpe vorgenommen. Die Druckbestimmungen wurden mittelst eines Breithaupt'schen Kathetometers ausgeführt.

1) Die Thermometer waren von Hrn. F. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn, angefertigt.

2) Jolly, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 85. 1874.

nachdem das Gefäss des Luftthermometers von dem Jolly'schen Stativ getrennt war.

Die Versuche in Schnee und in siedenden Dämpfen lieferten folgende Resultate:

Druck der Luft bei $0^{\circ} = 776,60$ mm. Temp. des Capillarrohres $10,6^{\circ}$,
 " " " " $99,57^{\circ} = 1052,92$ " " " " " $13,6^{\circ}$.

Ein zweiter Versuch bei 0° ergab für den Druck $776,50$. Nimmt man das Mittel $776,55$, und berechnet man nach der bekannten Formel den Ausdehnungscoefficienten der Luft, so erhält man: $\alpha = 0,003\ 671\ 5$.

Dieser Werth ist etwas grösser als der Mittelwerth Jolly's $0,003\ 669\ 6$, liegt aber noch innerhalb der von Jolly beobachteten Grenzwerte.

Die Vergleichung in der Nähe von 50° wurde in einem grossen Wasserbade, dessen Inhalt durch einen Rührer lebhaft bewegt wurde, mit Hülfe eines in $0,1^{\circ}$ getheilten Geissler'schen Normalthermometers vorgenommen. War das Thermometer einige Zeit constant, so wurde der das Quecksilber absperrende Hahn des Luftthermometers geschlossen; man konnte dann, da keine Aenderung der Quecksilberkuppe eintrat, den zu der betreffenden Temperatur zugehörigen Druck des Luftthermometers durch mehrfach controlirte Ablesungen sehr genau bestimmen. Durch dieses Verfahren schützt man sich vor etwaigen Druckänderungen während der Ablesungen, welche auch immer zur Folge haben, dass das Quecksilber die Spitze im Luftthermometer nicht mehr genau berührt, wodurch das Volumen der abgesperrten Luft eine Aenderung erfährt. Folgende Bestimmungen zeigen, dass sich in der angegebenen Art eine gute Uebereinstimmung der Beobachtungen erzielen lässt.

Temperatur des		
Normalthermometers	Luftthermometers	Differenz
51,15	50,94	0,21
50,70	50,57	0,13
50,60	50,45	0,15
50,62	50,48	0,14
50,30	50,15	0,15
50,83	50,22	0,11
50,50	50,33	0,17
Mittel		0,15

Mit dem Normalthermometer wurde alsdann das Thermometer der mittleren Platte häufig verglichen, wobei letzteres ebenso tief in das Wasser eingetaucht war, wie es während der Versuche in der Kupferplatte sass.

Das Thermometer der oberen Platte, dessen Temperatur zwischen 87 und 94° lag, bot für eine genaue Messung insofern Schwierigkeit, als dasselbe nothwendig einen länger herausragenden Faden besass. Die Bohrung in der Kupferplatte hatte, ebenso wie bei den übrigen Platten, eine Tiefe von 47 mm. Wenn der Faden gerade die Platte verliess, hatte das Thermometer eine Temperatur von 44°, wie durch einen besonderen Versuch in einem Wasserbade festgestellt wurde. Man hat also anzunehmen, dass das Thermometer bei den Versuchen bis 44° eingetaucht war. Zunächst wurde zur Controle des Ganges des Thermometers dasselbe ganz in siedende Dämpfe eingetaucht; hierbei zeigte es 0,16° zu hoch. Darauf wurde eine Vergleichung mit dem Luftthermometer in der Nähe von 79° vorgenommen; als Mittel aus neun Versuchen ergab sich, dass das Thermometer bei 79°, wiederum ganz eingetaucht, um 0,34° zu hoch zeigte. Nach diesen Resultaten wurde folgende Tabelle entworfen.

Temperaturgrade	Das Thermometer zeigt ganz eingetaucht	Taucht das Thermometer blos bis zu 44° ein, so erniedrigt sich die Temp. um	Das Thermometer bis 44° eingetaucht zeigt daher
99°	0,16 zu hoch	0,493	0,333 zu niedrig
97	0,178 „ „		
95	0,196 „ „		
94	0,205 „ „	0,403	0,198 „ „
93	0,214 „ „	0,386	0,172 „ „
92	0,223 „ „	0,370	0,147 „ „
91	0,232 „ „	0,353	0,121 „ „
90	0,241 „ „	0,337	0,096 „ „
89	0,250 „ „	0,321	0,071 „ „
88	0,259 „ „	0,305	0,046 „ „
87	0,268 „ „	0,290	0,022 „ „
79	0,340 „ „	0,181	0,159 „ hoch

Um den Einfluss zu erhalten, den der herausragende Faden ausübt, wurde die Temperatur des Thermometers in siedenden Dämpfen bestimmt, wenn ersteres soweit eintauchte,

wie es in der Platte benutzt wurde, nach der obigen Angabe bis 44° . In diesem Falle zeigte das Thermometer $0,49$ niedriger, als wenn es ganz eingetaucht war. Aus diesem Resultate wurde die Erniedrigung für jeden Grad innerhalb des Intervalls von 94 bis 87° nach den Angaben des Hrn. F. Kohlrausch¹⁾ berechnet; die erhaltenen Resultate sind in der dritten Reihe der obigen Tabelle mitgetheilt. Aus der Differenz der zweiten und dritten Reihe ergibt sich dann endlich die ganze Correctur, welche an den Ablesungen bei den verschiedenen Temperaturen anzubringen ist; dieselbe ist in der vierten Reihe enthalten.

Nachdem die Thermometer 18 Tage zu den Versuchen benutzt waren, zeigten sie gegenüber den ersten Bestimmungen starke Verschiebungen; infolge dessen konnten diese Versuche nicht zu den Berechnungen benutzt werden. Es wurden dann nach Verlauf von zwei Monaten die Versuche wieder aufgenommen; die Vergleichung der Thermometer zeigte jetzt, dass in der Folge nur mehr kleine Verschiebungen eintraten, die weniger als $0,1^{\circ}$ betragen und theilweise auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind. Die oben angegebenen Vergleichungen mit dem Luftthermometer wurden erst ausgeführt, nachdem die zuerst beobachtete starke Veränderung der Thermometer vorüber war, sodass die Resultate als zuverlässig anzusehen sind.

Luft.

5) Die zu den Versuchen verwendeten Kupferplatten hatten folgende Dimensionen:

Durchmesser der Platten . .	14,375 cm,
Dicke der mittleren Platte I	0,922 „
„ „ „ „ II	2,269 „

Es wurden zwei Abstände der Platten benutzt. Die Dicke der Glasplättchen, welche den Abstand bildeten, wurde durch einen Comparator, dessen Mikroskop einen verschiebbaren Faden besass, gemessen. Der Werth eines Theilstriches auf der Trommelschraube wurde durch mehrfache Messungen mit einer Glastheilung, wie sie bei Mikroskopen

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 5. Aufl. p. 68. 1884.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIX.

üblich ist, verglichen; derselbe entsprach 0,0013 mm. Die Grösse der Glasplättchen betrug 1 bis 2 qmm.

Im Folgenden ist zuerst eine vollständige Beobachtung mitgetheilt; die Temperaturen sind bereits corrigirt.

Luft. Platte I. Abstand 0,0474 cm.

Zeit	Temperatur der			$\Delta = (t_1 - t_3) - (t_2 - t_4)$	Temp. der Umgebung t_4
	oberen Platte t_1	mittleren Platte t_2	unteren Platte t_3		
2h 25m	90,63	51,68	10,60	2,13	17,7
27	63	68	60	13	
29	63	68	62	11	
31	67	70	64	09	
33	67	72	66	11	
35	67	72	66	11	
37	65	72	64	15	
39	65	72	64	15	
41	65	72	64	15	
43	67	74	64	17	18,7
Mittel	90,65	51,71	10,64	2,13	18,2

Die Constanz der Werthe von Δ hängt wesentlich von der Constanz der Temperatur des Wasserleitungswassers und der Constanz der Intensität des Wasserstrahles ab. In dem obigen Beispiel steigt die Temperatur t_3 um $0,04^\circ$ innerhalb 20 Minuten. Die Temperatur der Umgebung, welche durch drei Thermometer, die in der Nähe der äusseren Begrenzung im Kasten aufgestellt waren, gemessen wurde, steigt in derselben Zeit von $17,7$ auf $18,7^\circ$; bei vielen Versuchen war die Aenderung geringer.

Die folgenden Tabellen enthalten die Mittelwerthe der Versuche mit Luft.

Tabelle I.

Platte I. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ
1	90,65	51,71	10,64	18,2	2,13
2	90,27	52,11	11,95	18,7	2,00
3	90,03	52,01	11,98	18,7	2,01
4	89,29	50,24	9,31	17,9	1,88
5	87,55	50,24	11,00	17,7	1,93
6	91,23	51,90	10,35	17,1	2,22
Mittel	89,84	51,37	10,87	18,05	2,03

Tabelle I_a.

Platte I. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ
7	93,52	51,50	8,67	17,3	0,81
8	94,65	51,99	8,60	18,5	0,73
9	93,69	51,06	7,81	16,6	0,62
Mittel	93,95	51,52	8,36	17,47	0,73

Tabelle II.

Platte II. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
10	90,37	52,37	14,12	21,4	0,25
11	90,30	51,39	12,04	19,9	0,44
Mittel	90,33	51,88	13,08	20,65	0,35

Tabelle II_a.

Platte II. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
12	94,37	50,70	9,65	16,6	-2,62
13	94,78	50,78	9,60	16,6	-2,82
14	94,81	50,81	8,88	18,5	-2,08
15	94,40	50,57	8,60	19,6	-1,86
Mittel	94,59	50,71	9,18	17,82	-2,35

Die vorstehenden Versuche lassen sich nach Gleichung (3) in sechsfacher Weise combiniren; da aber α , wie die Gleichung (3) zeigt, durch Differenzwerthe berechnet wird, so können jene Combinationen, bei denen die Differenzwerthe sehr klein werden, keine genauen Resultate liefern. Es hängt dies wesentlich von der Grösse:

$$B = \frac{D_1 \cdot d_1 \cdot h_1 \cdot f_1}{D_2 \cdot d_2 \cdot h_2 \cdot f_2}$$

ab, deren Werth nicht zu nahe gleich 1 werden darf; deshalb ist die Combination der Tabellen I_a und II nicht zu verwerthen.

Anstatt jeden einzelnen Versuch in einer Tabelle mit den einzelnen Versuchen einer anderen Tabelle zu combiniren, ist es zweckmässiger, alle Versuche einer Tabelle in ein Resultat zusammenzufassen und dann die so gewonnenen Resultate der verschiedenen Tabellen zu combiniren. Diese Combination lässt sich in folgender Weise ausführen.

Angenommen, es seien bei gleichem Plattenabstande und bei gleicher Plattendicke folgende Beobachtungsergebnisse für die Temperaturen erhalten:

$$\begin{aligned} \text{Für den Versuch } 1: & a_1, b_1, c_1, d_1 \\ & 2: a_2, b_2, c_2, d_2 \\ & \vdots \\ & n: a_n, b_n, c_n, d_n. \end{aligned}$$

so hat man für den Versuch 1 nach der Gleichung (2):

$$(4) \left\{ \alpha \left\{ \frac{a_1^2 - b_1^2}{2} - \frac{b_1^2 - c_1^2}{2} - \varepsilon(a_1 - c_1) \right\} = \left\{ (b_1 - c_1) - (a_1 - b_1) \right\} + \Phi_1 \right. \\ \left. + \frac{2 \cdot D \cdot d}{R \cdot k_0} h(b_1 - d_1) \right.$$

und ebenso für die folgenden Versuche durch Einsetzung der entsprechenden Indices. Setzt man:

$$(5) \quad \begin{cases} a_1 + a_2 + \dots + a_n = n \cdot \tau_1 \\ b_1 + b_2 + \dots + b_n = n \cdot \tau_2 \\ c_1 + c_2 + \dots + c_n = n \cdot \tau_3 \\ d_1 + d_2 + \dots + d_n = n \cdot \tau_4 \end{cases}$$

und ferner:

$$(6) \quad \begin{cases} a_1 - \tau_1 = p_1 & b_1 - \tau_2 = q_1 & c_1 - \tau_3 = r_1 & d_1 - \tau_4 = s_1 \\ a_2 - \tau_1 = p_2 & b_2 - \tau_2 = q_2 & c_2 - \tau_3 = r_2 & d_2 - \tau_4 = s_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_n - \tau_1 = p_n & b_n - \tau_2 = q_n & c_n - \tau_3 = r_n & d_n - \tau_4 = s_n \end{cases}$$

und führt man die Werthe, welche sich für a_1 , b_1 , c_1 und d_1 aus (6) ergeben, in (4) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} & \alpha \left\{ \frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{2} - \frac{\tau_2^2 - \tau_3^2}{2} + \frac{p_1^2 - q_1^2}{2} - \frac{q_1^2 - r_1^2}{2} - (\tau_1 p_1 - \tau_2 q_1) + \right. \\ & \quad \left. + (\tau_2 q_1 - \tau_3 r_1) - \varepsilon \left\{ (\tau_1 - \tau_3) + (p_1 - r_1) \right\} \right\} \\ & = \left\{ (\tau_2 - \tau_3) - (\tau_1 - \tau_2) \right\} + \left\{ (q_1 - r_1) - (p_1 - q_1) \right\} \\ & \quad + \Phi_1 + \frac{2 \cdot D \cdot d}{R \cdot k_0} \cdot h \cdot \left\{ (\tau_2 - \tau_4) + (q_1 - s_1) \right\}. \end{aligned}$$

Bildet man die entsprechenden Gleichungen für die übrigen Versuche und addirt alle Gleichungen, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \alpha \left\{ n \left(\frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{2} - \frac{\tau_2^2 - \tau_3^2}{2} \right) + \left(\frac{p_1^2 - q_1^2}{2} - \frac{q_1^2 - r_1^2}{2} \right) + \left(\frac{p_2^2 - q_2^2}{2} - \frac{q_2^2 - r_2^2}{2} \right) \right. \\ & \quad \left. + \dots + \left(\frac{p_n^2 - q_n^2}{2} - \frac{q_n^2 - r_n^2}{2} \right) - \left((\tau_1 p_1 - \tau_2 q_1) - (\tau_2 q_1 - \tau_3 r_1) \right) - \right. \\ & \quad \left((\tau_1 p_2 - \tau_2 q_2) - (\tau_2 q_2 - \tau_3 r_2) \right) - \dots - \left((\tau_1 p_n - \tau_2 q_n) - (\tau_2 q_n - \tau_3 r_n) \right) \\ & \quad \left. - \varepsilon \left(n (\tau_1 - \tau_3) + (p_1 - r_1) + (p_2 - r_2) + \dots + (p_n - r_n) \right) \right\} = \\ & n \left\{ (\tau_2 - \tau_3) - (\tau_1 - \tau_2) \right\} + \left\{ (q_1 - r_1) - (p_1 - q_1) \right\} + \left\{ (q_2 - r_2) - (p_2 - q_2) \right\} \\ & \quad + \dots + \left\{ (q_n - r_n) - (p_n - q_n) \right\} + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n + \\ & \quad + \frac{2 \cdot D \cdot d}{R \cdot k_0} \cdot h \left\{ n \cdot (\tau_2 - \tau_4) + (q_1 - s_1) + (q_2 - s_2) + \dots + (q_n - s_n) \right\}. \end{aligned}$$

Da aus (5) und (6) folgt:

$$\begin{aligned} p_1 + p_2 + \dots + p_n &= 0 \\ q_1 + q_2 + \dots + q_n &= 0 \\ r_1 + r_2 + \dots + r_n &= 0 \\ s_1 + s_2 + \dots + s_n &= 0, \end{aligned}$$

so reducirt sich die letzte Gleichung auf die folgende:

$$(7) \left\{ \alpha \left[\frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{2} - \frac{\tau_3^2 - \tau_4^2}{2} + \left\{ (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) - 2(q_1^2 + q_2^2 + \dots + q_n^2) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2) \right\} \frac{1}{2 \cdot n} - \varepsilon (\tau_1 - \tau_2) \right] = \right. \\ \left. (\tau_2 - \tau_3) - (\tau_1 - \tau_2) + \frac{\Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n}{n} + \frac{2 \cdot D \cdot d}{R \cdot k_0} h (\tau_2 - \tau_4). \right.$$

Da in Φ die vierten Potenzen der Temperatur eingehen, so lässt sich $(\Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n)$ nicht wesentlich einfacher gestalten. Indessen sind die Werthe von Φ so klein, dass es genügt, durch Einführung des Mittelwerthes zu setzen:

$$\begin{aligned} & (\Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n) \frac{1}{n} \\ &= \frac{e \cdot A \cdot d}{(2 - A) \cdot k_0} \left\{ ((\tau_2 + 273 - \varepsilon_2)^4 - (\tau_3 + 273 + \varepsilon)^4) - \right. \\ & \left. - ((\tau_1 + 273 - \varepsilon)^4 - (\tau_2 + 273 + \varepsilon_2)^4) \right\} = P_1. \end{aligned}$$

Hierdurch erhält die Gleichung (7), wenn man den Factor von α mit G_1 bezeichnet und im übrigen die Abkürzungen, welche schon früher (§ 3) für den einzelnen Versuch angegeben sind, jetzt für die Mittelwerthe einführt, folgende Gestalt:

$$\alpha \cdot G_1 = A_1 + P_1 + D_1 \cdot d_1 \cdot h_1 \cdot f_1.$$

Durch Combination mit einer zweiten Versuchsreihe, zu welcher ein anderer Plattenabstand, resp. eine andere Plattendicke gehört, ergibt sich endlich:

$$(8) \quad \alpha = \frac{(A_1 - B \cdot A_2) + (P_1 - B \cdot P_2)}{G_1 - B \cdot G_2},$$

die gleiche Bedeutung hat, wie früher. (Gleichung 3₁).
 (8) sind die Versuche der oben zu berechnen. Es ist noch zu und dritte Glied des Coëfficienten

α in der Gleichung (7) nur einen geringen Einfluss auf das Endresultat ausübt.

Die Combinationen der Versuche liefern nach Gleichung (8) folgende Werthe:

Berechnet aus Tabelle wird der Temperaturcoëfficient

I und I _a	α 0,00267
I " II	226
I " II _a	226
I _a " II _a	168
II " II _a	227
Mittelwerth	0,00223

Die Combination I_a und II wurde nicht berechnet, weil für diese der Werth von B nur wenig von der Einheit sich unterscheidet, und infolge dessen die Berechnung nach der Gleichung (8) eine zu grosse Unsicherheit einschliesst.

Der Mittelwerth der obigen Berechnung des Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung 0,00223 zeigt gegenüber den Einzelwerthen zweimal eine grössere Abweichung. Diese ist so gross, dass sie nicht allein in mangelhaften Temperaturbestimmungen gesucht werden kann. Aus der Gleichung (1_a) geht hervor, dass eine Verschiedenheit der beiden Plattenabstände in demselben Versuch einen sehr bedeutenden Einfluss auf das Endresultat ausübt. Um diesem zu begegnen, wurden die Glasplättchen, welche den Plattenabstand bedingen, gegeneinander vertauscht, sodass die Plättchen, welche bei einem Versuche oben lagen, nach unten kamen und umgekehrt. In dieser Weise sind die Versuche Nr. 4, 5, 6 angestellt, bei denen die Glasplättchen gegenüber Nr. 1, 2, 3 vertauscht waren; ebenso Nr. 14 und 15 gegenüber 12 und 13. Es zeigte sich, dass die Umwechslung der Glasplättchen keinen wesentlichen Einfluss ausübte.

6) Dagegen war noch nicht untersucht, ob die Plattenflächen vollständig eben waren. Um hierüber einen Anhalt zu gewinnen, wurde die mittlere Kupferplatte umgelegt, sodass die Seite, welche früher nach oben lag, jetzt nach unten kam. Die Resultate, welche in dieser Weise, nachdem alle Platten mit sehr verdünnter Schwefelsäure gereinigt waren, erhalten wurden, sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Tabelle III.

Platte I. Abstand 0,0474.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
16	90,82	51,29	10,20	16,6	1,56
17	90,41	50,88	9,51	16,9	1,84
18	90,71	50,84	9,40	13,4	1,57
Mittel	90,65	51,00	9,70	15,63	1,65

Tabelle III_a.

Platte I. Abstand 0,1026.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
19	94,08	51,22	7,99	16,4	0,37
21	94,77	51,58	7,94	16,9	0,45
Mittel	94,43	51,40	7,96	16,65	0,41

Tabelle IV.

Platte II. Abstand 0,0474.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
21	89,89	50,43	10,49	18,9	0,48
22	90,04	50,17	9,82	17,7	0,47
Mittel	89,96	50,30	10,16	18,3	0,48

Eine Vergleichung der obigen Werthe mit den früheren Tabellen ergibt, dass die dünne mittlere Platte (I) jetzt entschieden kleinere Werthe geliefert hat, als in der vorigen Lage; bei der dicken Platte (II) ist dies dagegen nicht zu constatiren. Eine Erklärung der Differenzen erhält man durch die Annahme einer Wölbung der mittleren Platte, durch welche der Abstand der Platten modificirt erscheint.

Die beiden Reihen der Versuche lassen unter folgender Voraussetzung richtige Endresultate erzielen. Angenommen, es sei bei der ersten Versuchsreihe der mittlere Abstand der oberen und mittleren Platte gleich $(d - \delta)$, der mittlere Abstand der mittleren und unteren Platte gleich $(d + \delta)$. Wird jetzt vorausgesetzt, dass durch das Umlegen der mittleren Platte, entsprechend der zweiten Versuchsreihe, auch der Plattenabstand vertauscht wird, so erhält man ein System von Gleichungen, welche folgende Gestalt haben:

$$(9) \begin{cases} \frac{R^2 \pi \cdot k_0}{(d - \delta)} \left(1 + \alpha \frac{(t_1 + t_2)}{2}\right) (t_1 - t_2) - \frac{R^2 \pi \cdot k_0}{(d + \delta)} \left(1 + \alpha \frac{(t_2 + t_3)}{2}\right) (t_2 - t_3) = M, \\ \frac{R^2 \pi \cdot k_0}{(d + \delta)} \left(1 + \alpha \frac{(t_1 + t_2)}{2}\right) (\tau_1 - \tau_2) - \frac{R^2 \pi \cdot k_0}{(d - \delta)} \left(1 + \alpha \frac{(t_2 + t_3)}{2}\right) (\tau_2 - \tau_3) = N. \end{cases}$$

wobei M , resp. N die weiteren Grössen der Gleichung (1_a) darstellen, welche von d unabhängig sind.

Aus Gleichung (9) erhält man:

$$(10) \left\{ \alpha = \frac{\frac{(M+N)d}{R^2 \pi \cdot k_0} + ((t_2 - t_3) - (t_1 - t_2)) + ((r_2 - r_3) - (r_1 - r_2))}{\frac{(t_1^2 - t_2^2) - (t_2^2 - t_3^2)}{2} + \frac{(r_1^2 - r_2^2) - (r_2^2 - r_3^2)}{2}} \right.$$

wenn man vernachlässigt:

- 1) $\frac{\delta^2}{d}$ gegen d ;
- 2) $\frac{\delta}{d} \{(t_1 - t_3) - (r_1 - r_3)\}$ gegen den Zähler in Gl. (10);
- 3) $\frac{\delta}{d} \left(\frac{t_1^2 - t_3^2}{2} - \frac{r_1^2 - r_3^2}{2} \right)$ gegen den Nenner in Gl. (10).

Um aus den Gleichungen (9) die Grösse δ/d in einfacher Weise zu erhalten, ist die angenäherte Kenntniss von α und h erforderlich. Führt man die von Hrn. Christiansen an zweiter Stelle angegebene Bestimmung ein, dass die von 1 qcm bei der Temperaturdifferenz ϑ in einer Secunde abgegebene Wärmemenge gleich:

$$0,000\ 067\ 5 \cdot \vartheta^{1,2}$$

sei, und setzt man ferner $\alpha = 0,002$, so wird nach den Tabellen I und III:

$$\frac{\delta}{d} = 0,0028.$$

Eine andere Annahme für α hat nur einen geringen Einfluss; würde man z. B. $\alpha = 0,0025$ setzen, so hätte man $\delta/d = 0,0030$ gefunden.

Der kleine Werth von δ/d beweist, dass die oben angegebenen Vernachlässigungen bei der Bestimmung von α nach der Gleichung (10) zulässig sind. Man kann daher aus den Endresultaten der entsprechenden Tabellen unmittelbar das Mittel nehmen und dann die Rechnung wiederum nach der Gleichung (8) ausführen.

Ehe ich die darauf bezüglichen Resultate mittheile, möchte ich auf den grossen Einfluss hinweisen, den eine kleine Unebenheit der Platten auf die Temperatur derselben und damit auch auf α hat. In dem oben betrachteten Falle, wo der Plattenabstand = 0,0474 cm ist, wird $\delta = 0,00013$ cm. Wenn also durch eine Wölbung der Platten der eine Ab-

stand im Mittel nur um 0,00026 cm grösser ist, als der andere, so hat dieser Unterschied der Plattenabstände einen Einfluss von mehreren Zehnteln auf die Temperatur der mittleren Platte.

Der Temperaturcoëfficient α der Wärmeleitung wird nach Gleichung (8) durch die Combination der

Tabellen	α
(I, III) und (I _a , III _a)	0,00244
(I, III) „ (II, IV)	196
(I, III) „ II _a	203
(I _a , III _a) „ II _a	149
(II, IV) „ II _a	228
Mittel	0,00204

Auch nach dieser Berechnung sind die Differenzen der Werthe untereinander noch bedeutend. Es ist aber zu bemerken, dass die Combination der beiden Versuchsreihen nur dann richtige Resultate liefern kann, wenn die Voraussetzung, welche den Gleichungen (9) zu Grunde liegt, erfüllt ist. Nach der letzteren soll durch das Umlegen der mittleren Platte der Plattenabstand vertauscht werden. Dies wird aber nur der Fall sein, wenn die obere und die untere Platte vollkommen eben sind, oder wenn beide Platten eine gleich grosse Abweichung in demselben Sinne besitzen. Es ist dies letztere aber nicht bewiesen, und daher war es wünschenswerth, durch neue Versuche definitive Resultate zu erhalten. Man hätte durch weitere Vertauschung der Platten zu diesem Ziele gelangen können; indessen schien es mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zweckmässiger, zunächst den Versuch zu machen, durch abermaliges Abschleifen der Platten den Fehler möglichst zu verkleinern und dann die Versuche in folgender Weise zu wiederholen. Nachdem bei einer bestimmten Stellung der Platten die Versuche gemacht sind, wird das ganze System, ohne sonst etwas zu ändern, umgekehrt, sodass die Platte, welche früher unten war, jetzt oben ist, u. s. w. Man erreicht hierdurch, dass die oben gemachte Voraussetzung sicher erfüllt ist, und macht sich gleichzeitig von einer etwaigen, nicht vollständig gleichen Dicke der Glasplättchen unabhängig.

7) Die erhaltenen Resultate mit den neu abgeschliffenen Platten, welche häufig mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Laufe der Versuche gewaschen wurden, sind in den folgenden Tabellen niedergelegt; die eine Stellung der Platten ist mit *A*, die andere umgekehrte mit *B* bezeichnet.

Tabelle V.
Platte I. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
23	88,26	50,46	10,35	18,3	2,31	<i>A</i>
24	88,39	50,45	9,90	21,0	2,61	"
25	87,19	49,05	8,51	16,5	2,40	"
Mittel	87,95	49,99	9,59	18,60	2,44	"
26	90,19	51,89	11,51	18,5	2,08	<i>B</i>
27	90,42	51,61	10,83	17,1	1,97	"
28	89,61	51,15	10,60	18,0	2,09	"
Mittel	90,07	51,55	10,98	17,87	2,05	"
Gesamtmittel	89,01	50,77	10,28	18,24	2,25	

Tabelle V_a.
Platte I. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
29	92,48	50,47	7,52	20,4	0,94	<i>A</i>
30	91,28	49,77	7,34	20,0	0,92	"
31	93,59	50,91	7,24	20,8	0,99	"
Mittel	92,45	50,38	7,36	20,40	0,95	"
32	93,45	51,13	7,86	19,7	0,95	<i>B</i>
33	94,12	51,15	7,32	18,7	0,86	"
Mittel	93,78	51,14	7,59	19,20	0,91	"
Gesamtmittel	93,11	50,76	7,48	19,80	0,93	

Tabelle VI.
Platte II. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
34	88,67	49,55	9,22	20,8	1,21	<i>A</i>
35	88,25	49,35	9,18	20,5	1,27	"
36	89,99	49,57	9,10	18,6	1,05	"
37	88,22	49,15	9,12	20,1	0,96	"
38	88,23	48,97	8,71	17,9	1,00	"
Mittel	88,47	49,32	9,07	19,58	1,10	"

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
39	91,12	50,91	9,62	20,8	1,08	B
40	90,48	50,35	9,38	17,8	0,84	„
Mittel	90,80	50,63	9,50	19,30	0,96	„
Gesamtmittel	89,63	49,97	9,28	19,44	1,03	

Tabelle VI_a.

Platte II. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
41	93,20	48,91	6,52	18,7	-1,90	A
42	93,39	49,81	8,12	21,4	-1,89	„
Mittel	93,30	49,36	7,32	20,05	-1,90	„
43	94,55	50,01	6,96	20,8	-1,49	B
44	94,51	50,47	8,20	20,2	-1,77	„
Mittel	94,53	50,24	7,58	20,50	-1,63	„
Gesamtmittel	93,91	49,80	7,45	20,27	-1,76	

Durch die Combination der einzelnen Tabellen erhält man nach der Gleichung (8) folgende Resultate:

Aus den Tabellen	Temperaturcoefficient α
V und V _a	0,00304
V „ VI	236
V „ VI _a	251
V _a „ VI _a	169
VI „ VI _a	302

Die Werthe α zeigen noch stärkere Abweichungen, als früher; der Sinn derselben ist aber der gleiche, wie bei der vorigen Zusammenstellung: der erste und letzte Werth ist am grössten, der vierte Werth am kleinsten. Man denkt zunächst daran, dass die Plattenabstände nicht richtig bestimmt sind; die Dicke der Glasplättchen wurde aber mehrfach controlirt, sodass hier der Fehler höchstens 1 Proc. betragen kann. Durch das Umlegen des ganzen Systems wird die Ungleichheit des oberen und unteren Abstandes der Platten aus dem Endresultat eliminirt, ohne dass allerdings der mittlere Abstand der Platten gerade gleich der Dicke der Glasplättchen ist. Der Unterschied ist aber in jedem Falle so unbedeutend, dass er nicht wesentlich in Betracht

kommt. Es ist deshalb unwahrscheinlich, dass die Differenzen nur in Versuchsfehlern begründet sind. Da die Luft seitlich an den Plattenrändern in die Höhe steigt, ist eine wenn auch sehr geringe Luftbewegung zwischen den Platten nicht von vornherein ausgeschlossen. Stehen die Platten vollkommen horizontal, und ist der seitliche Luftstrom an allen Stellen des Plattenrandes gleich stark, so wird derselbe allerdings keine Luftbewegung zwischen den Platten erzeugen können. Die letzte Bedingung ist jedoch nicht vollkommen erfüllt, wie sich daraus ergibt, dass die Thermometer, welche an verschiedenen Stellen des Kastens in gleichem Abstände von der Mitte aufgestellt waren, nicht vollständig übereinstimmende Angaben machten. Wenn aber eine Luftbewegung zwischen den Platten eintritt, so wird die Stärke und Wirkung derselben auch von der Grösse des Plattenabstandes abhängen; infolge dessen treten bei verschiedenem Plattenabstände verschieden starke Einflüsse ein. Diese machen sich bei der Combination der Versuche, weil dort Differenzwerthe in die Formel eingehen, sehr stark geltend und bedingen so erhebliche Abweichungen. Ferner wird auch die Grösse h , welche ein Maass für die von der Flächeneinheit nach aussen abgegebene Wärme darstellt, bei den verschiedenen Versuchen je nach der Stärke der Luftströmungen etwas verschieden sein. Leider war es, wie schon früher erwähnt, nicht möglich, den Apparat auszupumpen, um die Wirkung der Strömungen auf ein Minimum zurückzuführen.

8) Die Umgehung der Bestimmung von h durch die Combination verschiedener Versuche führt nach der obigen Darlegung nicht zu einem genügenden Ergebniss, und daher war es nothwendig, die Grösse h direct zu bestimmen. Wie schon in § 3 erwähnt wurde, zeigen die Resultate von H. F. Weber und Christiansen einen bedeutenden Unterschied, der es allein schon wünschenswerth machte, eine neue Bestimmung auszuführen. Dazu kommt noch, dass aus den Versuchen beider Forscher sich die hier in Betracht kommende Grösse nicht mit genügender Sicherheit bestimmen lässt.

Wird eine erwärmte Platte in einem lufteerfüllten Raume der Abkühlung ausgesetzt, so gibt dieselbe in dreifacher Weise Wärme nach aussen ab: durch Strahlung, Wärmeleitung und Convection. Die durch Convection fortgeführte Wärme soll im Folgenden nach dem Vorgange des Hrn. Oberbeck¹⁾ „getragene“ Wärme genannt werden. Wenn der Raum, in welchem die Abkühlung der Platte vor sich geht, sehr gross gegenüber der Platte selbst ist, so wird die von der Flächeneinheit durch Wärmeleitung abgegebene Wärmemenge für alle gleich grosse Theile der Oberfläche gleich sein, ebenso wie dies für die Strahlung der Fall ist. Dagegen wird das Gleiche für die „getragene“ Wärme nicht gelten. Wird eine runde Platte horizontal aufgehängt, so ist die von der Flächeneinheit abgegebene Gesamtwärme verschieden, jenachdem das Flächenstück auf der horizontalen ebenen oder auf der verticalen krummen Begrenzungsfläche liegt. Dabei wird es weiter in dem ersten Falle einen Unterschied machen, ob das Stück auf der oberen oder unteren horizontalen Fläche liegt. Die Beobachtung liefert nur einen Mittelwerth für die Flächeneinheit, und es ist, soviel ich weiss, unbekannt, wie weit dieser von den Einzelwerthen abweicht. Die folgenden Versuche sollen hierüber wenigstens theilweise einen Aufschluss geben. Zu dem Zwecke wurde die Abkühlung von Kupferplatten beobachtet einmal, wenn sie horizontal, dann wenn sie vertical aufgestellt waren.

Bezeichnet man mit $h \cdot \vartheta$ die durch Strahlung, Leitung und Convection bei der Temperaturdifferenz ϑ von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit fortgeführte Wärmemenge, so hat man:

$$- P \cdot C \cdot d\vartheta = h \cdot O \cdot \vartheta \cdot dt,$$

wenn P das Gewicht, C die specifische Wärme und O die Oberfläche der sich abkühlenden Platte bezeichnet; es ist dann h eine Function von ϑ . Aus der obigen Gleichung folgt:

$$(11) \quad h = \frac{P \cdot C}{O} \cdot \frac{\log_n \vartheta_0 - \log_n \vartheta_1}{t_1} = \frac{P \cdot C}{O} \cdot v.$$

1) Oberbeck, Wied. Ann. 7. p. 271. 1879.

wenn der Temperaturdifferenz ϑ_0 die Zeit Null und der Differenz ϑ_1 die Zeit t_1 entspricht.

Zunächst wurde die dünnere mittlere, auf etwa 60° erwärmte Kupferplatte (I), welche zu den Versuchen über Wärmeleitung gedient hatte, auf ein kleines Gestell, welches mit drei Stellschrauben versehen war und drei dünne Glasröhrchen trug, in den früher beschriebenen Kasten gelegt. Die Glasröhrchen waren so lang (etwa 9 cm), dass die Platte, welche mittelst einer Dosenlibelle genau horizontal gestellt war, die Mitte des Kastens einnahm. Die Temperatur der Umgebung wurde durch drei Thermometer, welche in dem Kasten nahe an seiner äusseren Begrenzung in verschiedenen Höhen angebracht waren, bestimmt. Die Beobachtungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

Tabelle VII.
Platte I horizontal im Kasten.

Temp. der Platte	Zeitbeobachtungen Min. Sec.		Zeitdifferenz Sec.	Temp. der Umgebung	$v \cdot \log e$	Mittlere Temperaturdifferenz
50,8°	0	41	259	12,8	0,000 137 8	36,5°
47,8	5	0	289	12,9	135 1	33,4
44,8	9	49	328	13,0	131 2	30,3
41,8	15	17	375	13,1	127 9	27,2
38,8	21	32				
Mittel					0,000 133 0	31,8

Es bedeutet in obiger Tabelle nach Gleichung (11):

$$v = \frac{\log_n \vartheta_0 - \log_n \vartheta_1}{t_1}$$

Die Temperatur der Umgebung stieg, wie die Tabelle zeigt, langsam von 12,8 bis 13,1°; innerhalb der einzelnen Perioden wurde dieselbe constant gesetzt. Ein zweiter Versuch lieferte unter den gleichen Umständen:

$$v \cdot \log e = 0,000 132 2$$

bei der mittleren Temperaturdifferenz 31,3°.

Eine verticale Aufstellung (die ebenen Plattenflächen vertical gestellt) liess sich in dem Kasten nicht erzielen; daher wurden die entsprechenden Versuche in freier Luft ausgeführt. Um aber vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde

auch die Abkühlung bei horizontaler Stellung der Platten in freier Luft wiederholt. Es diente hierzu ein nach Norden gelegenes Zimmer, welches sich durch eine constante Temperatur auszeichnete. Die Platte wurde von vier langen Seidenfäden getragen, welche ihrerseits an vier Schrauben befestigt waren, die durch eine Aufhängeplatte gingen. Nachdem die Kupferplatte mit eingefügtem Thermometer aufgehängt war, wurde dieselbe mit Hülfe der Schrauben genau horizontal gestellt. Der Plattenabstand von der Tischfläche war 53 cm; dass letztere keinen wesentlichen Einfluss ausübte, zeigte sich dadurch, dass bei einem Abstand von 25 cm die Resultate die gleichen blieben. Die Temperatur der Umgebung wurde durch drei Thermometer, welche in Abständen von 30 bis 100 cm in verschiedener Höhe aufgestellt waren, bestimmt. Diese drei Thermometer zeigten höchstens eine Differenz von 0,2°. Die folgende Tabelle enthält eine vollständige Versuchsreihe.

Tabelle VIII.
Platte I horizontal in freier Luft.

Temp. der Platte	Zeitbeobach- tungen		Zeit- differenz Sec.	Temp. der Umgebung	$v. \log e$	Mittlere Temperatur- differenz
	Min.	Sec.				
48,8°	0	45	241	8,4°	0,000 139 0	33,9°
45,8	4	46	270	"	134 5	35,9
42,8	9	16	298	"	132 9	32,9
39,8	16	14	332	"	131 0	29,9
36,8	21	46				
Mittel					0,000 134 4	34,4

Zwei weitere Versuche lieferten:

$v. \log e = 0,000 135 1$ für eine Temperaturdifferenz 34,4°,

" 134 4 " " " 33,3°.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Abkühlung in freier Luft fast genau zu dem gleichen Resultate führt, wie jene in dem allseitig geschlossenen grossen Kasten.

Die verticale Stellung der Platte lieferte für die Abkühlungsgeschwindigkeit bedeutend grössere Werthe, als die eben angeführten, welche bei horizontaler Lage erhalten waren; es ergab sich:

Die vergleichbaren Werthe für h (bei gleicher Temperaturdifferenz) zeigen für beide Platten nur geringe Unterschiede.

Da h mit wachsender Temperaturdifferenz ϑ zunimmt, setzen wir die von der Flächeneinheit (1 qcm) bei der Temperaturdifferenz ϑ in einer Secunde abgegebene Wärmemenge gleich:

$$H = h_1 \cdot \vartheta^z.$$

Aus den obigen Angaben der Tabelle (IX) folgt:

für die horizontale Lage;
 $H_1 = 0,000\ 668 \cdot \vartheta^{1,123}$

für die verticale Lage
 $H_2 = 0,000\ 073\ 1 \cdot \vartheta^{1,181}$.

Das vorliegende Temperaturintervall (etwa $14,5^\circ$) ist zu klein, um den Exponenten von ϑ mit grosser Sicherheit zu berechnen; die Berechnung wurde nur ausgeführt, um innerhalb des beobachteten Intervalles die Grösse h zu bestimmen.

9) Eine Vergleichung der vorliegenden Resultate mit denen der Herren H. F. Weber und Christiansen ersieht man aus der folgenden Zusammenstellung. Die von der Flächeneinheit (1 qcm) in der Zeiteinheit (1 Secunde) bei der nebenstehenden Temperaturdifferenz abgegebene Wärmemenge ist nach:

Temperaturdifferenz	Weber	Christiansen	Winkelmann	
			Horizontale Lage	Verticale Lage
20°	0,00190	0,00246	0,00193	0,00251
30	—	0,00400	0,00304	0,00406

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Weber'sche Zahl nahe übereinstimmt mit der von mir gefundenen bei horizontaler Lage der Platte. Da auch die Weber'schen Versuche bei horizontaler Lage der Platte ausgeführt wurden, so war diese Uebereinstimmung zu erwarten.

Die Resultate des Hrn. Christiansen weichen nur wenig von jenen ab, welche von mir bei verticaler Lage der Platte erhalten wurden. Aus der Arbeit des Hrn. Christiansen ist nicht mit Sicherheit zu ersehen, welche Orientirung die untersuchte Platte während der Versuche hatte; es scheint

aber, dass die Platte horizontal aufgestellt war. In diesem Falle würden unsere beiderseitigen Versuche eine beträchtliche Differenz zeigen. Da die Platte des Hrn. Christiansen versilbert war, die meinige nicht, so könnte man in diesem Umstande eine Ursache der etwaigen Differenz sehen. Dagegen ist zu bemerken, dass in den obigen Werthen der Einfluss der Strahlung bereits durch Hrn. Christiansen eliminirt ist; die Strahlung bewirkt eine Vergrößerung von etwa 5 Proc., sodass nach Christiansen bei einer Temperaturdifferenz von 30° die abgegebene Gesamtwärme gleich 0,00420 wird, statt der oben angegebenen Zahl 0,00400. Die Differenz zwischen unseren Resultaten — 0,00420 und 0,00304 — wird also noch grösser; und da die Strahlung in jedem Falle nur einen kleinen Einfluss auf den Gesamtwert ausübt, so wird auch eine etwaige Verschiedenheit der Emissionsvermögen von Silber und Kupfer diesen Unterschied nicht zu erklären im Stande sein. Um aber hierüber jeden Zweifel zu beseitigen, wurde die dünne Platte (I) versilbert und die Abkühlungsgeschwindigkeit von neuem untersucht. Es ergab sich:

Platte I versilbert, horizontal.

• Temperaturdifferenz	$v \cdot \log e$
33,5	0,000 134 4
33,4	134 7

Diese Werthe stimmen mit $v \cdot \log e = 0,000\ 134\ 6$ für die Temperaturdifferenz 34,03, welcher Werth früher (Tab. IX) für die nicht versilberte Platte gefunden wurde, vollständig überein; hierin liegt der Beweis, dass die Versilberung keinen bemerkbaren Einfluss auf die gesammte abgegebene Wärmemenge ausgeübt hat.

10) Nachdem durch die obigen Versuche constatirt war, dass die gleiche Platte je nach ihrer Orientirung im Raume eine verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit besitzt, ist anzunehmen, dass auch die verschiedenen Theile derselben Oberflächenebene in verschiedener Weise zu dem Antheil beitragen, welcher als „getragene“ Wärme von der Fläche fortgeführt wird. Denkt man sich z. B. eine vertical aufge-

stellte Fläche, an der die Luft von unten nach oben vorbeistreicht, so wird die obere Hälfte der Fläche, weil sie mit einer schon erwärmten Luft in Berührung kommt, weniger Wärme verlieren, als die untere Hälfte. Um über die Grösse dieses Einflusses ein Urtheil zu gewinnen, wurde die Abkühlung einer parallelepipedischen Kupferplatte untersucht und dieselbe in drei verschiedenen Lagen orientirt. Die Dimensionen der Platte waren folgende:

Länge der grössten Kante	= 19,412 cm	= a_1
" " mittleren "	= 7,974 "	= a_2
" " kleinsten "	= 1,562 "	= a_3
Gewicht der Platte	2166,5 g.	

In die Mitte der Platte war parallel der mittleren Kante a_2 ein Loch zur Aufnahme des Thermometers gebohrt. Die Beobachtungsergebnisse waren folgende:

I. Grösste Kante (a_1) vertical.			II. Mittlere Kante (a_2) vertical.		
Temp.- Differenz	$v \cdot \log e$	h	Temp.- Differenz	$v \cdot \log e$	h
33,1	0,000 112 8	—	33,0	0,000 123 5	—
33,2	111 8	—	32,9	124 4	—
Mittel 33,15	112 3	0,000 131 7	Mittel 33,30	124 0	0,000 145 5

III. Kleinste Kante (a_3) vertical.		
Temp.- Diff.	$v \cdot \log e$	h
33,0	0,000 098 2	—
32,9	98 2	—
Mittel 32,95	98 2	0,000 115 2

Die vorliegenden Resultate entsprechen den oben gemachten Bemerkungen. Bei der dritten Reihe ist die grösste Plattenfläche horizontal orientirt; aus diesem Grunde erhält h den kleinsten Werth. Bei den beiden anderen Reihen stand die grösste Plattenfläche vertical. Die zweite Reihe liefert hierbei einen grösseren Werth als die erste, weil die

verticale Wand in der zweiten Reihe bei gleicher Grösse eine geringere Höhe hat.

11) Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich die Wärmemenge, welche von einem bestimmten Theil einer in einem Gase sich abkühlenden Oberfläche abgegeben wird, nur mit einer gewissen Annäherung bestimmen lässt. Da bei den Versuchen über die Wärmeleitung die mittlere Platte nur von ihrer cylindrischen Oberfläche, welche vertical stand, Wärme nach aussen abgibt, und da die Höhe dieser Cylinderfläche nur gering ist, ist für h jedenfalls der grösste der beobachteten Werthe einzuführen. Die kreisförmige Platte hat bei verticaler Stellung für die von der Flächeneinheit bei der Temperaturdifferenz ϑ in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge den Ausdruck:

$$H_2 = 0,000\,073\,1 \cdot \vartheta^{1,181}$$

ergeben, welcher nach den Beobachtungen von $\vartheta = 19,5^\circ$ bis $\vartheta = 34^\circ$ gilt.

Setzt man voraus, dass bei der parallelepipedischen Platte der Temperaturcoefficient der gleiche ist, wie früher, so erhält man aus dem grössten Werth (für $h = 0,000\,145\,5$):

$$H_3 = 0,000\,077\,0 \cdot \vartheta^{1,181}.$$

Dieser Ausdruck stellt die Beobachtungen in der Nähe von $\vartheta = 30^\circ$, welche allein bei der Berechnung des Temperaturcoefficienten α später Verwendung finden, sehr genau dar.

Um den Einfluss zu zeigen, den eine Veränderung von H auf das schliessliche Resultat des Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung ausübt, ist die Rechnung für beide Werthe von H durchgeführt. Die Mittelwerthe der früheren Tabellen, welche der nach der Gleichung (7) durchgeführten Berechnung zu Grunde gelegt sind¹⁾, wurden ebenfalls in der folgenden Tabelle angeführt.

1) In die Gleichung (7) wurde statt $h(\tau_2 - \tau_1)$ der obige Ausdruck H_2 , resp. H_3 eingeführt.

Tabelle XI. Luft.

Berechn. aus Tabelle	r_1	r_2	r_3	r_4	Δ	Temperatur- coefficient der Wärmeleitung		Abstand der Platten cm	Dicke der mittleren Platte cm
						α_2	α_3		
I u. III	90,22	51,18	10,28	16,84	1,84	0,00195	0,00199	0,0474	0,922
I _a u. III _a	94,19	51,46	8,16	17,06	0,57	159	167	0,1026	"
II u. IV	90,14	51,09	11,62	19,47	0,42	194	203	0,0474	2,269
II _a	94,59	50,71	9,18	17,82	-2,35	170	186	0,1026	"
V	89,01	50,77	10,28	18,25	2,25	0,00228	0,00232	0,0474	0,922
V _a	93,11	50,76	7,48	19,75	0,93	174	181	0,1026	"
VI	89,63	49,97	9,28	19,45	1,03	221	230	0,0474	2,269
VI _a	93,91	49,80	7,45	20,25	-1,76	165	180	0,1026	"

Jenachdem man H_2 oder H_3 in die Rechnung einführt, erhält man α_2 oder α_3 .

Die obigen Zahlen zeigen zunächst, dass die Uebereinstimmung der einzelnen α bedeutend grösser ist, als nach der früheren Berechnung, bei welcher h durch Differenzbestimmungen eliminirt wurde. Ferner ersieht man aber auch, dass bei dem grösseren Plattenabstände — gleichgültig, ob die dicke oder die dünne mittlere Platte verwendet wurde — sich ein kleinerer Werth von α ergibt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieser Unterschied allein in Versuchsfehlern begründet ist, vielmehr werden störende Einflüsse, von denen in § 7 kurz die Rede war, dazu beigetragen haben.¹⁾

Die Versuche der Tabellen V bis VI_a sind als die definitiven zu betrachten, und bei diesen ist nach den früheren Bemerkungen dem Werthe α_3 der Vorzug vor α_2 zu geben. Der Mittelwerth dieser α_3 ist 0,00206.

1) Da bei den Versuchen die obere Platte durch die Erwärmung mit einer wenn auch sehr feinen Oxydulschicht sich bedeckt, so wird hierdurch die Strahlung etwas erhöht werden. Eine Uebersicht der Berechnung ergibt aber, dass der Temperaturcoefficient α infolge dieser nicht berücksichtigten Einwirkung bei dem grossen Plattenabstände grösser werden müsste, als bei dem kleinen. Die Werthe der Tabelle XI zeigen aber gerade das umgekehrte Verhältniss, und daher kann die etwaige Einwirkung der Oxydulschicht nicht zur Erklärung der vorhandenen Differenz herbeigezogen werden.

Die vorige Untersuchung¹⁾ im Jahre 1883 hatte als wahrscheinlichsten Werth des Temperaturcoefficienten für Luft und Wasserstoff, unter Annahme einer mit der Temperatur abnehmenden specifischen Wärme des Quecksilbers, 0,00208 ergeben. Diese Grösse war als Mittelwerth aus den Versuchen mit drei Apparaten, welche die Einzelwerthe 0,00208; 0,00215; 0,00201 geliefert hatten, abgeleitet. — Ich hatte gehofft, durch die vorliegenden Versuche eine grössere Uebereinstimmung in den Einzelresultaten, wie sie Tabelle XI darstellt, zu erzielen. Es ist eine solche wohl nur durch eine starke Druckabnahme, welche die Strömungen der Luft ganz oder wenigstens fast ganz zurücktreten und hierdurch die „getragene“ Wärme auf ein Minimum herabdrücken lässt, zu erreichen.

12) Zur Vergleichung der obigen Versuche mit den entsprechenden Resultaten des Hrn. Christiansen²⁾ sind in der folgenden Tabelle dessen Beobachtungen in derselben Anordnung wie in der vorigen Tabelle mitgetheilt.

Tabelle XII.

Ver- such	r_1	r_2	r_3	r_4	d	Abstand der Platten cm	Temperaturcoefficient	
							α_1	α_2
I _a	19,54	12,88	6,29	10,6	-0,07	0,0214	negativ	negativ
I _b	33,73	20,58	7,27	12,0	0,16	„	0,00135	0,00158
I _c	48,68	28,77	8,39	13,0	0,47	„	154	179
II _a	25,86	15,66	5,44	11,8	0,02	0,0754	131	165
II _b	47,69	26,60	5,21	13,9	0,30	„	153	209

Den Temperaturcoefficienten α_1 erhält man, wenn man für die von der mittleren Platte pro Flächeneinheit nach aussen abgegebene Wärmemenge setzt:

$$0,000\ 069 \cdot (r_2 - r_1).$$

Diese Voraussetzung ist von Hrn. Christiansen bei der Berechnung seiner Versuche gemacht; infolge dessen gibt derselbe als Resultat seiner Versuche $\alpha = 0,00154$ an. Aus späteren Versuchen desselben Autors geht aber hervor, dass

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 669 u. 678. 1883.

2) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 28. 1881.

die obige Voraussetzung unrichtig ist; er findet nämlich für die nach aussen abgegebene Wärmemenge (selbst ohne Rücksicht auf die Strahlung) den beträchtlich grösseren Werth¹⁾:

$$0,000\ 067\ 5 \cdot (\tau_2 - \tau_4)^{1,2}.$$

Führt man diesen Ausdruck in die Berechnung ein, so erhält man die unter α_2 angegebenen Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung, welche den von mir bestimmten schon viel näher kommen.

Aus den Unterschieden, welche die Werthe α_2 untereinander zeigen, lassen sich keine weiteren Folgerungen ziehen; denn die ersteren werden bei der geringeren Differenz der Plattentemperaturen schon durch kleine Versuchsfehler erklärt. Es zeigt sich dies schon in dem ersten Versuche, welcher einen negativen Werth von α liefert. Vergrössert man in den beiden Versuchen I_b und II_a, welche die kleinsten Werthe für α geben, die Differenz Δ nur um 0,05°, so erhält man für α_2 0,00213 und 0,00187 statt 0,00158 und 0,00165. Dass aber ein Fehler von 0,05 in Δ noch vollständig innerhalb der Versuchsfehler liegt, zeigt die folgende Zusammenstellung, welche die Einzelbeobachtungen der Versuchsreihen I_b und II_a angibt.

Versuch	Δ								
I _b	0,10	0,20	0,00	0,15	0,00	0,40	0,20	Mittel	0,16
II _a	0,00	0,00	-0,30	-0,10	0,20	0,30	—	„	0,02

Kohlensäure.

13) Um den Apparat mit verschiedenen Gasen zu füllen, waren in den Deckel zwei Messingröhren gelöthet, von denen die eine fast bis auf den Boden des Apparates reichte, während die andere nur eben den Deckel durchsetzte. Zur Füllung mit Kohlensäure wurde die erste Röhre mit dem Gasentwickelungsapparat verbunden. Wegen des grossen Volumens (etwa 80 l) war es nothwendig, den Gasstrom sehr lange Zeit durch den Apparat gehen zu lassen. Es wurden gewöhnlich zwei Kipp'sche Apparate angewandt, die ab-

1) Christiansen, Wied. Ann. 19. p. 282. 1883.

wechselnd neu mit Marmor gefüllt wurden, um stets einen kräftigen Gasstrom zu erhalten. Das Gas passirte vor dem Eintritt in den Apparat eine Flasche mit concentrirter Lösung von doppelkohlensaurem Natron, eine solche mit Schwefelsäure und endlich einen Thurm (33 cm hoch), welcher mit Chlorcalcium gefüllt war. Um zu erfahren, ob die Füllung des Apparates vollendet war, wurde mehrfach nach dem ersten Versuche, ohne sonst etwas zu ändern, nochmals längere Zeit Kohlensäure durch den Apparat geleitet, und darauf der Versuch wiederholt. Es konnten hierbei keine grösseren Unterschiede constatirt werden, als zwischen zwei Versuchen, die unmittelbar nacheinander ausgeführt wurden.

In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate mitgetheilt; dieselben entsprechen den Tabellen I bis IV bei der Luft. Die Versuche, welche durch Umlegen der mittleren Platte erhalten wurden, sind nicht in besonderen Tabellen aufgeführt, sondern unmittelbar an die früheren Versuche angeereiht.

Kohlensäure.

Tabelle XIII.

Platte I. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
1	90,36	52,51	11,37	18,1	3,29
2	91,50	53,38	11,78	20,1	3,48
3	90,61	51,91	10,30	12,5	3,00
4	91,86	52,51	10,00	14,9	3,16
Mittel	91,08	52,58	10,86	16,4	3,23

Tabelle XIII_a.

Platte I. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
5	94,35	52,28	8,35	16,5	1,90
6	95,05	52,77	8,27	19,2	2,22
7	94,47	52,18	8,15	18,3	1,74
8	94,92	52,55	8,44	18,5	1,74
Mittel	94,70	52,45	8,30	18,1	1,90

Tabelle XIV.

Platte II. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
9	91,48	52,38	12,04	17,4	1,24
10	90,27	51,58	11,56	17,7	1,33
11	89,74	51,18	11,56	15,3	1,06
Mittel	90,50	51,71	11,72	16,8	1,21

Tabelle XIV_a.

Platte II. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d
12	93,81	50,19	9,21	17,1	-2,14
13	93,81	50,50	9,17	16,9	-1,98
Mittel	93,56	50,34	9,19	17,0	-2,06

Auch aus den vorliegenden Beobachtungen wurde zunächst versucht, ohne Kenntniss von h den Temperaturcoefficienten

α der Wärmeleitung zu ermitteln. Für die Wärmeleitung k_0 der Kohlensäure bei 0° wurde 0,00003 gesetzt. Durch die Anwendung der Gleichung (8) erhält man:

aus der Combination der Tabellen	den Temperaturcoefficienten der Kohlensäure α
XIII und XIII _a	0,00406
XIII „ XIV	330
XIII „ XIV _a	341
XIII _a „ XIV _a	263
XIV „ XIV _a	376

Die einzelnen Werthe zeigen untereinander ebenso starke Unterschiede, als die entsprechenden Werthe für Luft; auch ist der Sinn der Abweichung jetzt der gleiche wie früher.

14) Die folgenden Tabellen enthalten die definitiven Resultate, welche dadurch erhalten wurden, dass nach einer Reihe von Versuchen das ganze Plattensystem umgekehrt wurde. Man erreicht hierdurch, wie in § 6 näher angegeben ist, dass etwaige Unterschiede in den Plattenabständen, welche durch die nicht vollkommen ebene Beschaffenheit der Platten bedingt sind, eliminirt werden.

Tabelle XV. Kohlensäure.

Platte I. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
14	89,41	50,97	8,38	16,0	4,15	A
15	89,77	51,29	8,51	17,7	4,30	„
16	91,26	52,14	9,05	16,0	3,97	B
17	92,60	52,91	9,12	17,4	4,10	„
Mittel	90,76	51,84	8,78	16,77	4,13	

Tabelle XV_a. Kohlensäure.

Platte I. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
18	93,52	51,33	6,89	20,0	2,25	A
19	93,59	51,49	6,97	20,7	2,42	„
20	94,37	51,76	7,01	18,8	2,14	B
21	94,84	52,08	7,03	19,6	2,29	„
Mittel	94,08	51,67	6,98	19,77	2,27	

Tabelle XVI. Kohlensäure.

Platte II. Abstand 0,0474 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d	Stellung
22	90,28	51,80	11,18	20,6	2,14	A
23	90,35	51,79	11,18	20,6	2,05	"
24	92,55	53,05	11,40	20,5	2,15	B
25	92,38	52,95	11,40	20,0	2,12	"
Mittel	91,39	52,40	11,29	20,42	2,12	

Tabelle XVI_a. Kohlensäure.

Platte II. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	d	Stellung
26	93,45	49,99	8,23	20,5	-1,70	A
27	93,38	50,01	8,20	20,8	-1,56	"
28	93,09	50,15	9,11	19,0	-1,90	"
29	93,05	50,12	9,09	19,2	-1,90	"
30	94,72	51,10	8,75	20,7	-1,27	B
31	94,78	51,15	8,75	20,9	-1,23	"
Mittel	93,74	50,42	8,69	20,17	-1,59	

Berechnet man die vorstehenden Versuche nach der Gleichung (8), so erhält man:

Kohlensäure		Luft		Verhältniss der Coefficienten
aus der Combination der Tabellen	Temp.-Coëff. der Kohlensäure α	aus der Combination der Tabellen	Temp.-Coëff. der Luft α	
XV und XV _a	0,00537	V und V _a	0,00304	1,77
XV „ XVI	387	V „ VI	236	1,64
XV „ XVI _a	420	V „ VI _a	251	1,67
XV _a „ XVI _a	288	V _a „ VI _a	169	1,70
XVI „ XVI _a	519	VI „ VI _a	202	1,71

Die Differenzen der Werthe untereinander sind auch hier sehr bedeutend. Ordnet man die Werthe ihrer Grösse nach, so erhält man dieselbe Reihenfolge der Combinationen wie bei den entsprechenden Versuchen mit Luft, die der Vergleichung wegen nochmals angeführt sind. Die Uebereinstimmung der Resultate für die beiden Gase geht aber noch weiter, wie aus der letzten Verticalreihe hervorgeht,

welche das Verhältniss der unter gleichen Umständen erhaltenen und berechneten Werthe α für Kohlensäure und Luft angibt; dieses Verhältniss schwankt nur zwischen 1,64 und 1,77. Dies beweist von neuem, dass die Versuchsfehler allein die Differenzen in den obigen Werthen von α nicht erklären können, sondern dass störende äussere Einflüsse dieselben grösstentheils verschuldet haben.

15) Um auch für die Kohlensäure eine directe Berechnung der Versuche zu erreichen, war die Bestimmung von h in einer Kohlensäureatmosphäre erforderlich. Eine Ausführung dieser Bestimmung mit Hülfe der zu den Versuchen benutzten Kupferplatte war nicht möglich, da letztere nicht in den mit Kohlensäure gefüllten und geschlossenen Apparat hineingebracht werden konnte. Es wurde deshalb folgendes Verfahren angewandt. Die kreisförmige Oeffnung, welche der Deckel des Apparates nach Herausnahme des Siedegefässes besitzt, wurde durch eine Messingplatte, welche eine passende Oeffnung zur Aufnahme eines Kautschukpfropfens hatte, geschlossen. Dieser Pfropfen trug eine Glasröhre, welche in einen allseitig geschlossenen Messingcylinder hinein reichte. Der Glasröhre war eine solche Länge gegeben, dass der Abstand der oberen und unteren Fläche des Cylinders vom Deckel, resp. vom Boden des Apparates gleich war. Der Cylinder wurde vor dem Versuche mit warmem Wasser gefüllt, durch das Glasrohr ein Thermometer bis zur Mitte des Cylinders eingeführt und dann die Abkühlungsgeschwindigkeit desselben beobachtet. Man konnte so durch mehrfach erneute Füllungen beliebig viele Versuche nach einander ausführen, ohne den Deckel des Apparates abzunehmen oder sonst etwas an dem Apparate zu ändern.

Die Dimensionen des Cylinders waren folgende:

Durchmesser	6,576 cm
Höhe	11,465 „
Gewicht.	330,52 g

Das Gewicht des den Cylinder füllenden Wassers ergab sich bei zwei Wägungen zu:

346,62, resp. 346,77 g.

Nach den obigen Angaben hat die Mantelfläche des Cylinders eine Oberfläche von 236,86 qcm; die ebenen Grundflächen 67,93 qcm. Hierzu kommt noch eine Oberfläche von 22,20 qcm, welche von der Fassung herrührt, die zur Aufnahme eines Kautschukpfropfens diente, welcher das den Cylinder tragende Glasrohr festhielt.

Während der Versuche hatte die Cylinderaxe eine verticale Lage. Im Folgenden sind die Beobachtungen mitgetheilt, als der Apparat mit Luft gefüllt war.

Luft.

Temperaturdifferenz	$r \cdot \log e$	h
40,0	0,000 049 1	0,000 130 6
28,7	45 9	122 0
Mittel 34,35	--	0,000 126 3

Der zuletzt angegebene Mittelwerth liegt zwischen den früher gefundenen mit der Kupferplatte erhaltenen Resultaten § 8; es war dort für h bei horizontaler und verticaler Lage 0,000 103 1, resp. 0,000 138 1 gefunden. Wegen der Verschiedenheit der äusseren Form war eine vollständige Uebereinstimmung nicht zu erwarten.

Es erschien nach den Erfahrungen mit der Kupferplatte nicht ohne Interesse, die Frage zu prüfen, welchen Einfluss eine Aenderung in der Orientirung des eben verwendeten Messingcylinders auf die Abkühlungsgeschwindigkeit ausübt. Zu dem Zwecke wurde die Abkühlung in freier Luft beobachtet, wenn die Cylinderaxe vertical stand, dann wenn letztere schräg gestellt war. Bei der ersteren Stellung ergab sich fast genau derselbe Werth, wie bei dem obigen Versuche, wo der Cylinder in dem Apparate in der gleichen Lage sich befand. Dagegen war die Abkühlungsgeschwindigkeit bei schräger Stellung der Cylinderaxe um etwa 15 Proc. grösser. Dies Resultat beweist von neuem, dass nicht allein die Form der Oberfläche, sondern auch die Orientirung im Raume von starkem Einflusse auf die von der Oberfläche abgegebene Wärmemenge ist.

Die Abkühlung des Messingcylinders in einer Kohlen- säureatmosphäre lieferte folgende Resultate:

Kohlensäure.

Temperaturdifferenz	$r \cdot \log e$	h
37,2	0,000 043 3	—
38,0	0,000 043 4	0,000 115 4
30,8	41 4	110 1
Mittel 34,4	—	0,000 112 7

Nachdem der erste Werth 0,000 043 3 bei der Temperaturdifferenz 37,2° in dem mit Kohlensäure gefüllten Apparate erhalten war, wurde nochmals während fünf Stunden ein kräftiger Strom Kohlensäure durch den Apparat geleitet; die darauf folgende Untersuchung lieferte die beiden anderen Werthe. Die nahe Uebereinstimmung der Resultate bei der Temperaturdifferenz 37,2 und 38,0° beweist, dass die Füllung des Apparates mit Kohlensäure schon bei dem ersten Versuche vollendet war.

16) Aus den vorliegenden Beobachtungen wurde die für die Wärmeleitungsversuche massgebende Grösse der Kohlensäure in folgender Weise berechnet. Die von dem Messingcylinder unter gleichen Umständen abgegebenen Wärmemengen in Kohlensäure und Luft stehen im Verhältniss von:

$$0,000 112 7 : 0,000 126 3 = 0,8923;$$

es wurde angenommen, dass auch die von der Kupferplatte abgegebenen Wärmemengen in gleicher Beziehung zu einander stehen. Die von der Flächeneinheit (1 qcm) bei der Temperaturdifferenz ϑ in der Zeiteinheit (1 Sec.) abgegebene Wärmemenge, wenn die Fläche vertical in der Kohlensäureatmosphäre orientirt ist, wurde deshalb gesetzt:

$$H_K = 0,8923 \cdot 0,000 077 0 \cdot \vartheta^{1,181}.$$

In wie weit der Exponent von ϑ auch für Kohlensäure gilt, ist nicht ermittelt; da aber ϑ nur in der Nähe von 30° in den Versuchen vorkommt, und bei dieser Temperaturdifferenz die Wärmeabgabe des Cylinders direct ermittelt ist, wird die obige Gleichung für $\vartheta = 30^\circ$ die gesuchte Grösse nahe richtig darstellen.

Durch Einführung der obigen Grösse H_K erhält man nach der Gl. (7), in welche statt $h(r_2 - r_1)$ der Ausdruck H_K

gesetzt wurde, für den Temperaturcoefficienten folgende Resultate:

Tabelle XVII. Kohlensäure.

Berechn. aus Tabelle	r_1	r_2	r_3	r_4	Δ	Temp.-Coëff. d. Wärme- leitung	Abstand der Platten	Dicke der mittleren Platte
						α	cm	cm
XIII	91,08	52,58	10,86	16,4	3,23	0,00353	0,0474	0,922
XIII _a	94,70	52,45	8,30	18,1	1,90	315	0,1026	"
XIV	90,50	51,71	11,72	16,8	1,21	380	0,0474	2,269
XIV _a	93,56	50,34	9,19	17,0	-2,06	368	0,1026	"
XV	90,76	51,84	8,78	16,77	4,13	0,00400	0,0474	0,922
XV _a	94,08	51,67	6,98	19,77	2,27	313	0,1026	"
XVI	91,39	52,40	11,29	20,42	2,12	411	0,0474	2,269
XVI _a	93,74	50,42	8,69	20,17	-1,59	339	0,1026	"

Die Versuche der Tabellen XV bis XVI_a sind als die definitiven zu betrachten. Eine Vergleichung der vorstehenden Werthe mit den entsprechenden für Luft (Tab. XI) zeigt, dass hier, ebenso wie früher bei dem grösseren Plattenabstände, die kleinsten Werthe für α gefunden wurden. Der Mittelwerth ist $\alpha = 0,00366$. Die früheren Versuche¹⁾ aus dem Jahre 1883 hatten als wahrscheinlichsten Werth 0,00380 ergeben.

Wasserstoff.

17) Zur Füllung des Apparates mit Wasserstoff wurde die Röhre, welche nur eben den Deckel des Apparates durchsetzte, mit dem Gasentwicklungsapparat verbunden. Bevor das Gas, welches in einem Kipp'schen Apparate aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde, in den Apparat trat, wurde dasselbe durch eine Flasche mit einer concentrirten schwefelsauren Lösung von Kaliumbichromat, dann durch eine Flasche mit Schwefelsäure und endlich durch einen Thurm, der mit Chlorcalcium gefüllt war, geleitet. Zur Controle über die vollständige Füllung des Apparates wurde ebenso wie bei Kohlensäure nach einem Versuche mehrfach eine neue Gasentwicklung vorgenommen und der Versuch wiederholt, ohne dass ein wesentlicher Unterschied sich ge-

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 683. 1883.

zeigt hätte; auch wurde einmal eine eudiometrische Untersuchung ausgeführt, welche keine Anwesenheit von Sauerstoff mehr erkennen liess.

Die im Folgenden angegebenen Versuche beschränken sich auf jene, welche bei dem grössten Plattenabstände ausgeführt wurden. Bei dem kleineren Plattenabstände konnte die obere Kupferplatte trotz lebhaften Siedens im Kessel nicht auf die gewünschte hohe Temperatur gebracht werden; auch zeigten die Versuche bei diesem Abstände, wenn das ganze Plattensystem umgekehrt wurde, eine zu grosse Differenz in den Resultaten, um dem Mittelwerthe eine genügende Sicherheit beilegen zu können.

Tabelle XVIII. Wasserstoff.

Platte I. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
1	89,86	50,65	8,74	19,0	2,70	A
2	90,13	50,85	7,74	20,5	2,83	"
3	91,77	51,13	8,85	20,6	2,44	B
4	92,13	51,41	8,22	21,7	2,47	"
Mittel	90,90	50,88	8,28	20,45	2,61	

Tabelle XIX. Wasserstoff.

Platte II. Abstand 0,1026 cm.

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	Δ	Stellung
5	90,44	50,26	9,03	20,6	1,05	A
6	90,23	50,15	9,01	21,7	1,06	"
7	92,41	51,27	9,86	20,2	0,77	B
8	92,20	51,17	9,33	20,4	0,81	"
Mittel	91,32	50,71	9,18	20,72	0,92	

Berechnet man aus den vorliegenden Versuchen ohne Kenntniss von h nach der Gl. (8) den Temperaturcoefficienten α , so erhält man $\alpha = 0,00247$.

18) Eine directe Berechnung der einzelnen Versuche verlangt die Bestimmung von h in einer Wasserstoffatmosphäre. Es diene hierzu der gleiche Messingcylinder, welcher

in § 15 beschrieben ist, und dessen Abkühlung in dem Apparat beobachtet wurde. Derselbe ergab folgende Resultate:

Wasserstoff.

Temperaturdifferenz ϑ	$v \cdot \log e$	h
38,4	0,000 122 7	0,000 326 3
30,1	117 8	313 3
Mittel 34,25		0,000 319 8

Das Verhältniss der Grösse h ist bei Wasserstoff und Luft für $\vartheta = 34,25$, resp. 34,25 ist:

$$\frac{0,000\ 319\ 8}{0,000\ 126\ 3} = 2,532.$$

Die von der Flächeneinheit (1 qcm) bei der Temperaturdifferenz ϑ in der Zeiteinheit (1 Sec.) abgegebene Wärmemenge, wenn die Fläche vertical in der Wasserstoffatmosphäre orientirt ist, wurde deshalb gesetzt:

$$H_W = 2,532 \cdot 0,000\ 077\ 0 \cdot \vartheta^{1,181}.$$

In dem Versuche über die Wärmeleitung kommt ϑ nur in der Nähe von 30° vor, und nur für diese Werthe von ϑ , welche bei der Abkühlung des Cylinders beobachtet wurden, wird die Richtigkeit der obigen Gleichung vorausgesetzt.

Mit Hülfe der Grösse H_W erhält man nach Gl. (7) folgende Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung:

Tabelle XX. Wasserstoff.

Berechn. aus Tabelle	r_1	r_2	r_3	r_4	Δ	Temp.-Coëff. d. Wärmeleitung α	Abstand der Platten cm	Dicke der mittleren Platte cm
XVIII	90,90	50,88	8,26	20,45	2,61	0,00222	0,1026	0,922
XIX	91,32	50,71	9,18	20,72	0,92	191	„	2,269

Der Mittelwerth α der beiden Tabellen ist 0,00206. Dieser Werth ist jedenfalls genauer, als der Werth 0,00247, welcher vorhin durch eine Differenzbestimmung gewonnen wurde, weil in dem letzteren Falle kleine Fehler schon einen

starken Einfluss auf das Endresultat ausüben. Dass der Mittelwerth 0,00206 für Wasserstoff genau übereinstimmt mit dem in § 11 bestimmten Werthe für Luft, ist nur zufällig, da die Versuche nicht entfernt die Genauigkeit besitzen, um eine so vollständige Uebereinstimmung erwarten zu lassen. Dazu kommt noch, dass der obige Werth nur bei dem grösseren Plattenabstände ermittelt wurde, bei welchem die Versuche mit Luft $\alpha = 0,00181$ ergeben haben.

Die Resultate der obigen Arbeit zusammengefasst, sind kurz folgende:

1) Für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der Luft wurden aus vier voneinander unabhängigen Versuchsreihen Werthe gefunden, welche zwischen 0,00232 und 0,00181 liegen; der Mittelwerth ist 0,00206. Die im Jahre 1883 nach einer anderen Methode ausgeführte Bestimmung ergab (für Luft und Wasserstoff) 0,00208.

2) Die Kohlensäure liefert aus vier Versuchsreihen für den Temperaturcoefficienten den Mittelwerth 0,00366; die Grenzwerte 0,00411 und 0,00313. Im Jahre 1883 war 0,00380 gefunden.

3) Der Wasserstoff liefert aus zwei Versuchsreihen für den Temperaturcoefficienten den Mittelwerth 0,00206; die Grenzwerte 0,00222 und 0,00191.

4) Die von einer Platte nach aussen in einem gaserfüllten Raume abgegebene Wärmemenge ist verschieden je nach der Orientirung der Platte im Raume; man kann daher aus dem beobachteten Werthe der Abkühlung nicht unmittelbar ableiten, wie gross die von den einzelnen Flächenstücken abgegebenen Wärmemengen sind.

Hohenheim, Juni 1886.

V. Ueber die beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung;
von Franz Meissner.

(Hierzu Taf. I Fig. 6, 6a u. 7.)

Wird ein fein vertheilter, pulverförmiger Körper von einer Flüssigkeit benetzt, so tritt bei diesem Vorgang bekanntlich eine Temperaturänderung auf.

Pouillet¹⁾ hat zuerst im Jahre 1822 über diese Erscheinung umfassende Versuche angestellt, die späteren Arbeiten als Basis dienen. Er wandte dabei von festen Körpern sowohl anorganische, wie Metall-, Glas-, Ziegel-, Porzellanpulver etc., als auch in besonders grosser Zahl organische, wie fein vertheilte Kohle, Holz, Stärke, verschiedene Rindenarten, Wurzeln etc., dann Seide, Wolle, Haare, Fasern, Elfenbein, Horn u. a. m. an und liess durch diese Oel, Alkohol, Essigäther und destillirtes Wasser einsaugen.

Als Resultat zeigte sich in allen Fällen eine Temperaturerhöhung, allerdings wesentlich verschieden bei anorganischen und organischen Substanzen. Mit ersteren erhielt er in über 50 Versuchen eine Temperaturerhöhung, welche zwischen $\frac{1}{4}^{\circ}$ und $\frac{1}{2}^{\circ}$ C. schwankte, während er bei Anwendung organischer Körper eine solche zwischen 2° und 10° beobachtete.

Auf diese fundamentale Arbeit Pouillet's fussend, hat dann, abgesehen von einer kleinen Mittheilung Ventzke's²⁾, im Jahre 1865 C. G. Jungk³⁾ eine Reihe von Versuchen über die vorliegende Erscheinung gemacht, bei denen als Flüssigkeit nur Wasser benutzt wurde. Dieselben unterscheiden sich bedeutend von denen Pouillet's. Einmal hat Jungk die Methode durch Anwendung einer Thermosäule verfeinert und dann zuerst die Temperaturen, bei denen er arbeitete, berücksichtigt. Jungk fand eine Temperaturer-

1) Pouillet, Ann. de chim. et de phys. **20**. p. 141. 1822; Bull. des scienc. etc. 1822. p. 107; Gilb. Ann. **73**. p. 356. 1823.

2) Ventzke, Dingl. Journ. **129**. p. 144. 1853.

3) Jungk, Pogg. Ann. **125**. p. 292. 1865.

höhung, wenn er Wasser von einer über 4° liegenden Temperatur durch reinen Flusssand aufsaugen liess, dagegen eine Temperaturerniedrigung bei Anwendung von Wasser unter 4° . Auch bei der Absorption von Wasser durch Schnee beobachtete er ein Sinken der Temperatur.

Nächst dem hat O. Maschke¹⁾ bei Versuchen mit amorpher Kieselsäure ebenfalls Erwärmungen beobachtet, und zwar von $1,2^{\circ}$ im Minimum bis $7,8^{\circ}$ im Maximum, bei einer Lufttemperatur zwischen $14,8^{\circ}$ und $20,9^{\circ}$. Mit Benzin erhielt er bei $19,5^{\circ}$ eine Temperaturerhöhung von $5,8^{\circ}$ und mit Alkohol eine solche von ca. 13° . Beim Aufsaugen von Wasser durch Glas- und Quarzpulver konnte Maschke keine Temperaturänderung constatiren.

Uebereinstimmend damit fand auch T. Tate²⁾ beim Aufsaugen von Wasser durch trockenes, ungeleimtes Papier eine Temperaturerhöhung von $2,8^{\circ}$ und $5,9^{\circ}$.

Die angeführten Versuche, speciell diejenigen Jungk's sind nun jedenfalls für eine Erklärung der fraglichen Erscheinung von grösster Bedeutung; da sie jedoch nicht sehr umfassend und genau sind, habe ich dieselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kundt wiederholt und, mit besonderer Berücksichtigung der unter dem Dichtigkeitsmaximum des Wassers liegenden Temperaturen, erweitert.

Methode und Beobachtungen.

Nach einigen orientirenden Vorversuchen³⁾, welche die früheren Beobachtungen bestätigten, habe ich nach zwei Methoden die in Frage stehende Erscheinung untersucht, welche

1) Maschke, Pogg. Ann. 146. p. 431. 1872.

2) Tate, Phil. Mag. (4) 20. p. 508. 1860.

3) Dieselben ergaben beim Eintauchen der pulverisirten Substanz in die Flüssigkeit u. a.: für Kieselsäure und destillirtes Wasser:

Temp. des Wassers . .	15,0	16,5	11,2	11,4	11,0 ^o
Temperaturänderung .	+5,7	+6,37	+5,78	+5,0	+4,82 ^o

Ein Versuch mit Kieselsäure und Petroleum ergab eine Temperaturerhöhung von $+3,15^{\circ}$, ein solcher mit Sand und destillirtem Wasser $+0,26^{\circ}$, dagegen mit Smirgel und destillirtem Wasser keine Temperaturänderung.

ich durch die Bezeichnung „thermometrische“ und „calorimetrische“ voneinander unterscheiden möchte.

Was das angewandte Material betrifft, so ist zu beachten, dass fast alle früheren Arbeiten die Möglichkeit einer chemischen Wirkung zwischen Flüssigkeit und Pulver mehr oder weniger zulassen; Pouillet z. B. wandte organische Körper an, die zum Theil zweifellos von den Flüssigkeiten angegriffen wurden. Es musste demnach eine Substanz gewählt werden, auf welche einmal die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten chemisch nicht einwirken, und die ausserdem einer möglichst feinen Vertheilung fähig war. Diesen beiden Bedingungen schien mir die amorphe Kieselsäure am besten zu genügen. Dieselbe wurde durch Fällung mit Salzsäure aus kieselurem Kali dargestellt und nach mehrfachem Reinigen durch Waschen und Auskochen mit destillirtem Wasser und Salzsäure¹⁾ sorgfältig ausgeglüht, was ich vor jedem Versuche wiederholte. Bei den anderen pulverisirten Substanzen, welche ich ausserdem benutzte, wurde im allgemeinen ähnlich verfahren. Was die Flüssigkeiten anlangt, so wandte ich besonders wiederholt und sorgfältig destillirtes Wasser, Benzol und Amylalkohol (95 Proc.) an, letztere in dem Grade gereinigt, wie sie im Handel sind.

a) Thermometrische Methode.

Bei dieser ersten Methode wurde das zum Einsaugen der Flüssigkeit bestimmte Pulver in ein dünnwandiges, cylindrisches Glasgefäss *a* (vgl. Fig. 6) von 6,3 cm Höhe und 4 cm Durchmesser gebracht, welches durch einen vierfach durchbohrten Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen war. In die mittlere dieser Bohrungen wurde das zur Messung dienende Thermometer *c* eingeführt. Dasselbe war in 0,1° getheilt und vor der Untersuchung geprüft. Eine der Seitenbohrungen nahm ein Knierohr mit Hahn auf, welches durch Bleileitung mit einer Wasserpumpe in Verbindung stand; durch die andere Bohrung führte ein ähnliches Rohr zu einem aus dem Baumwollpfropfen *d*, dem Chlorcalciumrohr *e*

1) Vgl. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. 1. p. 941.

und der Schwefelsäureflasche *f* bestehenden Trockenapparat. Durch eine vierte Bohrung endlich ging ein gebogenes 10 cm langes Glasrohr von 5 mm Durchmesser, welches oben in den Flüssigkeitsbehälter *b* überging und unmittelbar unter demselben durch einen Hahn *g* verschlossen werden konnte (vgl. Fig. 6_a). Das letztgenannte Gefäß war ein Glascylinder von 15 cm Höhe und 2 cm Durchmesser.

Behufs Vorbereitung des Versuches wurde zunächst der ganze Apparat, speciell das Absorptionsgefäß *a* längere Zeit (vier Stunden) ausgetrocknet, sodann der Kautschukpfropfen herausgenommen, und das Absorptionsgefäß möglichst schnell mit der zum Versuch bestimmten, abgewogenen Menge des Pulvers gefüllt. Nach Verschluss desselben gab ich nun auch vorsichtig die abgemessene Quantität Flüssigkeit in den Behälter *b*, der dann ebenfalls durch einen ein Thermometer tragenden Kork verschlossen wurde. Selbstverständlich musste das vollständige Dichthalten des Hahnes *g* auch ohne Fetzung vorher geprüft sein. Die Oeffnung des Ausflussrohres befand sich unmittelbar über der Oberfläche des Pulvers.

Nachdem nunmehr nochmals ca. zwei Stunden ein trockener Luftstrom durch den Apparat gegangen war, und sich der Temperatenausgleich, gewöhnlich über Nacht, vollzogen hatte, wurde die Temperatur von Luft, Flüssigkeit und pulverisirter Substanz bestimmt, dann langsam durch Oeffnen des Hahnes *g* der Zufluss der Flüssigkeit eingeleitet, und unmittelbar darauf das Thermometer in der pulverisirten Substanz beobachtet. Sobald dieses stationär geworden war, wurden alle drei Temperaturen abermals abgelesen, was ich nach zehn Minuten wiederholte. Zum Schluss bestimmte ich jedesmal das Gewicht des im Absorptionsgefäß enthaltenen Gemisches, um den im Gefäß *b* etwa zurückgebliebenen Flüssigkeitsrest in Rechnung ziehen zu können.

Der Raum, in welchem diese Untersuchung ausgeführt wurde, genügte im allgemeinen den für derartige Arbeiten schon von Pouillet gestellten Anforderungen völlig. Derselbe liegt im Souterrain des physikalischen Instituts, und zwar mit dem einzigen, sehr grossen Fenster nach Norden. Die Temperaturdifferenz zwischen nachmittags, wo die Ver-

suche vorbereitet wurden, und morgens, wo ich dieselben ausführte, also nahezu innerhalb zwölf Stunden, betrug in den Sommermonaten im Maximum durchschnittlich 1° , während sie im Winter zwischen $0,5^{\circ}$ und $0,6^{\circ}$ schwankte. Bei den Versuchen, welche sich auf niedere Temperaturen bezogen, wurde das Fenster Tag und Nacht offen gehalten, und ausserdem durch sorgfältigen Verschluss der Thüren äussere Wärmeeinflüsse vermieden. Beim Ablesen der Thermometer schützte ich den Apparat durch Glasplatten gegen die Einwirkung der Körperwärme.

Die angewandten Mengen beiderlei Substanzen waren durch die Dimensionen des Apparates in gewisse Grenzen eingeschlossen, jedoch suchte ich innerhalb derselben, bei einer Reihe von Versuchen wenigstens, zu wechseln. Einige vollständige Versuche sind im Folgenden zusammengestellt:

I. Juli, 1885.

9,34 g Kieselsäure und 18,99 g destillirtes Wasser.

	Temperaturen in		
	Luft	Wasser	Kieselsäure
Vor dem Versuch	18,5 ^o	18,5 ^o	18,43 ^o
Nach dem Einfluss des Wassers .	18,7 ^o	—	21,74 ^o
10 Min. nach dem Versuch . . .	18,7 ^o	—	21,31 ^o

Temperaturänderung: +3,31^o. Gewicht des Gemisches: 28,32 g.

II. Juli, 1885.

9,92 g Kieselsäure und 18,75 g Benzol.

	Temperaturen in		
	Luft	Benzol	Kieselsäure
Vor dem Versuch	19,4 ^o	19,5 ^o	19,34 ^o
Nach dem Einfluss des Benzols .	19,5 ^o	—	24,42 ^o
10 Min. nach dem Versuch . . .	19,6 ^o	—	23,02 ^o

Temperaturänderung: +5,08^o. Gewicht des Gemisches: 28,49 g.

III. October, 1885.

10,08 g Kieselsäure und 14,81 g Amylalkohol.

	Temperaturen in		
	Luft	Alkohol	Kieselsäure
Vor dem Versuch	11,9°	12,1°	12,02°
Nach dem Einfluss des Alkohols .	11,9°	—	19,43°
10 Min. nach dem Versuch . . .	11,9°	—	18,32°

Temperaturänderung: +7,41°. Gewicht des Gemisches: 24,71 g.

Eine Reihe der so mit Kieselsäure und destillirtem Wasser erhaltenen Resultate geben Tabelle I und II, von denen die erste sich auf Temperaturen über, die zweite auf solche unter 4° bezieht.

Tabelle I.

1. Versuche mit Kieselsäure und Wasser über 4°.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kiesel-säure	dest. Wasser	Luft	Wasser	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Wassers	
g	g					
9,11	21,39	19,4°	19,4°	19,22°	22,64°	+3,42°
9,83	18,45	19,1	19,1	19,1	22,62	+3,52
9,3	21,08	19,1	19,1	18,9	23,03	+4,13
10,07	22,83	18,4	18,5	18,4	21,52	+3,12
9,34	18,99	18,5	18,5	18,43	21,74	+3,31
9,65	22,47	18,4	18,4	18,32	22,16	+3,84
6,13	14,72	18,8	18,4	18,72	21,52	+2,80
(16,53)	(34,45)	16,8	16,7	16,61	20,02	+3,41
(52,7)	(48,3)	14,51	14,64	14,62	21,0	+6,38
(47,87)	(100,0)	14,8	14,5	14,64	19,67	+5,08
(59,9)	(50,0)	14,2	14,12	14,62	21,36	+6,74
10,44	12,74	11,05	11,1	11,05	14,02	+2,97
9,82	11,95	10,9	10,9	10,91	14,72	+3,33
15,47	9,84	10,8	10,8	10,78	16,43	+5,55
16,92	11,1	10,6	10,7	10,63	15,62	+4,99
13,97	10,9	10,7	10,7	10,8	17,22	+6,42
22,27	10,81	10,5	10,6	10,54	16,32	+5,78
10,42	13,05	10,6	10,6	10,7	14,72	+4,02
6,02	14,2	10,5	10,5	10,52	13,62	+3,1
9,55	27,0	10,1	10,2	10,22	13,12	+2,9
16,67	11,9	4,3	4,1	3,9	8,8	+4,9

Die Werthe sind hier und in den folgenden Tabellen nach den Temperaturen der Flüssigkeit geordnet.

Tabelle II.

2. Versuche mit Kieselsäure und Wasser unter 4°.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kiesel-säure	dest. Wasser	Luft	Wasser	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Wassers	
g	g					
11,35	12,01	3,7°	3,8°	3,7°	7,35°	+3,65°
11,29	12,87	3,0	3,4	3,35	7,04	+3,63
16,8	11,05	2,8	2,9	2,8	8,0	+5,2
16,31	12,7	2,8	2,7	2,7	7,2	+4,5
16,29	10,59	2,3	2,3	2,2	6,8	+4,6
10,97	12,4	1,9	2,3	2,02	5,92	+3,9
16,83	11,65	2,2	2,2	1,9	7,4	+5,5
15,47	12,25	2,0	2,1	2,1	5,6	+3,5
16,74	11,14	1,6	2,0	1,7	5,3	+3,6
10,87	12,8	1,7	1,8	1,8	5,8	+4,0
10,98	12,83	0,9	0,8	0,8	3,81	+3,01
10,61	12,95	0,7	0,7	0,56	4,0	+3,44
10,77	12,8	0,2	0,3	0,3	3,8	+3,5
16,64	12,74	0,2	0,2	0,27	3,87	+3,6
10,78	13,8	-0,2	0,0	-0,02	3,22	+3,24

Die Tabelle I¹⁾ zeigt, dass übereinstimmend mit den Versuchen obengenannter Beobachter bei Temperaturen über 4° in allen Fällen eine Temperaturerhöhung eintrat; Tabelle II dagegen, dass widersprechend den von Jungk erhaltenen Resultaten auch bei Wasser unter 4° eine Temperaturerhöhung beobachtet wurde, und zwar sind die Beträge der letzteren von den über dem Dichtigkeitsmaximum erhaltenen nicht wesentlich abweichend. Es resultirt nämlich aus den bei Temperaturen des Wassers zwischen 0,0° und 3,8° erhaltenen Werthen eine mittlere Temperaturerhöhung von 3,9°, während sich aus fünf bei einer mittleren Temperatur von 10,7° gemachten Beobachtungen vergleichsweise eine solche von 4,5° ergibt.

Ueber eine Beziehung zwischen den Mengenverhältnissen

1) Die in Tabelle I und III eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf einige mit einem grösseren Absorptionsgefäss gemachte Versuche.

der angewandten Substanzen und den beobachteten Temperaturzunahmen lassen diese Versuche nichts Bestimmtes erkennen. Bezüglich der abweichenden Werthe letzterer untereinander muss jedoch beachtet werden, dass die völlige Benetzung des Pulvers wohl nach dem äusseren Anschein constatirt werden konnte, jedoch thatsächlich durchaus nicht immer stattgefunden haben wird. Jedenfalls wurde aber in allen Fällen dafür gesorgt, dass die angewandte Flüssigkeitsmenge auch vollständig in das Pulver eindrang.

Einen etwas grösseren Werth ergaben im Mittel die Versuche, bei denen Benzol zum Benetzen der amorphen Kieselsäure verwandt wurde.

Tabelle III.

Versuche mit Kieselsäure und Benzol.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kieselsäure	Benzol	Luft	Benzol	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Benzols	
g	g					
8,16	15,78	20,2°	20,2°	20,0°	24,32°	+4,32°
9,91	18,04	19,8	19,9	19,62	24,72	+5,10
10,52	19,06	19,8	19,8	19,59	24,59	+5,00
9,68	17,99	19,7	19,8	19,7	25,61	+5,91
10,06	18,46	19,6	19,7	19,51	25,12	+5,61
9,92	18,75	19,4	19,5	19,34	24,42	+5,08
9,99	18,62	19,4	19,4	19,27	25,12	+5,85
10,28	18,44	19,3	19,3	19,2	23,92	+4,72
10,12	17,5	19,0	19,1	18,97	24,12	+5,15
10,33	23,92	18,7	18,7	18,53	23,12	+4,59
(43,65)	(52,7)	15,4	15,3	15,08	21,17	+6,09
(50,16)	(54,6)	14,9	14,9	14,52	22,95	+8,43

Aus acht von den im allgemeinen unter nahezu gleichen Bedingungen erzielten Werthen dieser Reihe folgt für eine durchschnittliche Temperatur des Benzols von 19,4° eine mittlere Temperaturerhöhung von +5,25°.

Die bedeutendste Wärmeentwicklung beobachtete ich bei nachstehenden Versuchen mit Amylalkohol.

Tabelle IV.
Versuche mit Kieselsäure und Amylalkohol.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kieselsäure	Alkohol	Luft	Alkohol	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Alkohols	
g	g					
9,68	15,64 ⁰	19,4 ⁰	19,4 ⁰	19,22 ⁰	27,62 ⁰	+8,4 ⁰
10,18	15,44	19,1	19,2	19,02	27,87	+8,55
10,09	14,73	19,1	19,1	18,82	27,94	+9,12
9,72	15,5	19,0	19,0	18,78	25,02	+6,24
10,02	14,63	12,6	12,8	12,72	19,88	+7,16
9,67	12,19	12,7	12,8	12,79	21,52	+8,73
10,87	15,49	12,1	12,4	12,22	19,97	+7,75
10,08	14,81	11,8	12,1	12,02	19,43	+7,41
10,14	14,71	11,8	12,0	12,02	19,22	+7,20
10,0	14,81	11,8	12,0	11,92	21,62	+9,70

Hier erhält man vergleichsweise aus sechs bei einer mittleren Temperatur des Alkohols von 12,4⁰ gemachten Beobachtungen eine Temperaturerhöhung von +7,5⁰ im Durchschnitt.

Zwei mit absolutem Alkohol angestellte Versuche hatten das Resultat:

Gewicht d. Kiesels.		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temp.-Änder.
d. Alkoh.		Luft	Alkohol			
g	g					
49,5	71,2	15,5 ⁰	15,22 ⁰	15,33 ⁰	21,44 ⁰	+6,11 ⁰
49,01	75,6	15,1	15,13	15,22	21,57	+6,35

Diese Werthe schliessen sich also den mit Amylalkohol erhaltenen an.

Wählt man aus jeder der drei Versuchsreihen Beobachtungen mit möglichst gleichen Bedingungen heraus, so erhält man beispielsweise:

9,8 g Kieselsäure und 18,5 g Wasser	von 19,1 ⁰	gaben +3,52 ⁰
10,1 „ „ „ 17,5 „ Benzol	„ 19,1 „	+5,15
9,7 g „ „ 15,5 „ Amylalkohol	„ 19,0 „	+6,24.

Ausser diesen Versuchen mit amorpher Kieselsäure wurden dann noch einige andere feste Substanzen untersucht, welche im allgemeinen viel geringere Temperaturerhöhungen gaben, wie aus einigen diesbezüglichen Resultaten zu erkennen ist.

Tabelle V.
Versuche mit anderen Substanzen.

Substanzen				Temperaturen in		Temp. in der festen Substanz		Temp.-Änderung
fest	Ge- wicht	Flüssig- keit	Ge- wicht	Luft	Flüssig- keit	vor. d. Vers.	nach Einfl. d. Flüssigk.	
Stärke ¹⁾ (Weizen-)	62,06	dest. Wasser	75,5	15,3 ^o	15,41 ^o	15,34 ^o	17,14 ^o	+1,8 ^o
	50,16	„	66,83	15,3	15,4	15,33	16,14	+0,81
Smirgel	48,2	dest. Wasser	53,1	13,6	13,4	13,64	13,86	+0,22
	43,7	„	50,2	14,0	14,1	14,0	14,12	+0,12
Magnesia usta	14,42	dest. Wasser	79,68	14,9	14,32	14,33	14,48	+0,15
	15,21	„	81,9	14,8	14,8	14,76	15,03	+0,27
Magnesia	21,6	Benzol	44,7	15,2	15,3	15,16	15,52	+0,36

Dass die an sich sehr fein vertheilte Magnesia usta nur eine so geringe Temperaturerhöhung ergab, liegt wohl zum Theil an dem Bestreben dieses Körpers, sich bei Zutritt der Flüssigkeit zusammenzuballen, eine Art Pfropfen zu bilden und so ein weiteres Eindringen der Flüssigkeit zu verhindern.

Mit Glaspulver konnte ich bei diesen Versuchen in keinem Fall eine Temperaturänderung wahrnehmen.

Schon aus der oben mitgetheilten Versuchsanordnung geht hervor, dass die bisher besprochene „thermometrische“ Methode, auf welche die Arbeit Pouillet's zunächst geführt hatte, für die Zwecke der Untersuchung allein nicht genügen konnte. Die mit ihr erhaltenen Resultate gestatten nämlich keine genaue Berechnung²⁾ der entwickelten Wärmemengen,

1) E. Wiedemann und Lüdeking erhielten bei der Quellung von 2 g Stärke in 10 g Wasser eine Temperaturerhöhung von +0,8^o und +0,7^o. (Wied. Ann. 25. p. 150. 1885.)

2) Berechnet man unter Vernachlässigung des Wasserwerthes des Gefäßes aus den Temperaturerhöhungen die Wärmemengen, so erhält man z. B. für Kieselsäure (spec. Wärme = 0,1913 nach Regnault) und destillirtes Wasser von 19,1^o 72 Grammealorien.

da bei dem wechselnden Raumtheil, welchen die Kieselsäure in dem Absorptionsgefäß bei den einzelnen Versuchen einnahm, die Wärmeleitung und Wärmeabgabe an die Gefäßwände, sowie die umgebende Luft nicht wohl in Rechnung gezogen werden können. Da nun aber von früheren Beobachtern über die entwickelten Wärmemengen ebenfalls keine Angaben vorliegen, so musste es unbedingt wünschenswerth erscheinen, die Erscheinung durch eine Methode zu prüfen, welche direct die Wärmemengen zu beobachten erlaubte. Ausserdem war mir daran gelegen, eine Anzahl von Beobachtungen bei 0° zu erhalten, was bisher nur selten möglich gewesen war. Ich habe nun aus diesen Gründen eine zweite, oben bereits als „calorimetrische“ bezeichnete Methode in Anwendung gebracht, welche von den, der ersten anhaftenden Mängeln frei sein dürfte.

b. Calorimetrische Methode.

Ein Bunsen'sches Eis calorimeter wurde zunächst nach bekannter Weise vorbereitet.¹⁾ Die benutzte Capillare hatte einen Durchmesser von 0,3 mm, das Volumen eines Scalentheiles betrug 0,000 8113 ccm. Sodann wurde in das zum Instrument selbst gehörige, eingeschmolzene Rohr *a* (vgl. Fig. 7) ein zweites, etwas längeres und möglichst dünnwandiges *b* eingeschoben, welches die pulverisirte Substanz aufzunehmen bestimmt war. Der Zwischenraum zwischen ihm und dem eigentlichen Calorimeterrohr wurde mit Wasser ausgefüllt. In dieses zweite Rohr führte ich ein drittes, am besten ein Reagenzglas mit dünnem Boden *c*, welches, mit seinem Rand über den des zweiten Rohres greifend, als Flüssigkeitsbehälter diente. Nach der Füllung wurde das Reagenzglas mit einem Kork gut verschlossen, die Mündungen aller drei Röhren mit Baumwolle dicht umgeben, und sodann der ganze Apparat bis zu dieser Umhüllung in möglichst reinen Schnee gepackt.

Hatte, was durchschnittlich 30 Minuten dauerte, der Apparat mit den eingebrachten Substanzen die Temperatur 0°, und damit das Quecksilber in der Capillare einen statio-

1) Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1. 1870.

nären Stand augenommen, so wurde das Reagenzglas einen Moment geöffnet, der Boden desselben mit einem darin befindlichen Glasstab durchgestossen, und dann die Mündung sofort wieder verschlossen, nachdem der Stab entfernt war. Hierdurch kam die Flüssigkeit mit dem, im zweiten Rohr befindlichen Pulver in Berührung, und die bei der Benetzung entwickelte Wärme konnte in bekannter Weise an dem zurückgehenden Quecksilberfaden der Capillare gemessen werden.

Durch Vermeidung von grösseren Temperaturdifferenzen im Apparat, also besonders durch vorheriges Abkühlen der einzuführenden Röhren und Substanzen war es möglich, einmal mehrere Versuche hintereinander zu machen und dann mit demselben Calorimeter nahezu zwei Wochen zu arbeiten, ohne dass eine Erneuerung des Eismantels nothwendig geworden wäre.

Da diese Versuchsreihe von besonderem Interesse sein musste, insofern überall Beobachtungen bei 0° bisher nicht oder doch nur in ganz geringer Anzahl vorlagen, so habe ich dieselbe auch noch auf andere pulverisirte Substanzen, nämlich u. a. Magnesia usta, fein vertheiltes Glas, geschlemmten Smirgel und Thierkohle ausgedehnt. Von Flüssigkeiten kamen ausser destillirtem Wasser noch Amylalkohol und Glycerin in Anwendung. Jeder Versuch dauerte im allgemeinen $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde.

Der Verlauf eines solchen wird aus folgenden ausführlichen Angaben deutlich werden.

Januar 1886.

3,6 g Kieselsäure und 2,34 g destillirtes Wasser.

Der Quecksilberfaden stand vor dem Versuch:

um 5 ^h 1'	abends	bei	56,1
„ — 2	„	„	56,1
„ — 3	„	„	56,1
„ — 4	„	„	56,1
„ — 5	„	„	56,1.

Stand des Quecksilbers nach Einstossen des Bodens.

t	Stand	t	Stand	t	Stand	t	Stand
5 ^b 5,5	76,5	13,0	214,1	20,5	229,8	28,0	237,0
6,0	90,7	— 5	215,6	21,0	230,5	— 5	238,0
— 5	123,1	14,0	217,0	— 5	230,9	29,0	238,3
7,0	142,4	— 5	218,8	22,0	231,5	— 5	239,0
— 5	162,3	15,0	220,5	— 5	231,8	30,0	239,8
8,0	175,2	— 5	221,3	23,0	231,8	— 5	239,8
— 5	185,6	16,0	222,0	— 5	231,8	31,0	239,9
9,0	190,0	— 5	223,7	24,0	231,8	— 5	239,9
— 5	196,1	17,0	224,1	— 5	231,8	32,0	239,9
10,0	197,8	— 5	225,0	25,0	231,8	— 5	239,9
— 5	202,0	18,0	226,0	— 5	231,8	33,0	239,9
11,0	204,8	— 5	226,1	26,0	231,8	— 5	239,9
— 5	207,0	19,0	226,2	— 5	231,8	34,0	239,9
12,0	210,7	— 5	226,9	27,0	232,0	— 5	239,9
— 5	211,8	20,0	228,0	— 5	235,8	35,0	239,9

Ausschlag: 183,8 Scalentheile (mm).

Eine Anzahl der auf diese Weise gewonnenen Resultate gibt Tabelle VI, welche neben den directen Ablesungen am Quecksilber zugleich die berechneten¹⁾ Wärmemengen enthält.

Tabelle VI.
Calorimetrische Versuche.

Pulver	Gewicht	Flüssigkeit	Gewicht	Ausschlag 1 Scalenth. = 1 mm	Entwickelte Wärmemengen
	g		g	mm	Grammeal.
Kieselsäure	5,0	dest. Wasser	5,0	268,9	19,1
"	3,6	" "	2,34	183,8	13,0
"	3,0	" "	2,5	118,3	8,4
"	2,0	" "	2,0	57,2	4,1
"	1,0	" "	2,0	54,5	3,9
"	3,0	Amylalkohol	4,13	118,6	8,4
"	1,2	" "	1,5	81,5	5,8
"	3,0	Glycerin	6,64	35,4	2,5
Magnesia usta	1,69	dest. Wasser	9,1	38,3	2,7
" "	1,0	" "	3,0	17,1	1,2
" "	0,8	Amylalkohol	4,18	8,8	0,6
Glaspulver	3,6	dest. Wasser	2,0	23,3	1,7
"	3,0	" "	3,85	14,0	1,0
"	3,5	Amylalkohol	1,9	7,6	0,5

1) Vgl. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 4. Aufl. p. 87. 1880.

Pulver	Ge- wicht	Flüssigkeit	Ge- wicht	Ausschlag 1 Scalenth. = 1 mm	Entwickelte Wärme- mengen
	g		g	mm	Grammcal.
Smirgel	3,8	dest. Wasser	3,25	36,3	2,6
„	3,0	Amylalkohol	2,0	20,9	1,5
Thierkohle	2,0	dest. Wasser	3,57	65,9	4,7
„	1,77	„ „	2,45	99,0	7,0
„	1,3	„ „	2,79	48,8	3,5

Die Wärmemengen sind in Grammcalorien und auf eine Decimale abgerundet angegeben.

Die mitgetheilten Werthe zeigen in ihrer Gesammtheit ausnahmslos eine Wärmeentwicklung, während sie im einzelnen eine Gesetzmässigkeit bezüglich der Mengenverhältnisse ebenfalls durchaus nicht erkennen lassen; so gibt z. B. das Benetzen von 2 g Kieselsäure mit 2 g destillirtem Wasser nahezu dieselbe Wärmemenge, wie das Benetzen einer halb so grossen Gewichtsmenge Kieselsäure mit demselben Quantum Wasser etc. Ferner ergaben 5 g Kieselsäure mit 5 g Wasser eine Wärmemenge von 19,1°, während bei 2 g Kieselsäure und 2 g Wasser nur 4,1° beobachtet wurden; die entwickelten Wärmemengen sind also den benutzten Substanzmengen durchaus nicht proportional.

Leider konnte in Anbetracht der Witterung keine umfassendere Reihe systematischer Beobachtungen gemacht werden. Zu beachten ist auch hier, dass, obgleich in die Tabelle nur solche Versuche aufgenommen sind, bei denen die gesammte Flüssigkeit in die pulverisirte Substanz eingedrungen war, und, dem äusseren Anschein nach, auch eine durchgehende Benetzung der letzteren stattgefunden hatte, diese doch keineswegs als sicher anzunehmen ist.

Die grösste Wärmemenge zeigte sich bei der Benetzung von Kieselsäure und nächst dem von Thierkohle durch destillirtes Wasser und Amylalkohol, analog den früheren Resultaten. Ausserdem konnte durch diese Methode die Wärmeentwicklung auch bei den Substanzen nachgewiesen werden, welche, wie Glaspulver und Smirgel, bei den Beobachtungen ersterer Art eine solche nicht hatten erkennen lassen.

Jungk¹⁾ gibt auch einige Beobachtungen an, welche er bei Absorption von Wasser durch Schnee, den er bei einer Lufttemperatur von -7° eingefüllt hatte, erhielt. Ich habe ebenfalls einige diesbezügliche Versuche gemacht, kann jedoch den Resultaten, da der Schnee bei 0° und nahe unter 0° niemals trocken genug zu erhalten war, auch wenn derselbe, wie es Jungk that, bei einer weit unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in das Absorptionsgefäß gebracht wurde, keine Bedeutung beimessen.

Schlussbemerkungen.

Jungk fasst die Resultate seiner Beobachtungen in folgender Weise zusammen:

„1. Wasser erniedrigt bei seiner Absorption durch Sand seine Temperatur oder erhöht sie, je nachdem es vorher unter oder über 4° warm ist. 2. Wasser von 0° erniedrigt seine Temperatur bei Absorption durch Schnee. 3. Die Erniedrigung ist als Folge der Verdichtung des Wassers aufzufassen.“

Dem gegenüber rechtfertigen die angeführten Versuche den Satz:

Beim Benetzen von amorpher Kieselsäure, Kohle, Smirgel, Sand etc. durch destillirtes Wasser, Benzol und Alkohol tritt bei 0° und Temperaturen über 0° eine Temperaturerhöhung auf.

Fragt man nach der Ursache dieser Temperaturänderung, so kann zunächst ein Reibungsprocess der Flüssigkeitstheile gegen die Theile der pulverisirten Substanz in Frage kommen, wie ihn z. B. Maschke annimmt. Ein solcher schliesst nun aber vor allem eine Temperaturerniedrigung auch unter dem Dichtigkeitsmaximum des Wassers aus. Er würde sonach mit den Resultaten dieser Untersuchung vereinbar sein, wenn die durch Reibung erzeugten Wärmemengen nicht gegenüber den beobachteten ungemein gering wären. Dieselben können also immer nur einen sehr kleinen Bruchtheil der letzteren ausmachen. Bei den nach der thermometrischen Methode angestellten Versuchen fiel die Flüssig-

1) Jungk, l. c. p. 298.

keit eine Höhe von 10 cm herab. Nimmt man eine mittlere Flüssigkeitsmenge von 10 g destillirten Wassers an, so ergibt sich für die erzeugte Wärmemenge ein Werth von 0,0024 Grammc calorien, also eine sehr kleine Grösse.

Es könnte sich ferner um eine Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit handeln, insofern die Flüssigkeit, welche vor dem Versuche nur die Glaswände benetzte, nach demselben über die Oberfläche sämmtlicher kleiner Pulverkörner ausgebreitet ist. Da eine solche jedoch immer, wie aus der Capillaritätslehre bekannt, mit einer Arbeitsleistung, also einem Wärmeverbrauch verbunden sein müsste, so könnte sie wohl als Ursache einer Temperaturabnahme, nicht aber einer Temperaturerhöhung gelten.

Jungk nimmt, wie oben angegeben, als Ursache der Temperaturänderungen eine Verdichtung der Flüssigkeit an, welche beim Benetzen des Pulvers eintritt; diese Annahme findet bei ihm ihre hauptsächlichste Stütze darin, dass er bei Wasser zwischen 0° und 4° eine Temperaturerniedrigung beobachtete.

Wird nämlich eine Flüssigkeit comprimirt, so gilt, unter der Voraussetzung eines adiabatischen Processes, nach W. Thomson die folgende Beziehung zwischen Druckzunahme und Temperaturänderung¹⁾:

$$dt = \frac{T \cdot \alpha}{E \cdot c_p \cdot \rho_0} dp,$$

wo dp die Aenderung des Druckes, dt die der Temperatur, T die absolute Temperatur, α den wahren cubischen Ausdehnungscoefficienten, E das mechanische Wärmeäquivalent, c_p die specifische Wärme bei constantem Druck, ρ_0 die Dichte der Substanz bei 0° bezeichnet.²⁾ Handelt es sich

1) Verdet-Rühlmann, Wärmethorie 1. p. 481—484.

2) Setzt man in den für dp umgeformten Ausdruck z. B. $dt = +4,5^\circ$, $c_p = 1,0006$, $\rho_0 = 0,001$ kg, $t = 10,7^\circ$, also $T = 284,7$ und $\alpha = 0,00011$, so ergibt sich in diesem Falle ein Druck von 6110,6 kg auf 1 qcm oder von 5913,6 at., ein Werth, der also noch beträchtlich erheblicher sein würde, wie derjenige Druck, welchem nach Bunsen (Wied. Ann. 24. p. 330. 1885) eine in der Nähe einer Glasfläche befindliche Wasserschicht exponirt sein soll.

also um Wasser, so folgt, dass eine Verdichtung desselben zwischen 0° und 4° , wo α negativ ist, eine Abkühlung, über 4° eine Erwärmung zur Folge haben muss. Bekanntlich ist diese theoretische Schlussfolge durch Compressionsversuche von Joule¹⁾ bestätigt worden.

Joule fand bei einer Temperatur t und einem Druck p in Kilogrammen auf 1 qcm die Temperaturzunahme θ (dt) in Centigraden:

t	p	θ	t	p	θ
	kg			kg	
1,20 ^o	26,19	- 0,0088 ^o	30,00 ^o	26,19	+ 0,0544 ^o
5,00	26,19	+ 0,0044	31,37	16,17	0,0394 ^o
11,69	26,19	0,0205	40,40	16,17	0,0450
18,38	26,19	0,0314			

Dem gegenüber widersprechen, was die Temperaturänderungen beim Benetzen eines Pulvers mit Wasser betrifft, meine Beobachtungen der Annahme einer Verdichtung, soweit obige Gleichung eben hier überall Anwendung finden darf. Zugleich müsste ausserdem bei Annäherung an das Dichtigkeitsmaximum die Temperaturänderung im Falle einer Verdichtung abnehmen und bei 4° selbst Null werden; die oben mitgetheilten Werthe zeigen aber auch hierin nichts dem Entsprechendes, sondern vielmehr eine nahezu gleiche Temperaturerhöhung, sowohl über als unter 4° . Somit scheint mir ein Verdichtungsprocess, wie ihn Jungk nachgewiesen zu haben glaubt, bei der in Frage stehenden Erscheinung nicht im wesentlichen die Temperaturänderung zu bedingen.

Es mag auch noch hinzugefügt werden, dass im Falle einer Verdichtung des Wassers in den Poren des festen Körpers entsprechend der von J. Thomson²⁾ theoretisch abgeleiteten, durch die Versuche von W. Thomson³⁾, Mousson⁴⁾, Dufour⁵⁾, Bottomley⁶⁾ u. a. experimentell bestätigten Folge-

1) Joule, Phil. Trans. 149. p. 135. 1859.

2) J. Thomson, Edinburgh Trans. 16. p. 5. 1849.

3) W. Thomson, Phil. Mag. (3) 37. p. 123. 1850.

4) Mousson, Pogg. Ann. 105. p. 161. 1858.

5) Dufour, Pogg. Ann. 114. p. 530. 1861.

6) Bottomley, Pogg. Ann. 148. p. 492. 1873; Nature 5. 4. Jan. 1872. p. 185.

rung für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck eine Erniedrigung des Gefrierpunktes auch hier sich geltend machen müsste. Es ist mir jedoch bei einer Reihe diesbezüglicher Versuche in keinem Falle gelungen, eine solche nachzuweisen. Dagegen trat, was vielleicht für die von B. Schwalbe¹⁾ gegebene Erklärung der Eishöhlen von Wichtigkeit sein dürfte, wenn das aus Kieselsäure und Wasser bestehende Gemisch nicht beständig durch Rühren in Bewegung erhalten wurde, eine Unterkältung oft bis -8° ein.

Gegen eine chemische Reaction bei der Benetzung, die z. B. Tate²⁾ annimmt, spricht sich schon Pouillet aus, obgleich gerade bei seinen Versuchen, speciell was diejenigen mit organischen Körpern anlangt, eine solche Einwirkung durchaus nicht unwahrscheinlich ist; allein die bei 100° getrocknete, sorgfältig gereinigte und geglühte amorphe Kieselsäure wird von den bei meinen Beobachtungen angewandten Flüssigkeiten nicht angegriffen, sodass die nachgewiesene Temperaturänderung nicht in einer chemischen Einwirkung der flüssigen und festen Substanzen ihre Begründung finden kann.

Endlich könnte man annehmen, dass die benutzten Pulver, speciell Kieselsäure, in den angewandten Flüssigkeiten quellungsfähig sind. E. Wiedemann und Lüdeking³⁾ haben neuerdings gezeigt, dass bei der eigentlichen Quellung von Colloiden Wärme producirt wird. Ob eine solche Annahme berechtigt ist, mag dahingestellt bleiben. Will man auch sie nicht zulassen, so ist es nur möglich, dass auf eine bisher noch unbekannte Weise beim Benetzen eines festen Körpers potentielle Molecularenergie in Wärme übergeht, also eine Art physikalisch-chemischer Process stattfindet, der sich lediglich auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und festem Körper beschränkt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg.

1) B. Schwalbe, Ueber Eishöhlen etc., Berlin 1886.

2) Tate, l. c. p. 509.

3) E. Wiedemann u. Lüdeking, l. c. p. 145.

VI. *Bestimmung der Tonhöhe einer Stimmgabel
mit dem Hipp'schen Chronoskop;
von Viktor v. Lang.*

(Aus dem 93. Bde. der Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. zu Wien
vom 28. März 1886, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 8.)

Ich habe in der Sitzung vom 11. November vorigen Jahres über Versuche berichtet, die ich unternommen, um mit Hilfe des Hipp'schen Chronoskops die Schwingungszahl einer \bar{a} Stimmgabel zu ermitteln. Die Versuche wurden damals fortgesetzt und die befolgte Methode noch in mehreren Details verbessert. Als Resultat schien mir hervorzugehen, dass die von mir vorgeschlagene Methode, wenn sie auch nicht an die Genauigkeit stroboskopischer Versuche heranreicht, doch fähig ist, die Tonhöhe einer \bar{a} Stimmgabel bis auf $\frac{1}{100}$ Schwingung genau zu geben. Da dieses Resultat besonders mit Rücksicht auf die Einfachheit der dazu nöthigen Apparate gewiss befriedigend ist, will ich jetzt meine Versuche ausführlicher beschreiben.

Es handelt sich bei meiner Methode darum, erstens die Schwebungen, welche die Stimmgabel in einer bestimmten Zeit mit der Feder des Chronoskops macht, zu zählen, zweitens die Anzahl der Schwingungen, welche während dieser Zeit die Feder des Chronoskops vollführt, an diesem Apparate abzulesen.

Die benutzte \bar{a} Stimmgabel war vor mehreren Jahren durch die Herren Lenoir und Forster von König in Paris bezogen worden, hat die gewöhnliche Form und ist mit LA₃, 870 VS und dem König'schen Monogramm bezeichnet. Mit Bezug auf ihren lang andauernden Ton kann sie als besonders gelungen betrachtet werden. Da ja auf die Tonhöhe einer solchen Gabel die Temperatur vom größten Einflusse ist, so musste vor allem eine Anordnung getroffen werden, um den Ton der Gabel auch aus der Entfernung hörbar zu machen, damit nicht die Nähe des Beobachters denselben beeinflusse.

Zu diesem Zwecke wurde die Stimmgabel, Fig. 8, an die Endfläche eines Holzstabes (Länge 160, Durchmesser 2,6 cm) geschraubt, das andere Ende desselben aber mit einer gleichfalls hölzernen Scheibe (Durchmesser 8 cm) versehen. Diese Scheibe vermittelt die Abgabe des Tones an den Beobachter, welcher sein Ohr nur in die Nähe der Scheibe bringt, solange der Ton noch stark ist, es aber bei abnehmender Schallstärke ganz an die Scheibe anlegt.

Der Stab ist in den Entfernungen von 21,5 und 101,5 cm vom Stimmgabelende weg durch zwei Holzstücke geführt, welche nach oben Haken zum Aufhängen des Stabes, nach unten aber die Drehungsaxen zweier Hebel tragen. Diese Hebel dienen dazu, die Stimmgabel vom Scheibenende aus anschlagen zu können. Von diesem Ende aus gerechnet sind die Längen der vier Hebelarme 52, 62, 19 und 37 cm; der letzte Hebelarm trägt einen mit Leder überzogenen Holzknopf. Dieser Knopf schlägt gegen die Stimmgabel, wenn der erste Hebelarm gegen den Stab gedrückt wird, was leicht mit dem Daumen der den Stab umfassenden Hand ausgeführt werden kann. Die beiden mittleren Hebelarme sind durch eine Schnur von passender Länge verbunden.

Die ganze Vorrichtung wurde schliesslich mittelst zweier Schnüre an zwei Statifen ungefähr 120 cm über dem Fussboden aufgehängt. Auf diese Weise war es möglich, bei mässigem Anschlag der Gabel ihren Ton ohne Schwierigkeit drei Minuten lang verfolgen zu können.

Wenn nun auch die soeben beschriebene einfache Anschlagsvorrichtung ihrem Zwecke genügte, so ist es selbstverständlich, dass ein Anschlag, wie beim Clavier, wo der Hammer immer nur äusserst kurze Zeit mit der Saite in Berührung bleibt, noch vorzuziehen wäre. Namentlich müsste man mit einem solchen Anschlag eine Normalstimmgabel versehen, für deren Aufbewahrung mir eine Aufhängevorrichtung wie die beschriebene sehr zweckmässig erscheint. Von einer Normalstimmgabel wird ja nicht verlangt, dass sie einen starken Ton gibt, sondern dass man ihre Schwebungen mit einer anderen Gabel bei constanter Temperatur möglichst lange verfolgen könne. Hierbei kann die zweite

Gabel an einem der zwei Holzblöcke befestigt, und mit einem Klöppel, der an seinem Ende eine Korkkugel trägt, angeschlagen werden. Vorzuziehen würde es sein, die zweite Gabel an einer ähnlichen Anschlagsvorrichtung zu befestigen und ihren Ton mit dem anderen Ohre zu beobachten.

Was das Chronoskop betrifft, so wurde vor allem die Feder, welche beim Schwingen durch ihren Eingriff ins Steigrad die Regulirung des ganzen Uhrwerkes besorgt, in ihrem schwingenden Theile so lange verlängert, bis sie einen Ton von ungefähr 433 ganzen Schwingungen in der Secunde gab. Natürlich war es dann auch nöthig, die Backen, zwischen denen diese Feder eingespannt ist, auf der hinteren Platte des Uhrwerkes zu versetzen.

Da diese Feder ursprünglich für einen viel höheren Ton bestimmt war, so durfte es nicht Wunder nehmen, dass sie ungebührlich verlängert verschiedene Töne geben konnte, und es musste häufig der gewünschte Grundton erst durch Zupfen der Feder an ihrem Ende mittelst eines Holzstäbchens hergestellt werden. Dies würde natürlich bei einer von vornherein für den Ton \bar{a} verfertigten Feder wegfallen.

Für die Beobachtung der Schwebungen zwischen Gabel und Feder erwies sich aber die Art der Unterstützung des Chronoskops als sehr wichtig. Dasselbe stand anfangs auf einem eisernen Tischchen, das nur darum gewählt worden war, weil dadurch die Feder in die Höhe des Kopfes des sitzenden Beobachters gelangte. Während so das rechte Ohr des Beobachters etwa 20 cm von der Feder entfernt war, lag das linke Ohr unmittelbar an der Scheibe des Stimmgabelapparates. Die Schwebungen zwischen Gabel und Feder waren aber oft sehr schwierig wahrzunehmen und immer nur, wenn die Gabel sehr stark tönte. Dieselbe musste daher bei einer Beobachtungsdauer von drei Minuten wiederholt angeschlagen werden, was allerdings mit keinen besonderen Störungen verknüpft ist. Dies alles änderte sich aber mit einem Schlage, als das Chronoskop auf eine resonirende Unterlage gestellt wurde, nämlich auf ein Brett von den Dimensionen $48 \times 31 \times 2,5$ cm, an welches vier starke Füße

58 cm hoch geschraubt worden waren. Die Flüsse sind unten durch Leisten miteinander verbunden, über welche ein Brett gelegt ist, das der Stabilität halber mit verschiedenen schweren Gegenständen belastet wurde. Man hörte nunmehr die Schwebungen mit grösster Deutlichkeit, und dieselben konnten bei einmaligem mässigen Anschlagen der Gabel leicht drei Minuten lang gezählt werden; das Geräusch des schnell laufenden Uhrwerkes trat ganz in den Hintergrund.

Beim Zählen der Schwebungen wurde nur immer von 1—10 gezählt, nach je zehn Schwebungen aber die Axe eines Tourenzählers mittelst einer kleinen Kurbel umgedreht.

Es handelte sich jetzt nur noch mehr darum, das Zählwerk am Anfange der Beobachtungszeit auszulösen, am Ende derselben aber zu arretiren. Dies sollte natürlich automatisch mit Hülfe eines galvanischen Stromes durch das Sekundenpendel einer Uhr geschehen, welches an seinem Ende zu diesem Zwecke mit einem Platindrahte versehen worden war. Die Quecksilberkuppe, durch welche der Draht bei jeder Schwingung hindurch ging, stand aber seitlich von der Ruhelage des Pendels, sodass die Stromschliessung nicht in gleichen Intervallen stattfand, sondern immer je zwei Contacte rasch aufeinander folgten, welches Spiel sich alle zwei Secunden wiederholte. Diese Anordnung wurde getroffen, um mehr Zeit zu gewinnen für die Schliessung des Stromes zu einer bestimmten Secunde, welche immer ungerade sein musste. Das Schliessen des Stromes in dem einen Sinne am Anfange der Beobachtung und das Schliessen desselben im entgegengesetzten Sinne am Ende wurde von einem Gehilfen besorgt, und so durch denselben das Zeigerwerk zuerst ausgelöst, dann arretirt.

Hierzu musste noch der aus weichem Eisen bestehende Anker des Hipp'schen Chronoskop's, welcher zwischen den beiden Electromagneten desselben spielt, durch einen Magnet ersetzt werden, und der Strom musste durch beide Electromagnete hintereinander so geleitet werden, dass entgegengesetzte Pole gegenüber zu liegen kommen. Der polarisirte Anker, welcher anfangs am oberen Electromagnet liegt, wird durch Schliessung des Stromes von dem unteren Electro-

magnet angezogen und bleibt auf demselben auch nach Unterbrechung des Stromes so lange liegen, bis ein umgekehrter Strom ihn wieder in seine Anfangsstellung bringt. Natürlich musste, um dies zu erreichen, den beiden Spiralfedern, die nach oben und unten auf den Anker wirken, eine passende Spannung ertheilt werden.

Das Stahlstück, welches an Stelle des weichen Ankers gesetzt wurde, brauchte übrigens gar nicht magnetisirt zu werden, da dies gleich bei der ersten Stromschliessung von den Electromagneten selbst besorgt wurde. Um die Auswechslung des weichen und des polarisirten Ankers leicht bewerkstelligen zu können, wurde durch die Grundplatte des oberen Electromagneten ein Loch gebohrt, sodass man mit dem Schraubenzieher leicht an die Schraube gelangt, mit welcher der Anker an den Hebel befestigt ist, der die Auslösung des Zeigerwerkes besorgt.

Der Gang der Beobachtungen, bei welchen als Stromquelle sechs Smeeelemente benutzt wurden, ist nun folgender. Nachdem das Uhrwerk des Chronoskopes in Gang gesetzt und die Stimmgabel angeschlagen, wird von dem Gehilfen zu einer bestimmten geraden Secunde der geöffnete Commutator geschlossen. Bei der nächsten ungeraden Secunde wird dann durch den Strom das Zeigerwerk ausgelöst, worauf der Commutator sogleich wieder geöffnet wird. Das Fallen des Ankers auf den unteren Electromagnet gibt zugleich dem Beobachter das Zeichen, dass jetzt das Zählen der Schwebungen zu beginnen hat. Nach drei Minuten wird bei derselben geraden Secunde der Commutator vom Gehilfen im entgegengesetzten Sinne geschlossen, bei der nächsten ungeraden Secunde das Zeigerwerk arretirt und durch das Abfallen des Ankers dem Beobachter das Ende der Beobachtungszeit angezeigt. Man hat nun nur mehr die beobachtete Zahl der Schwebungen zur Angabe des Zeigerwerkes zu addiren und diese Summe durch die Zahl der verflossenen Secunden zu dividiren, um die Tonhöhe der benutzten Stimmgabel in ganzen Schwingungen zu erhalten.

Es wäre gerade nicht nothwendig, nach dem ersten Schliessen des Stromes denselben sogleich wieder zu unter-

brechen, man könnte denselben geschlossen lassen bis zur schliesslichen Umkehrung desselben. Allein es zeigte sich, dass bei den Stromschliessungen, die ja alle zwei Secunden stattfinden, der Anker immer einen kleinen Stoss erhält, welches Geräusch natürlich für den Beobachter störend ist.

Nach vorhergehendem Schema habe ich an einer Reihe von Tagen die Tonhöhe meiner Stimmgabel untersucht; verschiedene Temperaturen konnten nur auf künstlichem Wege theilweise durch Heizung des Beobachtungszimmers selbst erhalten werden. Besonders im letzteren Falle ist die Ermittlung der Temperatur der Gabel sehr unsicher. Dieselbe wurde an einem grossen Metallthermometer von Herrmann und Pfister abgelesen, welches möglichst nahe der Gabel aufgehängt worden war. Ein solches Thermometer wurde gewählt in der Erwartung, dass seine Empfindlichkeit gegen Aenderungen der Temperatur dieselbe sein dürfte, wie die der Stimmgabel. Diese Voraussetzung wurde jedoch nicht weiter geprüft; es ist aber die Temperaturbestimmung auch aus dem Grunde mangelhaft, als bei den schlechten räumlichen Verhältnissen des physikalischen Cabinets nur ein sehr kleines Zimmer zu diesen Versuchen zu Gebote stand, dessen Temperatur durch die Anwesenheit zweier Menschen natürlich sehr beeinflusst wird.

Auch der ungleiche Gang meiner Pendeluhr, eines von der hiesigen Sternwarte ausgemusterten Exemplares, dürfte den absoluten Werth der nachfolgenden Beobachtungen beeinträchtigen. Allerdings war der Umstand für ihren Gang nicht günstig, dass nur beim Versuch Ströme durch sie hindurchgingen. Bei eigentlichen Normalbeobachtungen müsste jedenfalls Sorge getragen werden, dass bei jedem Pendelschlag ein Strom von constanter Intensität und Richtung geschlossen wird.

Eine andere Fehlerquelle kann leicht durch den Versuch selbst eliminirt werden, ich meine den Umstand, dass Auslösung und Arretirung des Zählwerkes nicht in gleichen Zeiten nach Stromschluss erfolgen. Da dieser Umstand unabhängig ist von der Dauer der Beobachtungszeit, braucht man nur zwei Versuche von verschiedener Dauer anzustellen.

Zählt man die Schwingungen einmal drei Minuten lang, dann darauf nur eine Minute lang, so wird der Unterschied der beiden Zahlen die in zwei Minuten vollführten Schwingungen frei von dem berührten Fehler geben.

Bei manchen der später angeführten Beobachtungen war dieser Fehler nicht zu bemerken, besonders dann nicht, wenn die Electromagnete sehr gut functionirten; an anderen Tagen waren in den Beobachtungen von ein und drei Minuten allerdings kleine Unterschiede, und zwar in dem einen und in dem anderen Sinne zu entdecken. Eine Aenderung in dem Betrage dieses Unterschiedes trat aber nur ein, wenn die Stromstärke sich geändert hatte. So wurden z. B. am 5. December folgende Beobachtungen angestellt.

Minuten	Schwingungen	Minuten	Schwingungen
3	78418 —	1	— 26131
3	78417 —	1	— 26132
1	— 26135	1	— 26137
1	— 26186	3	78414 —
3	78412 —	1	— 26138
1	— 26123	1	— 26138
3	78406 —	1	— 26137
3	78412 —	3	78412 —
3	78411 —	Mittel	78412,75 26135,22

Den beiden Mitteln entsprechen die Tonhöhen:

435,626 und 435,587,

während die zwei Minuten entsprechende Differenz derselben die Zahl: 435,646

gibt. Am 10. December dagegen, nachdem die Säure der Batterie erneuert und die Spannung der Spiralfedern geändert worden war, wurden auf dieselbe Weise die Zahlen:

435,525 und 435,572

und aus der Differenz 435,500 gefunden. Die an diesen zwei Tagen beobachteten Abweichungen waren aber die stärksten, die überhaupt beobachtet wurden.

Die nachfolgende Uebersicht gibt sämtliche Beobachtungen vom 28. November vorigen Jahres angefangen, von welchem Zeitpunkte an der Apparat zur vollkommenen Zufriedenheit functionirte. Einige Zahlen, bei denen offenbar Irrthümer unterliefen, sind natürlich ausgelassen. Die angegebenen Tonhöhen sind Mittelwerthe, wobei die Anzahl

der Einzelbeobachtungen, aus denen sie abgeleitet, freilich sehr variirte: 4—17.

1885		t° C.	Beobachtung	Rechnung	B.—R.	
November	28.	6 ^h p. m.	14,5	435,665	435,650	+15
"	29.	12	14,0	645	674	-29
"	30.	9 a. m.	14,0	663	674	-11
		5 p. m.	18,0	474	480	-6
		9	19,1	408	427	-19
December	1.	3	17,0	512	529	-17
"	2.	12	15,8	607	587	+20
"	3.	12	15,0	632	626	+6
"	4.	12	14,7	621	640	-19
"	5.	12	14,3	646	660	-14
"	7.	11 a. m.	14,2	678	665	+13
"	8.	10	14,4	663	655	+8
"	9.	3 p. m.	17,0	508	529	-21
"	10.	5	18,2	500	471	+29
"	11.	1	16,3	564	563	+1
"	12.	11 a. m.	14,8	679	635	+44

Der Rechnung wurde die Formel:

$$n = a - b(t - 15)$$

zu Grunde gelegt und die Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Ihre Werthe sind:

$$a = 435,626 \pm 0,005, \quad b = 0,0484 \pm 0,0022,$$

wobei der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Bestimmung: $\pm 0,015$ ist. Die mit diesen Constanten berechneten Werthe sind oben sammt den übrig bleibenden Fehlern angegeben.

An diesen Zahlen ist aber noch eine Correction wegen des Ganges der Uhr anzubringen. Dieselbe accelerirte während der vierzehntägigen Beobachtungszeit um 50 Secunden, freilich nicht gleichförmig. Es war also die Secunde im Verhältniss von 24192/24193 zu kurz, und das vorstehende Resultat ist um $1/24193$ zu erhöhen. Somit ergibt sich für die Schwingungszahl der benutzten Stimmgabel die Formel:

$$\begin{aligned} n &= 435,644 - 0,0484(t - 15) \\ &= 435,644 [1 - 0,0001111(t - 15)]. \end{aligned}$$

Regierungsrath Prof. L. A. Zellner, Generalsecretär der hiesigen Gesellschaft der Musikfreunde und des Conservatoriums, hatte die Güte, meine Stimmgabel mit einer zu vergleichen, die er in neuerer Zeit von König bezogen hat,

und die genau 435 Schwingungen bei 20° C. machen soll. König hat ja mit Hülfe der ingeniösen Stimmgabeluhr \bar{n} Stimmgabeln von genau bekannter Schwingungszahl hergestellt. Prof. Zellner fand den Unterschied der beiden Stimmgabeln bei ungefähr 20° C. gleich 0,499 ganzen Schwingungen, mit einer Unsicherheit von höchstens 0,004 Schwingungen, welches Resultat durch Beobachtung der Schwebungen beider Stimmgabeln mit verschiedenen Gabeln erhalten worden war. Demzufolge würde die von mir untersuchte Stimmgabel bei 20° C. die Tonhöhe 435,499 haben, während meine Bestimmung 435,402 gibt.

Obwohl ich bei den angeführten Versuchen mehr die Absicht hatte, die Anwendbarkeit meiner Methode zu prüfen, als Normalbestimmungen zu machen, so kann ich doch kaum den obigen Unterschied von 0,097 auf Rechnung der Ungenauigkeit meiner Versuche bringen.

VII. Ueber den Randwinkel einander berührender Flüssigkeiten; von K. Fuchs.

(Hierzu Taf. I Fig. 8—23.)

Durch die Bildung von freier Oberfläche an einer Flüssigkeit wird Arbeit geleistet. Es ist dies auch dann der Fall, wenn in der Oberflächeneinheit keinerlei Structuränderung vor sich geht, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt (Fig. 9). Jedes Molecül der Flüssigkeit wirkt bis auf eine gewisse Entfernung r anziehend auf andere Molecüle. Wenn wir ein freies einzelnes Molecül m haben, und wir führen in seine Wirkungssphäre ein zweites Molecül ein, dann wird dieses angezogen; es legt sich an das erste Molecül an, und hierdurch wird Arbeit geleistet. Dasselbe geschieht, wenn wir ein zweites, drittes etc. Molecül einführen. Ein Molecül leistet das Maximum an Arbeit, wenn seine ganze Attractionsphäre mit Molecülen gefüllt ist, oder wenn es, wie wir auch sagen können, gesättigt ist, denn dann ist kein

Raum für weitere Molecüle mehr vorhanden. Die Molecüle im Inneren einer Flüssigkeitsmasse, z. B. a , sind alle gesättigt; diejenigen Molecüle jedoch, deren Entfernung von der Oberfläche oo' kleiner als r ist, die also in der Oberflächenhaut liegen, sind sämtlich ungesättigt, indem derjenige Theil der Attractionssphäre, der über die Oberfläche hinausragt, keine Flüssigkeitsmolecüle enthält. Wenn also die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert wird, dann werden Binnenmolecüle in Grenzhautmolecüle, d. h. gesättigte Molecüle in ungesättigte verwandelt. Wenn man aber gesättigte Molecüle in ungesättigte verwandeln will, muss man ihnen einen Theil der sättigenden Flüssigkeit entreissen, und dies erfordert Arbeit; Oberflächenbildung erfordert also Arbeit, und dieselbe besteht in der Entsättigung der Molecüle der Grenzschicht. Oberflächen können wir aber an einer Flüssigkeit auf zwei ganz verschiedene Arten bilden. Erstens können wir mit Ueberwindung der Cohäsion eine Flüssigkeitsmenge vom Querschnitte $=1$ entzwei reissen (Fig. 10); hierbei bilden sich zwei Oberflächeneinheiten, nämlich eine an der Flüssigkeitsmenge A , und eine zweite an der abgehobenen Menge B . Die Arbeit, die durch das Zerreißen der Flüssigkeit geleistet worden ist, wollen wir mit $2c$ bezeichnen, dergestalt, dass also auf die Flächeneinheit die Arbeit c fällt. — Wir können aber zweitens dadurch die Oberflächeneinheit bilden, dass wir den Rand nn' der Flüssigkeit um die Längeneinheit bis vv' hinauschieben (Fig. 11). Für die Längeneinheit des Randes nn' ist dann die Flächeneinheit $nn'mm'$ gebildet worden. Wenn die Spannung der Oberfläche auf der Randlängeneinheit nn' gleich p ist, dann ist die Arbeit, die zur Bildung der Flächeneinheit erforderlich ist, gleich $p \cdot 1$, wenn der Weg $nm = 1$ ist. — Nun ist es ein Erforderniss der Mechanik, dass die geleistete Arbeit dieselbe ist, auf welche Weise immer Binnenflüssigkeit in Grenzhautflüssigkeit verwandelt wird. Es muss also $c = p \cdot 1$ sein, oder:

$$c = p.$$

Dies ist die Fundamentalgleichung, von der wir ausgehen werden. Wir wollen sie in Worte fassen. c bedeutet die Entsättigungsarbeit, die geleistet wird, wenn die Oberflächen-

einheit gebildet wird; p ist die Spannung der Oberflächeneinheit per Längeneinheit des Randes; $2c$ ist die Arbeit, die geleistet wird, wenn die Flüssigkeit mit Ueberwindung der Cohäsion in der Ausdehnung der Flächeneinheit zerrissen wird. Wir können also sagen:

Die Entsättigungsarbeit für die Flächeneinheit ist gleich der Spannung der Oberflächeneinheit (multiplicirt mit Eins). Die Zerreißungsarbeit für die Flächeneinheit ist das Doppelte der Oberflächenspannung (multiplicirt mit Eins).

Nun ist es leicht, die Erscheinungen zu berechnen, welche sich bei der Berührung mehrerer Flüssigkeiten zeigen müssen. Suchen wir zuerst die Spannung zu berechnen, welche in der Contactschicht zweier einander berührender Flüssigkeiten herrscht. (Richtiger ist es, wenn wir von einer Contactdoppelschicht sprechen, weil ja zwei Oberflächenhäute in der Contactfläche sich berühren) (Fig. 12). Wenn A und B Theile derselben Flüssigkeit A sind, dann soll die Arbeit, welche die Molecularkräfte pro Einheit neu gebildeter Fläche leisten, sobald B von A abgerissen wird, gleich $-a$ sein. Natürlich wird dann umgekehrt, wenn man die beiden Theile A und B wieder in Berührung miteinander bringt, durch die Molecularkräfte die positive Arbeit $+a$ geleistet. — Wenn zweitens beide Theile, d. h. A und B aus derselben Flüssigkeit B bestehen, dann wird die Arbeit der Molecularkräfte pro Flächeneinheit beim Zerreißen gleich $-b$, beim Zusammenfügen gleich $+b$ sein. Es ist leicht zu sagen, wovon die Grösse dieser Arbeiten a und b abhängt. Sie hängt offenbar davon ab, innerhalb welcher Grenzen r_1 und r_2 jedes Molecül der betreffenden Flüssigkeit anziehend wirkt, und wie gross die Intensität ist, mit der die Kraft in jeder zwischen r_1 und r_2 liegenden Entfernung wirkt. — Wenn drittens die untere Flüssigkeit A ist, während der obere Theil aus der Flüssigkeit B besteht, dann wirkt wieder eine dritte Kraft, die die beiden Flüssigkeiten aneinander haften macht. Die Kräfte im ersten und zweiten Falle waren die betreffenden Cohäsionskräfte; jetzt haben wir es mit der Adhäsionskraft zu thun, welche wieder innerhalb anderer Grenzen und nach

einem anderen Gesetze der Entfernungen wirkt. Die Arbeit, welche durch die Adhäsionskräfte geleistet wird, wenn wir die Adhäsion überwinden und die beiden Flüssigkeiten voneinander abreißen, soll pro Flächeneinheit gleich $-c$ sein; die Arbeit, die durch die Zusammenfügung der Flüssigkeiten pro Flächeneinheit geleistet wird, ist dann gleich $+c$. Hierbei ist aber ein Umstand sehr wohl zu bemerken: Wenn eine Flächeneinheit der Contactfläche aufgerissen wird, dann sind zwei Einheiten freier Oberfläche gebildet worden; die geleistete Arbeit ist also nicht $1c$, sondern $2c$. Umgekehrt sind beim Zusammenfügen zweier Flächeneinheiten zwei Einheiten verschwunden, und die von der Molecularattraction geleistete Arbeit ist also $2c$.

Denken wir uns nun, dass die Contactfläche der beiden Flüssigkeiten die Grösse 0 besitzt, und dass sie um die Flächeneinheit vergrößert werden soll. Dann können wir die Bildung der Flächeneinheit auf zwei Arten bewerkstelligen. Die erste Art (Fig. 13) besteht darin, dass wir die Längeneinheit nn' des Randes rr' um die Längeneinheit bis mm' hinausschieben. Wir haben hierbei die Spannung der Contactdoppellamelle zu überwinden. Diese Spannung wollen wir mit $-d$ bezeichnen; und da der Weg gleich Eins ist, so ist die bei der Neubildung der Flächeneinheit der Contactfläche geleistete Arbeit gleich $-d \cdot 1$. — Die zweite Art (Fig. 14), die Einheit der Contactdoppellamelle zu bilden, ist folgende. Wir bilden erstens die Einheit rr' freier Oberfläche an der Flüssigkeit A ; hierbei wird die Arbeit $= -a$ durch die Molecularkräfte des A geleistet. Wir bilden zweitens die Einheit ss' freier Oberfläche an B ; hierbei leisten die Molecularkräfte von B die Arbeit $= -b$. Wir bringen drittens diese beiden neu gebildeten Flächeneinheiten rr' und ss' in Contact. Hierbei verschwinden aber zwei Flächeneinheiten, und es wird die Arbeit $= +2c$ durch die Adhäsionskräfte geleistet. Die Arbeiten, die durch die Bildung der Einheit der Contactfläche durch die Molecularkräfte geleistet werden, sind also $+2c - a - b$; für dieselbe Arbeit haben wir aber oben den Werth $-d \cdot 1$ gefunden. Da diese beiden Werthe einander gleich sein müssen, so muss die Gleichung

gelten (wobei wir den logisch wohl nothwendigen, aber unpraktischen Factor 1 weglassen wollen):

$$d = a + b - 2c.$$

Dies ist unsere zweite Hauptformel. Wenn wir die Vorzeichen so nehmen, wie sie geschrieben sind, dann drückt die Formel nicht die Arbeiten der Molecularkräfte, sondern die der Kraft aus, welche die Ausdehnung der Contactdoppel- lamelle veranlasst, und das positive d bezeichnet, dass die Oberflächenspannung eine Contractionstendenz ist.

Unsere Formel können wir leicht auf ihre Stichhaltig- keit prüfen, wenn wir voraussetzen, dass A und B dieselbe Flüssigkeit sind. Dann sind die Contactlamellen nichts anderes, als Binnenflüssigkeit, und sie zeigen folglich kei- nerlei Spannung. Die Kräfte, die wirksam sind, sind alle nur die Cohäsionskräfte der Flüssigkeit, und daraus folgt, dass $a = b = c$. Wenn wir diese Werthe aber einsetzen, dann finden wir thatsächlich $d = 0$. Die Formel liefert also das richtige Resultat.

Aus unserer Spannungsformel für Contactlamellen können wir ein interessantes Resultat ableiten. Wir können nament- lich schreiben:

$$\frac{1}{2}d = \frac{a + b}{2} - c.$$

Diese Formel lehrt aber sofort Folgendes (die termini sind wohl leicht verständlich):

Die Contactspannung ist contractiv, so lange die Adhäsionsarbeit kleiner ist, als das arithmeti- sche Mittel der beiden Cohäsionsarbeiten a und b ; sie ist gleich Null, wenn die Adhäsionsarbeit diesem Mittel gleich ist, sie ist expansiv, wenn die Adhäsion grösser ist, als jenes Mittel.

Betrachten wir zwei gewichtslose Flüssigkeiten A und B , die einander berühren (Fig. 15). Jede Flüssigkeit zeigt dann eine kugelige freie Oberfläche, und die Contactfläche $o o'$ ist ebenfalls eine Calotte. Wenn wir alles bisher Gesagte auf diesen Fall anwenden, dann finden wir, dass die freie Ober- fläche bei A die contractive Spannung a , die freie Oberfläche an B die Spannung b , die Contactlamelle des A die Span-

nung $a - c$, die Contactlamelle des B die Spannung $b - c$, die Contactdoppellamelle also die Spannung $a + b - 2c$ besitzt, wobei a und b durch die betreffende Cohäsion, c aber durch die Adhäsion bestimmt wird.

Wir können nun zunächst eine Bedingungsgleichung für die Krümmungsradien der drei Kugelflächen aufstellen. Der Druck, den die freie Oberfläche des A auf das Innere von A ausübt, ist $2a/r_1$; der Druck, den die freie Oberfläche des B auf das Innere von B ausübt, ist $2b/r_2$; der Druck, den die Contactdoppellamelle auf das Innere von A ausübt, ist $2(a + b - 2c)/\rho$. Der Druck, den das Innere von A erleidet, muss an allen Stellen derselbe sein. An der freien Oberfläche ist er nun gleich $2a/r_1$. An der Contactdoppellamelle ist er aber die Summe des Druckes der Doppellamelle und des in B infolge der Wirkung von dessen freier Oberfläche herrschenden Druckes. Wir haben also die Bedingungsgleichung:

$$2 \frac{a}{r_1} = 2 \frac{a + b - 2c}{\rho} + 2 \frac{b}{r_2} \quad \text{oder} \quad \frac{a}{r_1} - \frac{b}{r_2} = \frac{a + b - 2c}{\rho},$$

oder wenn wir den sehr oft sich wiederholenden Ausdruck $a + b - 2c$ der Kürze wegen mit x bezeichnen:

$$\frac{a}{r_1} - \frac{b}{r_2} = \frac{x}{\rho}.$$

Gehen wir nun zur Betrachtung der Winkel über. Der Umfang der Contactfläche ist eine Kante, in der sich drei Flächen treffen, nämlich die Contactfläche und die beiden freien Oberflächen der Flüssigkeiten. Fig. 16 zeigt, dass die beiden freien Flächen mit der Fortsetzung der Contactfläche die beiden Winkel α und β machen. In jeder Längeneinheit der Randkante müssen sich die drei Spannungen der drei Häute im Gleichgewicht halten. Um dies auszudrücken, zerlegen wir die Spannungen a und b der freien Oberflächen in ihre zur Contactfläche parallelen Componenten $a \cos \alpha$ und $b \cos \beta$, sowie in ihre zur Contactfläche normalen Componenten $a \sin \alpha$ und $b \sin \beta$. Wenn wir bedenken, dass die Spannung der Contactdoppellamelle gleich $a + b - 2c$ ist, dann finden wir als Bedingung des Gleichgewichtes:

$$a + b - 2c = a \cos \alpha + b \cos \beta, \quad a \sin \alpha = b \sin \beta.$$

Hieraus finden wir die Werthe für $\cos \alpha$ und $\cos \beta$, indem wir schreiben:

$$a \cos \alpha = x - b \cos \beta, \quad a \sin \alpha = b \sin \beta.$$

Wenn wir quadriren und addiren:

$$a^2 = x^2 - 2xb \cos \beta + b^2$$

$$\text{oder: } \cos \beta = \frac{x^2 + b^2 - a^2}{2xb}, \quad \cos \beta = \frac{x}{2b} \left(1 - \frac{a^2 - b^2}{x^2} \right)$$

und durch Analogie:

$$\cos \alpha = \frac{x}{2a} \left(1 + \frac{a^2 - b^2}{x^2} \right).$$

Wir können aus einer der Mittelformen noch eine andere Endform ableiten:

$$\cos \beta = \frac{x^2 + b^2 - a^2}{2xb}.$$

Der Zähler wird:

$$\begin{aligned} &= a^2 + b^2 + 4c^2 + 2ab - 4ac - 4bc + b^2 - a^2, \\ &= 2b^2 + 2ab - 4ac - 4bc + 4c^2, \\ &= 2b(b+a) - 4c(a+b) + 4c^2, \\ &= 2(a+b)(b-2c) + 4c^2 \end{aligned}$$

und daraus:

$$\cos \beta = \frac{2(a+b)(b-2c) + 4c^2}{2b(a+b-2c)}, \quad \cos \alpha = \frac{2(a+b)(a-2c) + 4c^2}{2a(a+b-2c)}.$$

Dasselbe Resultat können wir auch auf anderem Wege finden. Die Contactdoppellamelle (Fig. 17) sei no' und die freien Oberflächen $o'm'$ und $o'n'$, und es soll die Arbeit berechnet werden, welche geleistet wird, wenn die Contactdoppellamelle um die Strecke $oo' = s$ aufreißt, sodass dann die neuen freien Oberflächen om und on sind. Das Lamellenstück oo' von A schlägt sich dann empor und bildet dann oq' . Das Lamellenstück oo' von B schlägt sich hingegen hinunter und bildet das freie Oberflächenstück oq . Die alte freie Oberfläche hat sich dann bei A um $p'q' = s - s \cos \alpha = s(1 - \cos \alpha)$ verkürzt, und ebenso beträgt die Verkürzung der alten freien Oberfläche bei B $p'q = s - s \cos \beta = s(1 - \cos \beta)$. Da die betreffenden Spannungen a und b sind, so sind die durch Verkürzung der freien Oberflächen geleisteten Arbeiten $as(1 - \cos \alpha)$ und $bs(1 - \cos \beta)$. Bei diesem Aufreißen wird pro Randeinheit durch die Molecularkräfte die Arbeit $= -2sc$

geleistet, wie bereits eingangs erörtert worden ist, indem die freie Fläche s . 1 zweimal gebildet worden ist, nämlich einmal als op' an A und einmal als op an B . Gleichgewicht kann nur herrschen, d. h. der Riss wird nicht grösser und nicht kleiner, wenn die Summe der Arbeiten gleich Null ist oder:

$$as(1 - \cos \alpha) + bs(1 - \cos \beta) - 2sc = 0$$

oder:
$$a + b - 2c = a \cos \alpha + b \cos \beta.$$

Das ist aber dieselbe Gleichung, welche uns früher ausgedrückt hat, dass die zur Contactfläche parallelen Componenten der Spannungen der freien Oberflächen der Spannung der Doppellamelle gleich sein müssen. — Im übrigen verläuft die Rechnung wie oben.

Suchen wir noch einen Werth von $(\alpha + \beta)$. Zu diesem Zwecke nehmen wir die Bedingungsgleichungen:

$$a \cos \alpha + b \cos \beta = a + b - 2c, \quad a \sin \alpha - b \sin \beta = 0.$$

Die erste multipliciren wir mit $\cos \beta$, die zweite mit $\sin \beta$ und erhalten:

$$a \cos \alpha \cos \beta + b \cos^2 \beta = (a + b - 2c) \cos \beta, \\ a \sin \alpha \sin \beta = b \sin^2 \beta = 0.$$

Durch Subtraction erhalten wir:

$$a \cos(\alpha + \beta) + b = (a + b - 2c) \cos \beta$$

oder:
$$a \cos(\alpha + \beta) = x \cos \beta - b.$$

Wenn wir den oben gefundenen Werth von $\cos b$ einsetzen, erhalten wir:

$$a \cos(\alpha + \beta) = \frac{x^2 + b^2 - a^2}{2b} - b - \frac{x^2 - a^2 - b^2}{2b} \\ = \frac{a^2 + b^2 + 4c^2 + 2ab - 4ac - 4bc - a^2 - b^2}{2b} = \frac{4c^2 + 2ab - 4ac - 4bc}{2b}.$$

$$\cos(\alpha + \beta) = 2 \frac{c^2 - ca - cb + ab - \frac{1}{2}ab}{ab} = 2 \frac{(c-a)(c-b)}{ab} - 1,$$

$$\cos(\alpha + \beta) = 2 \left(1 - \frac{c}{a}\right) \left(1 - \frac{c}{b}\right) - 1.$$

Schliesslich wollen wir einen Ausdruck für die Winkelöffnung ϵ , welche die Contactfläche oo' vom Centrum der Kugel A aus gesehen zeigt, berechnen (Fig. 18). Es gilt:

$$\frac{\sin \epsilon}{\sin \delta} = \frac{oc'}{cc'} = \frac{r_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \delta}}.$$

Daraus findet man:

$$\sin^2 \varepsilon = \frac{r_2^2 \sin^2 \delta}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \delta}$$

und daraus:

$$\begin{aligned} \cos^2 \varepsilon = 1 - \sin^2 \varepsilon &= \frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \delta - r_2^2 \sin^2 \delta}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \delta} \\ &= \frac{(r_1 - r_2 \cos \delta)^2}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \delta} \end{aligned}$$

also:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{r_2 \sin \delta}{r_1 - r_2 \cos \delta}.$$

Nun ist:

$$\alpha + \beta + \delta + 2R = 4R \text{ oder } \alpha + \beta + \delta = 2R \text{ oder } \delta = 2R - (\alpha + \beta).$$

Wird dies eingesetzt, so findet man:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{r_2 \sin(\alpha + \beta)}{r_1 + r_2 \cos(\alpha + \beta)}.$$

Endlich ist die Distanz der beiden Centren d :

$$d^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \delta = r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(\alpha + \beta).$$

$$d = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(\alpha + \beta)}.$$

Die Zusammenstellung aller gefundenen Formeln gibt:

$$(1) \quad x = a + b - 2c = 2 \left(\frac{a+b}{2} - c \right).$$

$$(2) \quad \frac{a}{r_1} - \frac{b}{r_2} = \frac{a+b-2c}{c},$$

$$(3) \quad a \cos \alpha + b \cos \beta = a + b - 2c, \quad (4) \quad a \sin \alpha = b \sin \beta.$$

$$(5) \quad \cos \alpha = \frac{x}{2a} \left(1 + \frac{a^2 - b^2}{x^2} \right) = \frac{2(a+b)(a-2c) + 4c^2}{2a(a+b-2c)},$$

$$(6) \quad \cos \beta = \frac{x}{2b} \left(1 - \frac{a^2 - b^2}{x^2} \right) = \frac{2(a+b)(b-2c) + 4c^2}{2b(a+b-2c)},$$

$$(7) \quad \begin{cases} \cos(\alpha + \beta) = 2 \left(1 - \frac{c}{a} \right) \left(1 - \frac{c}{b} \right) - 1 = 1 - 2c \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - \frac{c}{ab} \right) \\ \quad \quad \quad = 1 - 2 \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) c + 2 \frac{c^2}{ab}, \end{cases}$$

$$(8) \quad \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{r_2 \sin(\alpha + \beta)}{r_1 + r_2 \cos(\alpha + \beta)} = \frac{\sin(\alpha + \beta)}{\frac{r_1}{r_2} + \cos(\alpha + \beta)},$$

$$(9) \quad d = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(\alpha + \beta)},$$

Wir wollen die Formeln discutiren.

Ad 1. Die Spannung in der Contactfläche ist contractiv oder expansiv, je nachdem die Adhäsionsarbeit kleiner oder grösser ist, als das arithmetische Mittel der Cohäsionsarbeiten der einander berührenden Flüssigkeiten. Ist sie gleich jenem Mittel, dann ist die Spannung gleich Null.

Betrachten wir den Fall, dass die Flüssigkeiten A und B identisch sind, d. h. $a = b = c$ ist. Dann ist die Contactspannung x laut (1) gleich Null. Der Winkel $(\alpha + \beta)$, den die beiden freien Oberflächen miteinander machen, wollen wir den Aussenwinkel nennen. Dieser Aussenwinkel wird laut (7) gleich 180° , weil $\cos(\alpha + \beta) = -1$ wird. Das heisst so viel, als dass die beiden freien Oberflächen ohne Bruch in einander übergehen. Die Werthe für $\cos \alpha$ und $\cos \beta$ nehmen die unbestimmte Form $0/0$ an, d. h. die Contactfläche kann jeden beliebigen Winkel mit den ineinander übergehenden freien Flächen machen. Laut (2) wird $r_1 = r_2$, d. h. beide Flüssigkeiten zeigen gleiche Krümmung, und ρ kann jeden beliebigen Werth (grösser als r_1 und r_2) annehmen. Die Winkelöffnung der Contactfläche wird unbestimmt, da $\text{tg } \varepsilon = 0/0$ wird. Die Distanz der Oberflächencentren wird laut (9) gleich Null. Alles das besagt, dass die beiden Flüssigkeiten eine Kugel bilden werden mit beliebiger Lage und Form der Contactfläche. Dieses Resultat stimmt aber mit dem, was man a priori über diesen Fall hat sagen können, und das spricht für die Richtigkeit der Formeln.

Betrachten wir den zweiten Fall, dass die eine Flüssigkeit, z. B. B eine ebene Oberfläche bildet, dass also $r_2 = \infty$ ist. Dann ist laut (2):

$$\rho = \frac{x}{a} \cdot r_1 = r_1 \left(1 + \frac{b - 2c}{a} \right).$$

Je kleiner also die Contactspannung ist, um so mehr flacht sich die freie Fläche von A ab (Fig. 19), und um so mehr wölbt sich die Contactfläche oder mit anderen Worten, um so tiefer sinkt A in B ein. — Aus (8) finden wir für die Contactöffnung ε :

$$\text{tg } \varepsilon = \text{tg } (\alpha + \beta) \quad \text{oder} \quad \varepsilon = (\alpha + \beta).$$

Der Aussenwinkel $(\alpha + \beta)$ ist aber, so wie α und β laut

(7), (5) und (6) unabhängig von den Radien und ausschliesslich eine Function der Molecularconstanten. Der Aussenwinkel ist also für je zwei Flüssigkeiten eine constante Grösse.

Betrachten wir drittens den Fall, dass die Cohäsion der einen Flüssigkeit, z. B. A , gleich unendlich ist, also $a = \infty$. Dann ist auch die Contactspannung laut (1) gleich unendlich. (2) können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{b}{ar_2} = \frac{1}{\rho} \left(1 + \frac{b-2c}{a} \right).$$

Daraus folgt für $a = \infty$, dass $r_1 = \rho$ ist, d. h. A bildet eine vollkommene Kugel, und die Contactfläche ist nicht abgeflacht. Aus (5) erhalten wir, indem wir Zähler und Nenner mit a^2 dividiren:

$$\cos \alpha = \frac{(1+o)(1-o) + o}{(1+o)} = +1.$$

α ist also gleich Null, d. h. A erhält dadurch, dass es mit B in Berührung kommt, gar keine Deformation. Aus (6) erhalten wir, wenn wir Zähler und Nenner mit a dividiren:

$$\cos \beta = \frac{(1+o)(b-2c) + o}{b(1+o)} = \frac{b-2c}{b} = 1 - 2\frac{c}{b}.$$

Der Randwinkel der zweiten Flüssigkeit hängt also nur von ihrer Cohäsion und ihrer Adhäsion an A ab. Wenn die Adhäsionsarbeit die Hälfte der Cohäsionsarbeit ist, dann ist $\cos \beta = 0$, d. h. der Randwinkel von B ist ein rechter. Es muss hervorgehoben werden, dass wir in dieser Abhandlung unter dem Randwinkel die Ergänzung desjenigen Winkels auf 180° verstehen, den man in der Regel als Randwinkel bezeichnet. — Für den Aussenwinkel finden wir aus (7):

$$\cos(\alpha + \beta) = 2(1-o) \left(1 - \frac{c}{b} \right) - 1 = 2 - \frac{2c}{b} - 1 = 1 - \frac{2c}{b}.$$

Das ist derselbe Werth, den wir für β gefunden haben. Es kommt das daher, dass, wie wir gefunden haben, $\alpha = 0$ ist. Die freie Oberfläche des B bildet also dann mit der Oberfläche von A einen rechten Winkel, wenn $2c = b$ ist.

Der Fall, dass die eine Cohäsion unendlich genommen wird, ist nichts anderes, als der Fall, dass eine Flüssigkeit an einem festen Körper adhärirt. Wenn wir die Wand eben

sein lassen wollen, und B soll einem festen Körper äquivalent sein, dann haben wir $b = \infty$ und $r_2 = \infty$ zu setzen. Wir erhalten dann aus (2):

$$\frac{a}{br_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{1}{\varrho} \left(1 + \frac{a-2c}{b} \right) \quad \text{oder} \quad o = \frac{1}{\varrho} \cdots \varrho = \infty,$$

d. h. die Contactfläche bleibt eben. Für $\cos \beta$ erhalten wir $\cos \beta = +1$, d. h. B erleidet durch A keine Deformation. Für $\cos \alpha$ erhalten wir:

$$\cos \alpha = 1 - \frac{2c}{a},$$

und dasselbe erhalten wir natürlich für $\cos(\alpha + \beta)$, da $\beta = 0$ ist. Wir können auch schreiben:

$$\cos \alpha = \frac{a-2c}{a}$$

oder, da $\cos \varphi = -\cos \alpha = -\cos(\alpha + \beta)$ ist:

$$\cos \varphi = \frac{2c-a}{a}.$$

Der Randwinkel ist daher spitz oder stumpf, je nachdem die Cohäsionsarbeit grösser oder kleiner ist, als die doppelte Adhäsionsarbeit.

Diese Formel für den Randwinkel an festen Wänden können wir aber auch direct ableiten. B ist die feste Wand, A ist die adhärende Flüssigkeit (Fig. 21). Wenn A sich längs der Strecke $pp' = s$ von B ablöst, dann ist die Ablösungsarbeit $= 2cs$. Die Verkürzung der freien Oberfläche des A beträgt $nm = s(1 - \cos \varphi)a$ und Gleichgewicht herrscht für:

$$s(1 - \cos \varphi)a = 2cs \quad \text{oder} \quad (1 - \cos \varphi)a = 2c,$$

$$a - 2c = a \cos \varphi, \quad \cos \varphi = \frac{a-2c}{a}.$$

Wenn die Adhäsionsarbeit $= o$ ist, dann ist der Randwinkel $p'pq = \psi = 0$, weil $\cos \varphi = -1$ wird. Wenn die Adhäsionsarbeit die Hälfte der Cohäsionsarbeit ist, dann stellt sich die freie Oberfläche senkrecht auf die Wand. Wenn die Adhäsionsarbeit der Cohäsionsarbeit gleich ist, also $c = a$, dann wird $\cos \varphi = -1$ oder $\cos \psi = 1$, d. h. die Flüssigkeit zerfliesst ganz an der Wand.

An der Hand der bisherigen Entwicklungen hat es gar

keine Schwierigkeit, die Formeln für drei und mehr einander berührende Flüssigkeiten abzuleiten. Wir wollen den Fall betrachten, dass zwei Flüssigkeiten *A* und *B* einander an einer festen Wand begegnen (Fig. 22). Zuerst wollen wir alle drei Körper flüssig sein lassen. Die Spannungen in den drei Contactflächen wollen wir mit p_{ab} , p_{ac} und p_{bc} bezeichnen. Dann gelten für das Gleichgewicht die Bedingungen (Fig. 23):

$$p_{ab} \cos \beta + p_{bc} \cos \gamma = p_{ac}, \quad p_{ab} \sin \beta = p_{bc} \sin \gamma,$$

was wir noch kürzer schreiben können:

$$z \cos \beta + x \cos \gamma = y, \quad z \sin \beta - x \sin \gamma = 0.$$

Wenn wir die erste Gleichung mit $\cos \gamma$, die zweite mit $\sin \gamma$ multipliciren, erhalten wir:

$$z \cos \beta \cos \gamma + x \cos^2 \gamma = y \cos \gamma, \quad z \sin \beta \sin \gamma - x \sin^2 \gamma = 0.$$

Daraus durch Subtraction:

$$z \cos (\beta + \gamma) + x = y \cos \gamma.$$

Nun wissen wir aber voraus, dass wir bei einer festen Wand die Cohäsion gleich unendlich zu setzen haben, und dass dann die Wand durch die anderen Flüssigkeiten keine Deformation erleidet, dass also $\gamma = 0$ wird. Wir können obige Formel daher so schreiben:

$$z \cos \beta = y - x \quad \text{oder} \quad \cos \beta = \frac{y - x}{z} = \frac{p_{ac} - p_{bc}}{p_{ab}}.$$

Wir müssen nun für die Spannungen ihre Werthe einsetzen. Wenn wir die drei ins Spiel kommenden Adhäsionsarbeiten mit g_{ab} , g_{ac} und g_{bc} bezeichnen, und a , b , c die drei Cohäsionsarbeiten sind, dann haben wir:

$$\begin{aligned} \cos \beta &= \frac{(a + c - 2g_{ac}) - (b + c - 2g_{bc})}{(a + b - 2g_{ab})} \\ &= \frac{a + c - 2g_{ac} - b - c + 2g_{bc}}{a + b - 2g_{ab}} = \frac{(a - 2g_{ac}) - (b - 2g_{bc})}{(a + b - 2g_{ab})}. \end{aligned}$$

Wenn wir die eine Flüssigkeit *B* verschwinden machen wollen, müssen wir $b = g_{bc} = g_{ab} = 0$ setzen. Wir erhalten dann:

$$\cos \beta = \frac{a - 2g_{ac}}{a},$$

und das ist unsere bereits früher gefundene Formel.

VIII. Zur dynamischen Gastheorie;
von B. W. Stankewitsch,

Docent der mathematischen Physik an der kaiserl. russ. Univ. Warschau.

Bekanntlich ist der strenge Beweis des Maxwell'schen Gesetzes der Energievertheilung auf dem Hülfsatz begründet, dass eine gewisse Functionaldeterminante der Einheit gleich sei.

Bis jetzt wurde dieser Hülfsatz unter der Annahme bewiesen, dass die Zusammenstöße der Molecüle in einer Wechselwirkung in die Ferne bestehen; die Beweisführung selbst bestand in den aufeinanderfolgenden Schlüssen von einem Zeitpunkte t auf den Zeitpunkt $t + dt$.

In meiner in russischer Sprache gedruckten Abhandlung¹⁾ habe ich einen Beweis des eben erwähnten Satzes gegeben, der auf der Hypothese beruht, dass die Zusammenstöße von Molecülen nach den Gesetzen des Zusammenstosses vollkommen elastischer homogener Bälle vor sich gehen.

Aber dieser Beweis war etwas zu umständlich; der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist ein einfacherer Beweis desselben Satzes.

Dieser letztere Beweis ist gegründet auf einem allgemeinen Theorem, das zum Satze über den „letzten Multiplikator“ führt.

Der Gedanke über die Möglichkeit einer solchen Vereinfachung meines ursprünglichen Beweises ist mir vom Hrn. Prof. Sonin aus Warschau gegeben.

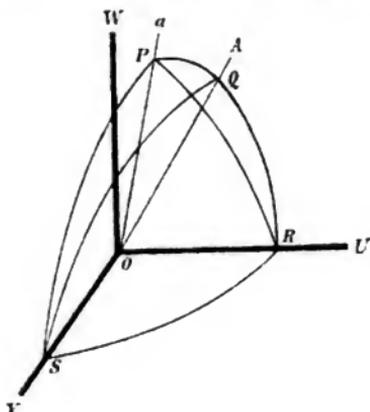
Betrachten wir zwei Molecüle, die im Zusammenstossen begriffen sind.

Wir haben also, unserer Hypothese gemäss, mit zwei homogenen elastischen Bällen zu thun, die mit bestimmten Geschwindigkeiten aneinander fliegen und dann voneinander abprallen.

Es befinde sich das Centrum eines der Bälle (Nr. 1) im Augenblicke des Zusammenstosses in O (s. die umstehende Figur). Es seien Ou , Ov , Ow die Coordinatenachsen.

1) B. W. Stankewitsch, Kinetische Gastheorie in mathematischer Darstellung. Moskau 1885.

Es seien die relativen Geschwindigkeiten des ersten Balles gegen den zweiten vor, resp. nach dem Stosse durch die Vektoren Oa und OA der Grösse und Richtung nach dargestellt. Bekanntlich müssen die beiden Vektoren gleich lang sein; wir wollen ihre gemeinschaftliche Länge durch \mathfrak{B}



bezeichnen.

Ferner sollen die Geschwindigkeitscomponenten der Bälle vor dem Stosse durch:

(g) $u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2,$

und nach dem Stosse durch:

(G) $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2, W_2,$

bezeichnet werden.

Schliesslich setzen wir den Winkel aOA gleich ϑ und den Winkel, den die Ebene aOA mit der Ebene aOu bildet, gleich ψ .

Wenn die Massen der Bälle durch m_1 und m_2 bezeichnet werden, so ist leicht einzusehen, dass die Grössen (G) sich durch die Grössen (g) folgendermassen ausdrücken lassen:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_1 = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \cos A, \\ V_1 = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \cos B, \\ W_1 = \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \cos \Gamma, \\ U_2 = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \cos A, \\ V_2 = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \cos B, \\ W_2 = \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \cos \Gamma. \end{array} \right.$$

Hier bedeuten A, B, Γ die Winkel, die der Vector OA mit den Coordinatenachsen bildet:

$$(2) \quad \mathfrak{B} = \sqrt{(u_1 - u_2)^2 + (v_1 - v_2)^2 + (w_1 - w_2)^2} = \sqrt{(U_1 - U_2)^2 + (V_1 - V_2)^2 + (W_1 - W_2)^2}.$$

Denken wir uns um den Punkt O als Centrum eine Kugel vom Radius Eins beschrieben. Diese Kugel sei durch

die Vektoren Oa , OA , Ou , resp. in den Punkten P , Q , R geschnitten.

Aus dem sphärischen Dreieck PQR haben wir dann:

$$(3) \quad \cos A = \cos \alpha \cos \vartheta + \sin \alpha \sin \vartheta \cos \psi,$$

wo α den Winkel bezeichnen soll, den die Vektoren Oa und Ou miteinander bilden.

Aehnlicherweise finden wir, dass:

$$(4) \quad \cos B = \cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta \cos (\psi + \mu),$$

$$(5) \quad \cos \Gamma = \cos \gamma \cos \vartheta + \sin \gamma \sin \vartheta \cos (\psi + \nu),$$

wo β und γ die Winkel bezeichnen, die der Vector Oa mit den Axen OV , resp. OW bildet, μ — den Winkel zwischen den Ebenen aOu und aOv , ν — den Winkel zwischen den Ebenen aOu und aOw .

Es ist Folgendes zu beachten: ich nehme an, es wachse der Winkel ψ von der Ebene aOu in der Richtung des Uhrzeigers; dabei soll das Auge des Beobachters von O nach a gerichtet sein; die Winkel μ und ν sollen von den Ebenen aOv , resp. aOw in derselben Richtung anwachsen.

Seien ferner Ψ , M , N die Winkel, die von der Ebene AOu mit den Ebenen AOa , AOv , AOW gebildet sind. Diese Winkel sollen von den Ebenen AOu , AOv , AOW in der Richtung des Uhrzeigers anwachsen; dabei soll das Auge des Beobachters von O nach A gerichtet sein.

Offenbar sind $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ bloß Functionen der Grössen (g) , und $\cos A$, $\cos B$, $\cos \Gamma$ dieselben Functionen der Grössen (G) . Nämlich:

$$(6) \quad \cos \alpha = \frac{u_1 - u_2}{g}, \quad \cos \beta = \frac{v_1 - v_2}{g}, \quad \cos \gamma = \frac{w_1 - w_2}{g},$$

$$(7) \quad \cos A = \frac{U_1 - U_2}{G}, \quad \cos B = \frac{V_1 - V_2}{G}, \quad \cos \Gamma = \frac{W_1 - W_2}{G}.$$

Ebenso sind μ , ν bloß Functionen der Grössen (g) , und M , N — bloß der Grössen (G) .

Es erhellt aus den Formeln (1), (2), (3), (4), (5), (6), so wie aus dem über μ und ν Gesagten, dass jede der Grössen (G) eine gewisse Function der Grössen (g) , ψ oder ϑ sein soll.

Aus dem sphärischen Dreieck PQR haben wir ferner:

$$(8) \quad \sin A \sin \Psi = \sin \alpha \sin \psi.$$

Es geht aus (8) hervor, dass Ψ auch eine gewisse Func-

tion der Grössen (g), ψ und ϑ ist (A ist eine Function der Grössen (G), deren jede, wie schon gesagt, durch die Grössen (g), ψ und ϑ ausgedrückt werden kann).

Der anfangs erwähnte Hilfssatz besteht nun darin, dass für einen beliebigen Werth von ϑ :

$$A = \Sigma \pm \frac{\partial U_1}{\partial u_1} \frac{\partial V_1}{\partial v_1} \frac{\partial W_1}{\partial w_1} \frac{\partial U_2}{\partial u_2} \frac{\partial V_2}{\partial v_2} \frac{\partial W_2}{\partial w_2} \frac{\partial \Psi}{\partial \psi} = 1.$$

Den Beweis führen wir folgendermassen.

Wir differentiiren die erste Gleichung der Gruppe (1) nach dem Parameter ϑ , wobei die Grössen (g) und ψ constant sein sollen. Dadurch bekommen wir, indem wir die Formel (3) berücksichtigen:

$$(9) \quad \frac{dU_1}{d\vartheta} = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (\cos \alpha \sin \vartheta - \sin \alpha \cos \vartheta \cos \psi) \mathfrak{B}.$$

Aus dem sphärischen Dreieck PQR erhält man:

$$\cos \alpha \sin \vartheta - \sin \alpha \cos \vartheta \cos \psi = -\sin A \cos \Psi,$$

und die Gleichung (9) wird zu:

$$(10) \quad \frac{dU_1}{d\vartheta} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathfrak{B} \sin A \cos \Psi.$$

Setzen wir, der Kürze halber:

$$(11) \quad U_1 - U_2 = p, \quad V_1 - V_2 = q, \quad W_1 - W_2 = r.$$

Da wir haben (s. Formeln (7)):

$$\mathfrak{B} \cos A = p, \quad \text{so ist} \quad \mathfrak{B} \sin A = \sqrt{q^2 + r^2},$$

und die Gl. (10) nimmt die Gestalt an:

$$(12) \quad \frac{dU_1}{d\vartheta} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cos \Psi \sqrt{q^2 + r^2}.$$

Aehnlicher Weise wird gefunden, dass:

$$(13) \quad \frac{dU_2}{d\vartheta} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \cos \Psi \sqrt{q^2 + r^2}.$$

Differentiiren wir in derselben Weise die zweite Gleichung der Gruppe (1) nach dem Parameter ϑ , und berücksichtigen wir dabei die Gl. (4), so gelangen wir zur Formel:

$$(14) \quad \frac{dV_1}{d\vartheta} = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (\cos \beta \sin \vartheta - \sin \beta \cos \vartheta \cos (\psi + \mu)) \mathfrak{B}.$$

Gesetzt, es schneide die um O mit dem Radius Eins beschriebene Kugel die Axe Ov im Punkte S .

Das sphärische Dreieck PQS liefert uns dann die Relation:

$$\cos \beta \sin \vartheta - \sin \beta \cos \vartheta \cos(\psi + \mu) = -\sin B \cos(\Psi + M),$$

und die Gl. (14) wird zu:

$$(15) \quad \frac{dV_1}{d\vartheta} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cos(\Psi + M) \sqrt{p^2 + r^2}.$$

In ähnlicher Weise werden nun auch folgende Formeln entwickelt:

$$(16) \quad \frac{dV_2}{d\vartheta} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \cos(\Psi + M) \sqrt{p^2 + r^2},$$

$$(17) \quad \frac{dW_1}{d\vartheta} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cos(\Psi + N) \sqrt{p^2 + q^2}.$$

$$(18) \quad \frac{dW_2}{d\vartheta} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \cos(\Psi + N) \sqrt{p^2 + q^2}.$$

Differentiiren wir endlich nach dem Parameter ϑ , bei constant bleibenden (g) und ψ , die Gl. (8), so kommt heraus:

$$(19) \quad \sin A \cos \Psi \frac{d\Psi}{d\vartheta} + \sin \Psi \cos A \frac{dA}{d\vartheta} = 0.$$

Die Differentiation der Gl. (3) liefert:

$$(20) \quad \frac{dA}{d\vartheta} = \frac{\cos \alpha \sin \vartheta - \sin \alpha \cos \vartheta \cos \psi}{\sin A} = -\cos \Psi.$$

Mit Hülfe der Gl. (20) wird schliesslich die Gl. (19) zu:

$$(21) \quad \frac{d\Psi}{d\vartheta} = \sin \Psi \operatorname{ctg} A.$$

Beachten wir nun folgendes: lassen wir ϑ bis zum Verschwinden abnehmen, so fällt schliesslich OA mit Oa zusammen, und die Grössen (G) und Ψ werden zu (g) und ψ ; folglich sind (g) und ψ einigermassen „Anfangswerthe“ von (G) und Ψ in Bezug auf die unabhängige Variable ϑ ; wir können nämlich die Grössen (G) und Ψ als von den Grössen (g) und ψ dadurch entstanden denken, dass ϑ von Null bis zu seinem nunmehrigen Werthe zugenommen habe. Also stellen die Gleichungen (12), (13), (15), (16), (17), (18) und (21) (ihre rechten Seiten sind nur von den Grössen (G) und Ψ abhängig) ein System simultaner Differentialgleichungen dar, die die Grössen (G) und Ψ als Functionen der unabhängigen Variablen ϑ und der willkürlichen Constanten („Anfangswerthen“) (g) und ψ bestimmen.

Jetzt wollen wir von einem Theoreme über simultane Differentialgleichungen Gebrauch machen, das im innigsten Zusammenhange mit dem „Principe des letzten Multiplcators“ steht. Dasselbe heisst:

Haben wir ein System simultaner Differentialgleichungen:

$$\frac{dx_1}{dx} = X_1, \quad \frac{dx_2}{dx} = X_2, \quad \dots \dots \dots \quad \frac{dx_n}{dx} = X_n$$

(X_1, X_2, \dots, X_n sind gewisse Functionen von x, x_1, x_2, \dots, x_n), die die Variablen x_1, x_2, \dots, x_n als Functionen der unabhängigen Variablen x und willkürlichen Constanten a_1, a_2, \dots, a_n bestimmen, so muss die Functionaldeterminante:

$$D = \sum \pm \frac{\partial x_1}{\partial a_1} \frac{\partial x_2}{\partial a_2} \dots \dots \dots \frac{\partial x_n}{\partial a_n} \cdot 1)$$

folgender Gleichung genügen:

$$\frac{d}{dx} (\log D) = \frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} \cdot 2)$$

Wenden wir dieses Theorem auf das System der Gleichungen (12), (13), (15), (16), (17), (18) und (21) an. Den Variablen x_1, x_2, \dots, x_n entsprechen jetzt die Grössen (G) und Ψ , der unabhängigen Veränderlichen x entspricht ϑ , den willkürlichen Constanten a_1, a_2, \dots, a_n — die Grössen (g) und ψ , der Determinanten D — die Determinante Δ . Bezeichnen wir die rechten Seiten der Gleichungen (12), (13), (15), (16), (17), (18), (21), resp. durch $X_1, X_2, X_3, \dots, X_7$ und bilden den Ausdruck:

$$(22) \quad \frac{\partial X_1}{\partial U_1} + \frac{\partial X_2}{\partial U_2} + \frac{\partial X_3}{\partial V_1} + \dots + \frac{\partial X_6}{\partial W_2} + \frac{\partial X_7}{\partial \psi}.$$

Es ist zunächst offenbar, dass:

$$(23) \quad \frac{\partial X_1}{\partial U_1} = \frac{\partial X_2}{\partial U_2} = 0,$$

(denn es sind die rechten Seiten der Gleichungen (12) und (13) von U_1 und U_2 unabhängig).

1) Beim Bilden der Differentialquotienten $\partial x_1 / \partial a_1, \partial x_2 / \partial a_2, \dots$ sollen x_1, \dots, x_n als Functionen von a_1, \dots, a_n und x betrachtet werden, und x constant bleiben.

2) Jacobi, „Vorlesungen über Dynamik“, 12. Vorlesung.

Ferner liefert das sphärische Dreieck QRS :

$$\cos A \cos B + \sin A \sin B \cos M = 0,$$

und davon (s. die Formeln (7) und (11)):

$$(24) \quad \cos M = - \frac{p}{\sqrt{q^2 + r^2}} \cdot \frac{q}{\sqrt{p^2 + r^2}}.$$

Ebenso wird gefunden, dass:

$$(25) \quad \cos N = - \frac{p}{\sqrt{q^2 + r^2}} \cdot \frac{r}{\sqrt{p^2 + q^2}}.$$

Also hängen M und N von den Grössen (G) nur insofern ab, als diese letzten in p, q, r figuriren.

Folglich, indem wir berücksichtigen, dass:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V_1} f(p, q, r) &= \frac{\partial f}{\partial q}, & \frac{\partial}{\partial V_2} f(p, q, r) &= - \frac{\partial f}{\partial q}, \\ \frac{\partial}{\partial W_1} f(p, q, r) &= \frac{\partial f}{\partial r}, & \frac{\partial}{\partial W_2} f(p, q, r) &= - \frac{\partial f}{\partial r}, \end{aligned}$$

bekommen wir folgende Formeln:

$$(26) \quad \frac{\partial X_3}{\partial V_1} + \frac{\partial X_4}{\partial V_2} = \sqrt{p^2 + r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial q} \cos(\Psi + M),$$

$$(27) \quad \frac{\partial X_3}{\partial W_1} + \frac{\partial X_5}{\partial W_2} = \sqrt{p^2 + q^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cos(\Psi + N).$$

Endlich ist:

$$(28) \quad \frac{\partial X_7}{\partial \Psi} = \cos \Psi \operatorname{ctg} A = \cos \Psi \cdot \frac{p}{\sqrt{q^2 + r^2}}.$$

Auf Grund der Formeln (23), (26), (27), (28) schliessen wir, dass der Ausdruck (22) gleich sei:

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} &\cos \Psi \left\{ \sqrt{p^2 + r^2} \frac{\partial}{\partial q} \cos M + \sqrt{p^2 + q^2} \frac{\partial}{\partial r} \cos N + \frac{p}{\sqrt{q^2 + r^2}} \right\} \\ &- \sin \Psi \left\{ \sqrt{p^2 + r^2} \frac{\partial}{\partial q} \sin M + \sqrt{p^2 + q^2} \frac{\partial}{\partial r} \sin N \right\}. \end{aligned} \right.$$

Aus den Formeln (24) und (25) geht hervor:

$$(30) \quad \sin M = \frac{r \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}{\sqrt{q^2 + r^2} \cdot \sqrt{p^2 + r^2}},$$

$$(31) \quad \sin N = - \frac{q \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}{\sqrt{q^2 + r^2} \cdot \sqrt{p^2 + q^2}}.$$

Der Grund, warum ich vor dem Ausdrücke für $\sin N$ das Minuszeichen setze, ist der, dass für positive Werthe von q der Winkel N zwischen π und $\frac{3}{2}\pi$ liegt; für negative q liegt dagegen N zwischen $\frac{1}{2}\pi$ und π (dabei sind alle Wurzeln in den Formeln (24), (25), (30) und (31) positiv zu nehmen). In ähnlicher Weise lassen sich auch die Vorzeichen, mit denen die Ausdrücke für $\cos M$, $\cos N$, $\sin M$ versehen sind, rechtfertigen.

Auf Grund der Formeln (24), (25), (30) und (31) schliessen wir, dass die Ausdrücke, die als Coëfficienten bei $\cos \Psi$ und $\sin \Psi$ im Ausdrücke (29) figuriren, gleich Null sind. Folglich ist der Ausdruck (29), also auch der Ausdruck (22), gleich Null.

Also haben wir, indem wir im gegenwärtigen Falle das Jacobi'sche Theorem anwenden, folgende Gleichung:

$$\frac{d}{d\vartheta} (\log \Delta) = 0,$$

oder:

$$\Delta = \text{const.};$$

dabei wird unter const. eine Grösse verstanden, die von ϑ unabhängig ist.

Für $\vartheta = 0$ gehen aber die Grössen (G) und Ψ in (g) und ψ über, und es ist deswegen $\Delta = 1$.

Folglich ist auch für einen beliebigen Werth von ϑ :

$$\Delta = 1,$$

was zu beweisen war.

Mit Hülfe dieses eben gebrauchten Jacobi'schen Theorems ist es mir gelungen, auch alle Boltzmann'schen Sätze über die in der Gastheorie vorkommenden Functional-determinanten auf eine sehr einfache Art zu beweisen.

Die Veröffentlichung wird in nächster Zeit erfolgen.

Fig. 16.

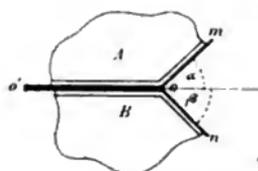


Fig. 18.

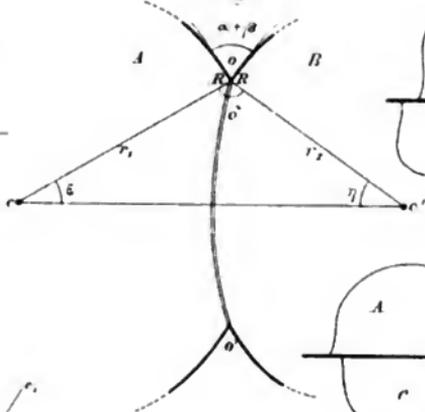


Fig. 20.

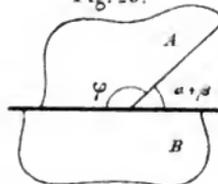


Fig. 15.

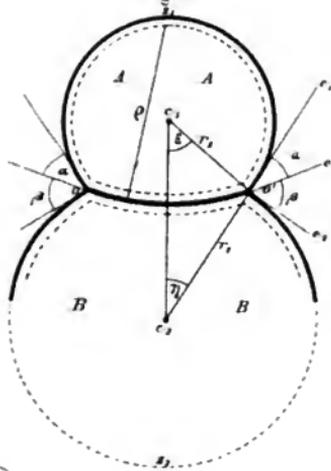


Fig. 23.

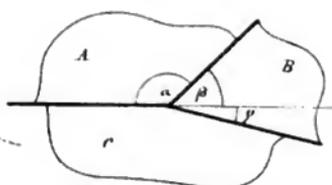


Fig. 19.

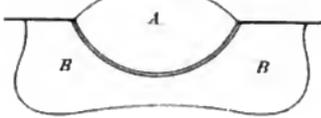


Fig. 22.

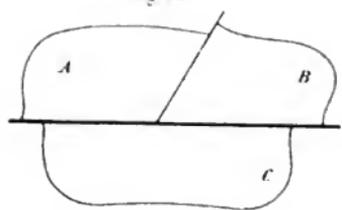


Fig. 17.

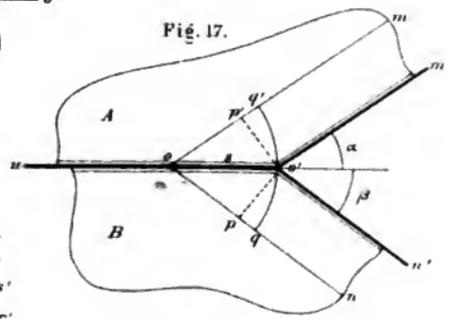
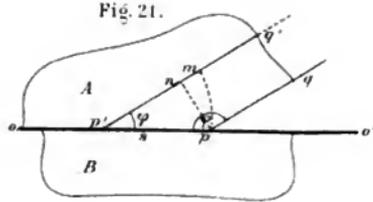


Fig. 21.



DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXIX.



I. *Zersetzung des Glases durch Kohlensäure
enthaltende capillare Wasserschichten;
von R. Bunsen.*

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Vorgänge untersucht, welche auftreten, wenn man Kohlensäure auf Glasfäden einwirken lässt, die mit einer minimalen Wasserschicht bedeckt sind. Aus dieser Untersuchung hat sich ergeben, dass 49,453 g solcher Glasfäden in einem Zeitraume von 109 Tagen so viel Kohlensäure aufzunehmen im Stande sind, dass bei dem Erhitzen nicht weniger als 236,9 ccm dieses Gases wieder in Freiheit gesetzt werden konnten. Das in der Wasserschicht fixirte Gas zeigte gegen Druck- und Temperaturänderungen bis in die kleinsten Einzelheiten das Verhalten, welches die Gesetze der Gasabsorption in Flüssigkeiten fordern.

Bei diesen, wie überhaupt bei allen bisher mit Kohlensäure angestellten Versuchen hat man auf Grund directer Beobachtung und theoretischer Erwägungen von einer chemischen Einwirkung der Kohlensäure auf die Substanz des Glases ganz absehen zu dürfen geglaubt. Und in der That liegen schon vor 17 Jahren von Dr. Emmerling in meinem Laboratorium angestellte Versuche vor, welche zeigen, dass Glasgefäßen durch stundenlanges Kochen mit Wasser, welches 11 Gewichtsprocent Salzsäure enthält, nicht einmal 0,0005 g zersetzte Glasmasse entzogen werden können; nimmt man hinzu, dass unter einem Atmosphärendruck bei 15° C. bis zur Sättigung imprägnirtes Wasser nur 0,2 Gewichtsprocent Kohlensäure aufnehmen kann — einer Säure, welche

1) R. Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 321. 1885.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIX.

aus allen ihren Verbindungen schon durch die schwächsten Säuren in Freiheit gesetzt wird; nimmt man ferner hinzu, dass nach wiederholten Beobachtungen trockene Kohlensäure auf trockenes Glas so gut wie gar keine Einwirkung ausübt, so musste es allerdings nahezu widersinnig erscheinen, die jahrelang andauernde Fixirung der Kohlensäure an mit Chlorcalcium getrockneten Glasfäden lediglich aus einer chemischen Zersetzung des Glases erklären zu wollen.

Ganz anders gestaltet sich indessen die Sache, wenn man die Erscheinungen in Betracht zieht, welche ich im Gegensatze zu den Vorgängen der Adsorption als capillare Flüssigkeitsabsorption zusammengefasst habe: Sobald Wasser, welches bei 15° C. und 0,76 m Druck nur etwa 0,2 Gewichtsprocent Kohlensäure aufzunehmen vermag, als minimale, dem Glase aufliegende Schicht zugleich noch den hohen Capillardrucken ausgesetzt ist, wird das Gas nicht mehr unter einer Atmosphäre, sondern diesen hohen Capillardrucken entsprechend in die Wasserschicht eintreten und Kohlensäurelösungen von ungeheuer grosser Concentration erzeugen können, über deren zersetzende Wirkung jeder Anhaltspunkt fehlt und daher nur ein directer Versuch entscheiden kann. Da ein solcher Versuch ohne Zerstörung der benutzten Glasfäden nicht möglich und daher weder vor, noch während der Untersuchung ausführbar war, habe ich erst jetzt nach Abschluss der Beobachtungen an diese Frage herantreten können.

Die bei der Untersuchung benutzten 49,453 g Glasfäden wurden zu diesem Zwecke aus dem Messrohr entfernt und mit kaltem destillirten Wasser, welches nur $\frac{1}{500\,000}$ Rückstand hinterliess, extrahirt. Zu den fractionirten Extractionen wurden je 300 g Wasser verwandt; die erhaltene gesammte 3 kg betragende Flüssigkeit gab, nach der Filtration durch ein aschenfreies doppeltes Filter in einem Platingefäss verdampft, einen Rückstand, der sich unter Kohlensäureentwicklung in Salzsäure löste. Diese Lösung enthielt 0,8645 g Chlornatrium und 0,0608 g Kieselerde ohne wägbare Mengen von Chlorkalium oder Chlorcalcium. Nach

der Zusammensetzung der Glasfäden¹⁾ waren daher nicht weniger als 2,882 g Glas, also 5,83 Proc. der angewandten Glasmasse zersetzt. Man sieht, dass die chemische Wirkung der unter dem Einflusse des Capillardruckes stehenden Kohlensäure über alle Erwartung gross ist. Die Kohlensäure hat diesen Versuchen zufolge dem Glase eine Natronmenge entzogen, welche 0,7841 g einfach kohlensaurem Natron entspricht, dessen Kohlensäuregehalt 0,325 g beträgt. Da bekanntlich das einfach kohlensaure Salz selbst in sehr hohen Temperaturen nicht zersetzt wird, so können die bei dem Erhitzen in Freiheit gesetzten 236,9 ccm oder 0,4659 g Kohlensäure nicht aus diesem Zersetzungsproduct der Glasfäden stammen. Allein das gebildete einfach kohlensaure Salz geht allmählich durch Aufnahme von ebensoviel Kohlensäure, als es bereits enthält, in zweifach saures Salz über; diese dabei aufgenommene Kohlensäure aber kann bei dem Erhitzen wieder frei werden und Erscheinungen veranlassen, ganz wie sie sich bei meinen Beobachtungen ergeben haben.

Es fragt sich daher, ob die von mir beobachteten als capillare Absorptionen zusammengefassten Vorgänge ausschliesslich auf diese Bildung von kohlensaurem Natron zurückgeführt werden können.

Geht man von der ungünstigsten Voraussetzung aus, dass alles gebildete einfach kohlensaure Salz in das zweifach saure übergegangen, und die Erhitzung der Fäden eine so überaus hohe war, dass die ganze abscheidbare Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt wurde, so hätten bei dem beschriebenen Versuche²⁾ statt 236,9 ccm nur 165,2 ccm Kohlensäure abgeschieden werden können. Es müssen daher in diesem ungünstigsten Falle mindestens 71,7 ccm Kohlensäure auf andere Weise als durch chemische Vereinigung an den Glasfäden fixirt gewesen sein. Wieviel aber in Wirklichkeit von dem gesammten fixirten Gase auf Rechnung des zersetzten Glases, wieviel auf Rechnung der capillaren Absorption zu setzen ist, lässt sich leider nicht feststellen.

1) R. Bunsen, Wied. Ann. 20. p. 545. 1883.

2) R. Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 342. 1885.

Wenn Kohlensäure unter den angegebenen Umständen die Verwandtschaft der Kieselsäure zum Natron zu überwinden vermag, wird man ein gleiches, wenn auch in geringerem Grade von reinem Wasser erwarten dürfen. Dass man eines solchen Einflusses auf die Glassubstanz gewärtig sein muss, zeigt, wofern es erlaubt ist, von höheren Temperaturen auf niedere einen Schluss zu ziehen, folgende Thatsache, die ich bei Präliminarversuchen zur Bestimmung der Wasserdampftension in sehr hohen Temperaturen zu beobachten Gelegenheit gehabt habe: Es dienten zu diesen Versuchen enge, sehr dickwandige, oben zugeschmolzene, unten zu einem 2 m langen, calibrirten, am Ende verschlossenen hohlen Glasfaden ausgezogene Glasröhren, welche einen Druck von 600 bis 800 Atmosphären aushielten. Ueber dem Luft enthaltenden, zur approximativen Druckmessung mit Quecksilber abgesperrten hohlen Glasfaden befand sich in dem weiteren Theile des Rohres über dem Quecksilberabschluss eine Wassersäule, die in der von mir beschriebenen Thermostatenvorrichtung¹⁾ auf Temperaturen bis zu 550° C. erhitzt wurde. Wo das Wasser mit der Wandung der Röhre in Berührung gestanden hatte, zeigten sich Veränderungen der eingreifendsten Art: Die Glaswand war bis zu mehr als einem Drittel ihrer Dicke in eine glasharte weisse porzellanartige Masse verwandelt, und der innere Hohlraum der Röhre bis auf ein Zehntel seines ursprünglichen Durchmessers verringert.

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass Glas und andere Silicate, die sich in einer zu den Beobachtungen geeigneten Form herstellen lassen, für die hier in Frage kommenden Versuche als ein durchaus unbrauchbares Material zu betrachten sind. Um unter Ausschluss chemischer Einflüsse sichere Angaben in absolutem Maasse zu erhalten, wird daher kaum etwas anderes übrig bleiben, als die sämmtlichen über capillare Absorption an Glasfäden angestellten Beobachtungen mit haarfeinem Platin- oder Golddraht zu wiederholen und dabei die an der

1) R. Bunsen, l. c.

verhältnissmässig kleinen Oberfläche der gläsernen Messröhren nur wenig ins Gewicht fallenden chemischen Wirkungen durch Gegenversuche zu bestimmen und in Rechnung zu ziehen.

Heidelberg, 15. August 1886.

II. *Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten; von W. C. Röntgen und J. Schneider, mitgetheilt von W. C. Röntgen.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—7.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche bilden einen Abschnitt einer in Aussicht genommenen grösseren Experimentaluntersuchung über physikalische Eigenschaften von Flüssigkeiten. Wir beabsichtigten anfänglich von einer grösseren Anzahl von chemisch wohl definirten Flüssigkeiten und zwar zunächst von wässerigen Lösungen, eine Reihe von physikalischen Constanten, wie z. B. die Compressibilität, die Oberflächenspannung, die Dampfspannung, die Viscosität etc. etc. in einer möglichst sorgfältigen und exacten Weise zu bestimmen. Wenn wir nun schon jetzt unsere Versuche über die zuerst genannten Constanten veröffentlichen, so ist der Grund dafür darin zu suchen, dass wir infolge der Unzuverlässigkeit der Bezugsquelle, von welcher wir die nöthigen Chemikalien erhielten, genöthigt sind, die Arbeit auf längere Zeit zu unterbrechen. Wir fanden nämlich am Schlusse der Versuche über Compressibilität und Oberflächenspannung durch eine vorgenommene chemische Analyse, dass die Reinheit unserer Flüssigkeiten, auf welche wir uns anfänglich verlassen zu können glaubten, nicht derart war, dass sich mit denselben eine Fortsetzung der Untersuchung in der angedeuteten Richtung gelohnt hätte.

Die untersuchten Flüssigkeiten.

Es sollten aus nicht näher zu erörternden Gründen die wässerigen Lösungen der Jodide, Bromide, Chloride,

Nitrate, Hydroxyde, Sulfate und Carbonate von Wasserstoff, Ammonium, Lithium, Kalium und Natrium untersucht werden. Von diesen musste aber der Jodwasserstoff und das Ammoniumcarbonat wegen der rasch eintretenden Zersetzung, sowie das Lithiumcarbonat wegen seiner geringen Löslichkeit ausgeschlossen werden.

Von jeder Substanz wurden, mit Ausnahme der weniger löslichen Sulfate von K und Na, zwei verschieden concentrirte Lösungen untersucht, von einigen sogar mehrere, so dass im ganzen ungefähr 80 verschiedene Lösungen zur Untersuchung gelangten. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, dass das Verhalten der Lösungen verschiedener Substanzen in Bezug auf Compressibilität und Oberflächenspannung in übersichtlicherer Weise zu Tage tritt, wenn man nicht Lösungen gleichen Procentgehaltes, sondern solche mit einander vergleicht, welche auf eine bestimmte Anzahl Molecüle Wasser eine für alle Substanzen gleich bleibende Anzahl Molecüle des gelösten Körpers enthalten, oder, was dasselbe heisst, solche Lösungen, bei denen auf 1 g Wasser ein für alle Substanzen gleich bleibendes Vielfaches des Moleculargewichtes der betreffenden Substanz kommt. Aus praktischen Gründen wählten wir dieses Vielfache für die concentrirteren Lösungen zu 1500/1 000 000 und für die verdünnteren zu 700/1 000 000. So enthielten z. B. die beiden Li_2SO_4 -Lösungen auf je 1 g Wasser:

$$\frac{1502 \times 109,86}{1\,000\,000} = 0,1650 \text{ g, resp. } \frac{700 \times 109,86}{1\,000\,000} = 0,0769 \text{ g}$$

wasserfreies Salz, und die beiden AmBr-Lösungen auf je 1 g Wasser:

$$\frac{1503 \times 97,77}{1\,000\,000} = 0,1469 \text{ g, resp. } \frac{701 \times 97,77}{1\,000\,000} = 0,0685 \text{ g Salz.}$$

Nimmt man an, dass 1 g Wasser $1\,000\,000/17,96 = 55637$ Molecüle enthält ($17,96 =$ Moleculargewicht von H_2O), was erlaubt ist, da nur relative Werthe in Betracht kommen, so sollten bei unseren Lösungen auf diese Anzahl Wassermolecüle 1500, resp. 700 Molecüle der gelösten Substanzen kommen, und wir wollen deshalb von 1500 und 700-moleculigen Lösungen sprechen. Molecülzahl (n), Procentgehalt (p)

und Moleculargewicht (m) der gelösten Substanz hängen durch die Gleichung zusammen:

$$n = \frac{1\,000\,000}{m} \frac{p}{100 - p}.$$

Eine erste vollständige Versuchsreihe wurde im Winter 1884/85 und im Sommer 1885 mit Lösungen gemacht, welche wir uns aus den von Hrn. E. Merck in Darmstadt bezogenen Materialien selbst herstellten. Erst nachträglich kamen Bedenken sowohl gegen die Reinheit derselben, als namentlich gegen die Genauigkeit der aus Wägungen allein und ohne chemische Analyse festgestellten Gehalte der Lösungen an wasserfreier Substanz. Anstatt nun eine chemische Untersuchung vorzunehmen, zu welcher das hiesige physikalische Institut wenig geeignet ist, entschlossen wir uns, die ganze Arbeit nochmals mit sicher gestellten Lösungen von vorn anzufangen. Um solche zu erhalten, wandten wir uns brieflich an Hrn. Trommsdorff in Erfurt und äusserten den Wunsch, uns chemisch reine Lösungen von genau bestimmtem Gehalt zu liefern. Hr. Trommsdorff erklärte sich bereit, diese herzustellen zu lassen. Wir erhielten dann auch von ihm Lösungen, denen immer die analytischen Belege beigelegt waren, und wir stellten aus denselben, ihre Richtigkeit voraussetzend, die Lösungen der oben angegebenen Concentrationen her. Im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit der Trommsdorff'schen Angaben arbeiteten wir weiter, bis einige auffällige Abweichungen von gefundenen Gesetzmässigkeiten einen Zweifel aufkommen liessen. Eine sofort angestellte chemische Prüfung ergab, dass dieser Zweifel nur allzusehr berechtigt war, und es blieb, da wir die ganze, recht mühsame Arbeit nicht zum dritten mal anfangen wollten, nichts anderes übrig, als eine sorgfältige chemische Analyse aller Lösungen vorzunehmen. Dies geschah denn auch, und wir wurden dabei von Hrn. Cand. chem. Schön in sehr dankenswerther Weise unterstützt. Das Resultat derselben war, dass der Gehalt verschiedener Lösungen von Trommsdorff falsch angegeben war, und dass auch einige derselben bezüglich ihrer Reinheit zu wünschen übrig liessen. Die Abweichungen von dem erforderlichen Gehalt waren aber meistens

nicht so gross, dass wir nicht mit Hülfe einfacher Berechnungen die für die Compressibilität und die Oberflächenspannung direct beobachteten Werthe auf 1500, resp. 700 molecüligte Lösungen hätten umrechnen können, und dass die so berechneten Werthe nicht volles Vertrauen verdienen. Da wir auch gefunden hatten, dass eine geringe Quantität von gelösten fremden Substanzen die beiden Constanten nur äusserst wenig beeinflusst, so werden die constatirten Verunreinigungen kein weiteres Bedenken erregen können, wenn man sich nur darauf beschränkt, die gefundenen Werthe dieser Constanten zu dem weiter unten specieller angegebenen Zweck der Untersuchung zu benutzen. Zu weitergehenden Schlüssen, als die von uns aus den Beobachtungen gezogenen, dürften diese Werthe aber nicht geeignet sein.

Die untersuchten Lösungen waren keineswegs vollständig luftfrei; dieselben waren durch vorsichtiges Erwärmen in geschlossenen Gefässen nur in dem Maasse von absorbirter Luft befreit, dass bei längerem Stehen keine Bläschen an der Gefässwand sich bildeten. Von dem Einfluss der absorbirten Luft auf die beiden Constanten wird weiter unten die Rede sein.

Von allen Lösungen wurde mit Hülfe eines Geissler'schen Pyknometers bei der Temperatur von $18,0^{\circ}$ in sehr sorgfältiger Weise die Dichte bestimmt; das eingeschlifene Thermometer war mit einem pariser Normalthermometer verglichen worden. Fast alle Dichten stimmen mit den von anderen sorgfältigen Beobachtern gefundenen vorzüglich überein; ihre Werthe findet man in der auf p. 185 u. ff. abgedruckten Tabelle.

Versuche über Compressibilität.

Als Compressibilität oder wirkliche Compressibilität einer Flüssigkeit bezeichnen wir den Werth $-1/v \cdot \Delta v / \Delta p$, wo v das Volumen und Δv die bei constanter Temperatur durch die Druckänderung Δp erzeugte Volumenänderung der Flüssigkeit bedeutet.

Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten die experimentelle Bestimmung dieses Werthes bietet, und es werden

wohl diese Schwierigkeiten die Ursache sein, weshalb die Bestimmung der Constante der Elasticität von Flüssigkeiten viel seltener Gegenstand zuverlässiger Untersuchungen gewesen ist, als die Bestimmung jener Constante von festen Körpern; wäre es doch sonst nicht erklärlich, weshalb man den Flüssigkeiten, die sich durch ihre Homogenität und scharfe Definirbarkeit vortheilhaft von den festen Körpern unterscheiden, nicht den Vorzug gegeben hätte. In experimenteller Hinsicht gehört die Regnault'sche Methode gewiss nicht zu den schwierigeren, dieselbe ist aber meines Erachtens nicht ganz einwurfsfrei, weil dabei in einer nicht immer vollständig zu rechtfertigenden Weise von den Gesetzen der Elasticität fester Körper Gebrauch gemacht werden muss. Nun lassen sich wohl andere Methoden ersinnen, die frei sind von jenem möglichen Fehler, aber alle, die wir prüften, waren nicht im Stande, genügend genaue Resultate zu liefern; deshalb gaben wir den anfänglich gemachten Plan, die wirkliche Compressibilität zu bestimmen, auf und versuchten, die Canton-Oerstedt'sche Methode so auszubilden, dass wir mit derselben genaue relative Werthe der scheinbaren Compressibilität erhalten konnten. Sei γ_1 die Compressibilität des Materials, aus welchem das Piëzometer gefertigt ist, γ_2 diejenige des Wassers und γ_3 die einer Lösung, alle drei bei der Temperatur von $18,0^{\circ}$ gemessen, so bestimmten wir den Werth:

$$c = \frac{\gamma_3 - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \cdot \beta \cdot c_{12,3,4}$$

Wie wir glauben, sind wir darin etwas weiter gekommen als unsere Vorgänger, und deshalb wird eine ausführlichere Beschreibung der Methode gerechtfertigt sein.

Derselben eigenthümlich ist zunächst die Druck- und Temperaturmessung. Wir sagten uns, dass es erforderlich, aber auch hinreichend wäre, wenn die Druckmessung denselben Grad von Genauigkeit erreichte, wie die Messung der durch den Druck erzeugten Volumenänderungen. Als Manometer verwendeten wir deshalb ein mit Wasser gefülltes Glasgefäß von derselben Form und Einrichtung, wie das zur Aufnahme der verschiedenen Flüssigkeiten dienende

Piëzometer; die beiden Gefässe waren dicht nebeneinander im Compressionscylinder aufgestellt. Fig. 1 verdeutlicht diese Anordnung.

Das Manometer wird im Folgenden als Piëzometer I und das zur Aufnahme der Lösungen bestimmte Piëzometer mit II bezeichnet werden. Beide bestehen aus einem ungefähr 2 cm weiten und 22 cm hohen cylindrischen Glasgefäss, auf welches mittelst Schliff eine ungefähr 0,06 cm weite, 40 cm lange, oben umgebogene Capillarröhre aufgesetzt ist; beide sind in einer aus der Zeichnung leicht zu entnehmenden Weise an einem eisernen Gestell befestigt. Die Befestigung geschah absichtlich nur am oberen Ende der Capillaren, da, wo dieselben umgebogen sind; andere Befestigungsarten erwiesen sich als unbrauchbar und auch die beschriebene verlangte, dass jedesmal nach dem Einsetzen des mit einer neuen Flüssigkeit gefüllten Piëzometers der Druck im Compressionscylinder einige mal erhöht wurde, um zu verhindern, dass die Befestigung auf den Stand der Flüssigkeit in der Capillare einen Einfluss ausübte.

Hinter jeder Capillare, unmittelbar gegen dieselbe anliegend, war je ein Milchglasstreifen mit Millimetertheilung angebracht, dessen Stellung bezüglich der Capillare durch correspondirende Marken controllirt werden konnte.

Die Flüssigkeiten in den Piëzometern waren in einer nachher zu beschreibenden Weise durch Luft und nicht etwa durch Quecksilber von dem im Compressionscylinder enthaltenen Wasser abgesperrt; eine Druckänderung in diesem Cylinder machte sich somit durch eine Verschiebung der freien Oberfläche der Piëzometerflüssigkeiten in den Capillaren bemerkbar, und als Maass für diese Druckänderung diente die in dem bei allen Versuchen mit Wasser gefüllten Piëzometer I beobachtete Verschiebung. Als Druckeinheit figurirte bei jeder Messung der Compressibilität der Druck, welcher nöthig war, um im Piëzometer I das Niveau um 1 cm zu verschieben.

Das Piëzometer I diente ausserdem gleichzeitig als sehr empfindliches Thermometer, mit welchem man während einer Versuchsreihe den Verlauf der Temperatur im Inneren des

Compressionscylinders genau controlliren konnte, was sich als unumgänglich nothwendig erwies. Auch liess sich mit demselben die Frage entscheiden, welche Zeit die so sehr störenden, durch Druckänderungen erzeugten Temperaturänderungen in der Piëzometerflüssigkeit (Compressions-, resp. Dilatationswärme) brauchten, um als vollständig verschwunden betrachtet werden zu können.

Dieser Verwendung eines zweiten Piëzometers zu Druck- und Temperaturmessungen haben wir es hauptsächlich zu verdanken, dass es uns gelungen ist, die kleinen Unterschiede in den Compressibilitäten verschiedener Flüssigkeiten genau zu erkennen und zu messen.

Der Compressionscylinder enthielt so viel Quecksilber, dass die Piëzometer bis an den Hals darin eingetaucht waren; der übrige Raum war mit destillirtem Wasser gefüllt. Durch das Quecksilber sollte der Einfluss der Compressionswärme möglichst verringert werden; zwar ist nach Joule die bei 18° durch Druckzunahme in Quecksilber hervorgerufene Temperaturerhöhung ungefähr zweimal so gross, wie die in Wasser, da aber die specifische Wärme des Quecksilbers klein und das Temperaturleitungsvermögen desselben gross ist im Vergleich zu denselben Grössen des Wassers, so war zu erwarten, dass die durch Druckänderungen entstehenden Temperaturdifferenzen durch Quecksilber viel rascher ausgeglichen wurden, als durch Wasser. Die Versuche bestätigten diese Erwartung, da dieselben viel regelmässiger verliefen nachdem Quecksilber angewendet wurde, als vorher.

Um äussere Temperaturschwankungen von dem Compressionscylinder fern zu halten, stand derselbe in einem mit einer Glaswand versehenen und mit ungefähr 30 l Wasser gefüllten parallelepedischen Gefäss. Der Apparat befand sich in einem grossen Kellerraum des physikalischen Instituts, in welchem während des ganzen Wintersemesters 1885/86 die Temperatur mit Hülfe von passend vertheilten und regulirten Gasflammen Tag und Nacht möglichst constant = $18,0^{\circ}$ gehalten wurde. Die Erfahrung lehrte, dass man es hierin ziemlich weit bringen, dass man Temperatur-

schwankungen von $0,01^{\circ}$ im Inneren des Compressionscylinders innerhalb mehrerer Stunden ohne zu grosse Schwierigkeiten vermeiden konnte.

Abweichend von verschiedenen früheren Beobachtern wandten wir zur Absperrung der Piézometerflüssigkeit von dem Wasser nicht Quecksilber, sondern Luft an. Die Anwendung von Quecksilber hat nämlich verschiedene Nachteile; erstens wird dasselbe von einigen der untersuchten Flüssigkeiten angegriffen, zweitens schiebt sich leicht bei wiederholter Compression eine Flüssigkeitsschicht von veränderlicher Dicke zwischen die Wand der Capillare und das Quecksilber, und wird dadurch die Genauigkeit der Messung der durch den Druck erzeugten Volumenänderung mitunter sehr erheblich beeinträchtigt; und drittens wird, wenn man den Quecksilberverschluss etwa in der von Magnus vorgeschlagenen Weise durch Eintauchen der Capillare in ein Gefässchen mit Quecksilber bewerkstelligt, ein nicht unbedeutlicher Fehler dadurch entstehen können, dass die bei Druckzunahme in der Capillare aufsteigende Quecksilbersäule den Druck im Inneren des Piézometers gegen den äusseren verringert. Diese Unzuträglichkeiten bringt nun die Anwendung von Luft nicht mit, dagegen wäre zu befürchten, dass Luft während der Compression von der Flüssigkeit absorbiert würde und sich nach Aufheben des Druckes in der Form von Bläschen in der Capillare ausschiede, was selbstverständlich eine Messung der Compressibilität unmöglich machen würde. Auch könnte man einwenden, dass die Luft zur Absperrung von solchen Flüssigkeiten, die begierig Wasserdämpfe anziehen, kein geeignetes Mittel wäre, da dieselben aus der stets mit dem Wasser des Compressionscylinders in Berührung befindlichen Luft Wasser aufnehmen würden, und so das Volumen der im Piézometer eingeschlossenen Flüssigkeit stets zunehmen müsste. Der Versuch entscheidet aber zu Gunsten der Luft; ein Ausscheiden von absorbirter Luft in der Form von Bläschen war erst bei viel höheren Drucken, als wir anwandten (ungefähr 8 Atm.), zu bemerken, und die Versuche mit concentrirter Schwefelsäure zeigen, dass eine merkliche Wasseraufnahme während eines Versuches nicht stattfand.

Da das Wasser des Compressionscyinders nicht in die Capillaren eindringen durfte, wurde folgende Vorkehrung getroffen: die abwärts gebogenen Enden der Capillaren wurden durch Kautschukröhrchen mit einer aus engen Röhren geformten Gabel verbunden (vgl. Fig. 1), deren Stiel an eine möglichst weite Glasröhre angeblasen war. Dieselbe enthielt Luft, und ihre Dimensionen waren so gewählt, dass die bei Atmosphärendruck am unteren Rand der Röhre stehende Wasseroberfläche bei dem stets nahezu gleich bleibendem Ueberdruck beinahe die Gabel erreichte. Beide Capillaren standen somit mit demselben abgesperrten Luftvolumen und nicht etwa jede mit einem besonderen in Verbindung; es war dies deshalb nöthig, weil sonst die im Inneren der beiden Piëzometer herrschenden Drucke leicht verschieden ausfallen könnten. Anfänglich war die Luft von dem Wasser des Compressionsgefässes durch Quecksilber abgesperrt; das in den Stiel der Gabel aufsteigende Quecksilber verminderte aber den inneren Druck in den Piëzometern so bedeutend gegen den äusseren, dass dadurch eine nicht unbedeutliche Correction nöthig wurde. Um diese zu umgehen, liessen wir den Quecksilberverschluss bei den definitiven Versuchen weg. —

Ich gehe nun dazu über, detaillirtere Angaben zu machen.

Das Volumen der Piëzometer bis zu einem gewissen Theilstrich der Scala wurde bei $18,0^{\circ}$ durch Wägung mit Wasser bestimmt und für Piëzometer I 59,33 ccm, für Piëzometer II 62,65 ccm gefunden.

Die beiden Capillaren wurden mit den daran befestigten Scalen nach der von Thiesen erweiterten Neumann'schen Methode ¹⁾ calibrirt, und zwar die des Piëzometers I auf einer Strecke zwischen dem 18. und 28. Centimeterstrich und des Piëzometers II vom 0. bis zum 21. Centimeterstrich. Die für jeden auf diesen Strecken liegenden Centimeterstrich geltenden, aus 216, resp. 920 Ablesungen gewonnenen Correctionen in Centimetern sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1) Thiesen, Carl's Repert. 15. p. 285. 1879.

Correctionstabelle.

Piézometer I.		Piézometer II.			
Theilstr.	Correct.	Theilstr.	Correct.	Theilstr.	Correct.
18	$\pm 0,000$	0	$\pm 0,000$	11	$-0,060$
19	$-0,003$	1	$-0,020$	12	$-0,051$
20	$-0,009$	2	$-0,037$	13	$-0,050$
21	$-0,012$	3	$-0,055$	14	$-0,045$
22	$-0,014$	4	$-0,065$	15	$-0,035$
23	$-0,013$	5	$-0,073$	16	$-0,028$
24	$-0,014$	6	$-0,080$	17	$-0,020$
25	$-0,010$	7	$-0,082$	18	$-0,014$
26	$-0,011$	8	$-0,078$	19	$-0,006$
27	$-0,005$	9	$-0,071$	20	$-0,001$
28	$\pm 0,000$	10	$-0,066$	21	$\pm 0,000$

Die Correctionen für die zwischenliegenden Millimeterstriche wurden durch lineare Interpolationen erhalten.

Von der Richtigkeit dieser Werthe haben wir uns noch in folgender Weise überzeugt. Es wurden mit einer und derselben Flüssigkeit verschiedene Compressionsversuche angestellt, die sich dadurch voneinander unterschieden, dass die Oberfläche der Flüssigkeit im Piézometer II sich bei den verschiedenen Versuchen an Stellen mit verschiedenen Correctionen befand; die durch denselben Druck erzeugte Volumenänderung musste dann nach Anbringen der betreffenden Correctionen gleich ausfallen; dies war thatsächlich der Fall.

Für die calibrirten Intervalle ergab sich aus Längenmessung und Wägung von je zehn einzelnen eingezogenen Quecksilberfäden mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate der mittlere Querschnitt der Capillare I zu $0,003\ 555$ qcm und der Capillare II zu $0,003\ 604$ qcm.

Aus den mitgetheilten Zahlen ergibt sich ein Werth, der für das Folgende von Bedeutung ist, nämlich das Verhältniss der in beiden Piézometern durch denselben Druck erzeugten Niveausenkungen, wenn beide mit Wasser gefüllt sind. Seien v_1 und v_2 die Inhalte der Piézometer I und II, q_1 und q_2 die Querschnitte der entsprechenden Capillaren, h_1 und h_2 die durch denselben Druck p erzeugten, corrigirten Niveauverschiebungen, und β die scheinbare Compressi-

bilität des Wassers, so muss unter Voraussetzung einer gleichen Compressibilität des Glases von beiden Piëzometern:

$$\beta p v_1 = h_1 q_1 \quad \text{und} \quad \beta p v_2 = h_2 q_2,$$

woraus folgt: $\frac{h_1}{h_2} = \frac{v_1 q_2}{v_2 q_1}$.

Setzt man die gefundenen Werthe ein, so ergibt sich:

$$\frac{h_1}{h_2} = 1,0417.$$

Aus Compressionsversuchen, bei welchen die Piëzometer mit Wasser gefüllt waren, ergab sich für dieses Verhältniss direct der Werth 1,041, der in guter Uebereinstimmung ist mit dem aus den Volumen berechneten und auch immer benutzt wurde.

Das als Manometer fungirende Piëzometer I wurde nur selten geöffnet, dagegen von Zeit zu Zeit mit einem Quecksilberthermometer verglichen. Eine Temperaturänderung von $1,0^\circ$ entsprach einer Niveauverschiebung von 3,0 cm. Das Piëzometer II wurde vor jeder neuen Füllung geöffnet und sowohl die Birne, als auch insbesondere die Capillare sorgfältig mit Alkohol, Salpetersäure, Natronlauge und destillirtem Wasser gereinigt. Beim Trocknen durfte dasselbe kaum erwärmt werden, da sonst immer Nullpunktverschiebungen durch die lang andauernde thermische Nachwirkung eintraten. Die Verbindung der Capillare mit dem weiteren Theil des Piëzometers durch einen eingeschlifenen Stöpsel hat gar keine Nachtheile gehabt und bot den Vortheil einer bequemen und raschen Reinigung und Füllung.

Bei dem Füllen des Piëzometers mit der zu untersuchenden Flüssigkeit musste besonders darauf geachtet werden, dass im Inneren desselben keine Luftblasen sitzen blieben oder sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit ausschieden; denn beim Vorhandensein von solchen Bläschen erhält man, auch wenn sie äusserst klein sind, einen öfters beträchtlich zu grossen Werth für die Compressibilität der betreffenden Flüssigkeit.

Nach dem Einsetzen der Capillare in die Stöpselöffnung stand die Flüssigkeit in der Capillare meistens zu hoch; es wurde dann so viel durch Erwärmen mit der Hand heraus-

getrieben, dass das Niveau bei 18° sich an passender Stelle befand. Darauf verband man beide Piézometer mit dem Gestell, setzte die Gabel an und brachte beide zur Ausgleichung der Temperatur zunächst in das Wasser des prismatischen Behälters. Nach Verlauf von einiger Zeit setzte man die Piézometer in den Compressionscylinder ein, verschloss denselben und wartete nochmals etwa 20—30 Minuten. Ergab sich aus den inzwischen öfters gemachten Ablesungen der Niveaustände beider Piézometer, dass ein genügendes Temperaturgleichgewicht eingetreten war, so schritt man zu dem ersten Compressionsversuch.

Ueber diese Ablesungen ist folgendes zu erwähnen. Dieselben geschahen mit Hülfe eines von dem Compressionsapparat ungefähr 70 cm entfernten Fernröhrchens von dreifacher Vergrößerung, welches zur Vermeidung der Parallaxe an einer verticalen Stange leicht verschiebbar angebracht war. Zur Beleuchtung der Scalen dienten zwei weit entfernte Gasflammen, von denen durch Linsen je ein Bild auf die Stelle der Scala entworfen wurde, wo sich augenblicklich das Niveau der Flüssigkeit in der Capillare befand. Bei der Ablesung wurden noch $\frac{1}{20}$ mm mit ziemlicher Sicherheit geschätzt.

Nach vielen Vorversuchen ergab sich für die Compressionsversuche folgende Regel. Nachdem die Temperaturdifferenzen im Inneren des Compressionscylinders genügend ausgeglichen und die Niveaustände abgelesen waren, wurde mit Hülfe der Pumpe comprimirt, bis ein Ueberdruck von ungefähr 8 Atmosphären erreicht war; dies geschah immer sehr behutsam, sowohl um rasche Deformationen zu vermeiden, als auch namentlich deshalb, um ein möglichst vollständiges Ablösen der in den Capillaren sinkenden Flüssigkeiten von den Wänden zu erreichen. 15 Minuten nach der Compression wurde wiederum abgelesen und darauf der Druck langsam aufgehoben. Sofort nachher wurde eine dritte Ablesung gemacht, und eine vierte folgte 15 Minuten später. Ergab sich nun, dass die vierte Ablesung wenig von der ersten differirte, und dass ausserdem die Differenz dieser Ablesungen am Piézometer I sich zu der Differenz derselben

am Piëzometer II ungefähr wie die Ausdehnungscoëfficien-
ten der beiden Flüssigkeiten verhielten, so war der Ver-
such brauchbar. Anderenfalls musste wegen zu starker oder
zu unregelmässiger Aenderung der Temperatur der Versuch
verworfen werden. Auf den ersten Versuch folgte unmittel-
bar ein zweiter und ein dritter, und meistens zum Schluss
noch ein vierter bei geringerem Druck.

Als Beispiel einer solchen normal verlaufenden Ver-
suchsreihe führen wir die folgende an.

2. Jan. 1886.

4,35 procentige Lithiumnitratlösung.

Reihenfolge d. Ables.	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobacht. Zeit
1	19,135 cm	10,540 cm	11 ^h 18 ^m
2	25,735 "	16,910 "	33
3	19,145 "	10,570 "	34
4	19,135 "	10,545 "	48
5	25,640 "	16,830 "	12 3
6	19,150 "	10,580 "	4
7	19,125 "	10,535 "	18
8	22,515 "	13,805 "	28
9	19,130 "	10,545 "	29
10	19,120 "	10,530 "	38
11	25,985 "	17,155 "	53
12	19,140 "	10,560 "	54
13	19,115 "	10,520 "	1 8

Die Temperatur im Compressionscylinder betrug 17,81°.
Die Ablesungen 2, 5, 8 und 11 wurden bei Ueberdruck, die
anderen bei Atmosphärendruck gemacht.

Bevor ich nun mittheile, wie diese und die bei den übr-
igen Versuchen erhaltenen Zahlen zur Berechnung der Com-
pressibilität verwerthet wurden, muss ich auf die Fehler,
mit welchen dieselben behaftet sein können, zu sprechen
kommen.

Wohl die wichtigste Fehlerquelle ist die durch die Com-
pression, resp. Dilatation entstehende Erwärmung und Ab-
kühlung. Es ist durchaus nöthig, dass man durch besondere
Versuche feststellt, wieviel Zeit nach der Compression, resp.
Dilatation verlaufen muss, um die noch übrig bleibenden

Temperaturungleichheiten als verschwindend klein mit Rücksicht auf die gewünschte Genauigkeit betrachten zu können. Wir haben dies in zweierlei Weisen gethan. Zuerst wurde jene Zeit mit Hülfe eines durch den Deckel des Compressionsgefäßes in das Quecksilber desselben isolirt eingeführten Thermoelementes bestimmt. Aus acht Versuchen ging hervor, dass die durch eine Druckerhöhung von acht Atmosphären erzeugte Temperaturerhöhung ungefähr 14 Minuten braucht, um auf einen Werth herabzusinken, der mit dem Piézometer nicht mehr beobachtet werden konnte. Wir müssen aber eingestehen, dass diese thermoelectrischen Bestimmungen nicht den gewünschten Grad von Genauigkeit erreichten und unbedingt hätten wiederholt werden müssen, wenn wir nicht auf einem zweiten Wege zu demselben Resultate gelangt wären.

Ueber den Verlauf der Temperatur im Inneren des Compressionscylinders bekommt man nämlich Aufschluss, wenn man bei den Compressionsversuchen den Gang der beiden Piézometerstände verfolgt und miteinander vergleicht. Eine zur Entscheidung über die vorliegende Frage sehr geeignete Versuchsreihe ist die folgende:

8. Jan. 1886.

95,40 procentige Schwefelsäurelösung.

Reihenfolge d. Ables.	Stand im Piézom. I	Stand im Piézom. II	Beobacht. Zeit
1	18,465 cm	1,900 cm	9 ^h 45 ^m
2	25,560 „	6,980 „	10 0
3	18,500 „	2,330 „	0,5
4	18,490 „	1,970 „	15
5	18,485 „	1,960 „	30
6	18,485 „	1,960 „	45
7	25,400 „	6,900 „	11 0
8	25,310 „	6,845 „	15
9	25,260 „	6,800 „	30
10	18,530 „	2,320 „	31,5
11	18,490 „	2,000 „	45
12	18,480 „	1,955 „	12 0
13	18,470 „	1,925 „	15

Die Ablesungen 3, 4, 5 und 6 zeigen nun, dass die durch die Dilatation entstandene Temperaturerniedrigung nach 15 Minuten (von 10^h 0,5^m bis 10^h 15^m) schon soweit

verschwunden war, dass sich der Stand der Flüssigkeiten in den Capillaren in den nächsten 15 Minuten (von 10^h 15^m bis 10^h 30^m) kaum, und in der darauf folgenden Viertelstunde (von 10^h 30^m bis 10^h 45^m) gar nicht mehr änderte, wiewohl das mit Schwefelsäure gefüllte Piëzometer ein ungemein empfindliches Thermometer ist. Dasselbe Resultat ergeben auch die anderen Beobachtungen; so hat sich z. B. die Temperatur von 11^h 0^m bis auf 11^h 30^m nicht mehr geändert, nachdem der Apparat 15 Minuten lang nach der um 10^h 45^m erzeugten Compression gestanden hatte; denn die Niveauänderungen von 25,400 auf 25,260, resp. von 6,900 auf 6,800 rühren von einer Undichtigkeit des Apparates oder noch wahrscheinlicher von der elastischen Nachwirkung des Compressionsgefässes her; dass dem so ist, folgt daraus, dass die beiden Aenderungen sich ungefähr wie die Compressibilitäten der beiden Flüssigkeiten verhalten, und ein Verschwinden von Compressionswärme sich durch eine Zunahme und keine Abnahme der Ablesungen hätte bemerkbar machen müssen. Auch aus den Ablesungen 11, 12 und 13 lässt sich wieder dasselbe schliessen; die successive Abnahme derselben ist veranlasst durch eine gegen das Ende der Versuche eingetretene Temperaturerhöhung des Beobachtungsraumes.

Berücksichtigt man, dass der stark concentrirten Schwefelsäurelösung von allen untersuchten Flüssigkeiten der weitest aus grösste Ausdehnungscoëfficient zukommt, so wird es gerechtfertigt erscheinen, wenn wir auf Grund der beschriebenen und ähnlicher Versuche die Zeit, welche nach jeder Compression, resp. Dilatation verlaufen musste, um die entstandenen Temperaturänderungen als verschwindend klein betrachten zu können, auf 15 Minuten festsetzten. Länger zu warten schien uns, abgesehen davon, dass es überflüssig gewesen wäre, deshalb nicht rathsam, weil mit der Dauer des Versuches die Gefahr steigt, dass sich andere Fehler bemerkbar machen. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass, wenn auch geringe Mengen von Compressionswärme im Apparat zurück geblieben wären, die Genauigkeit der von uns für die relative Compressibilität gefundenen Werthe deshalb nicht geringer wäre; denn da dieser Rest von Compressionswärme

den Stand beider Piézometer nahezu in gleichem Maasse beeinflussen müsste, und wir das Verhältniss der in den Piézometern gleichzeitig erzeugten Niveauverschiebungen zu berechnen hatten, wird der Werth dieses Verhältnisses sicherlich von diesem Einflusse frei sein.

Eine zweite Fehlerquelle bestand in der Aenderung der Temperatur der Piézometer, welche durch Temperaturschwankungen im Beobachtungsraum während eines Versuches erzeugt wurden. Das ziemlich grosse Wasserbad übertrug diese Schwankungen zwar nur langsam und in sehr abgeschwächtem Maasse, es war aber selten der Fall, dass die am Anfang und am Ende eines Versuches bei Atmosphärendruck gemachten Ablesungen der Piézometerstände infolge von geringen Temperaturänderungen nicht etwas voneinander differirten. Um von diesem Fehler frei zu werden, wurde bei der Berechnung der relativen scheinbaren Compressibilität folgendermassen verfahren. Seien a_1 , a_2 und a_3 drei aufeinander folgende Ablesungen der Niveaustände; a_2 werde bei höherem Druck, a_1 und a_3 bei Atmosphärendruck abgelesen, und zwar a_1 15 Min. vor und a_3 15 Min. nach a_2 ; so wurde aus a_1 und a_3 das Mittel genommen und dieses Mittel als den Stand des Niveaus angesehen, welcher zur Zeit der Ablesungen a_2 vorhanden gewesen wäre, wenn nicht zwischendurch comprimirt worden wäre. Zu dieser Annahme waren wir offenbar nur dann berechtigt, wenn während der Zeit, welche zwischen a_1 und a_3 vergeht, die Temperatur sich gleichmässig geändert hatte; ob dies wirklich der Fall gewesen war, konnte man erst am Schlusse einer jeden Versuchsreihe sagen, und daher kommt es, dass manche Versuchsreihe wegen eines unregelmässigen Temperaturverlaufes nachträglich verworfen werden musste.¹⁾

1) Die besprochene Fehlerquelle ist der Grund, weshalb es unumgänglich nothwendig war, die Temperatur des Beobachtungsraumes mehrere Monate hindurch nahezu constant zu erhalten. Eine von grösseren Temperaturänderungen begleitete Unterbrechung der Arbeit erfordert immer, dass man einen bis zwei Tage nach der Wiederherstellung der Temperatur von 18° warten muss, bevor ein Compressionsversuch mit Aussicht auf Erfolg angestellt werden kann.

Für die Versuche mit den 700 und 1500 molecüligen Lösungen reichte diese Art und Weise, sich von dem Fehler einer inconstanten Temperatur zu befreien, aus; würde man aber mit derselben Genauigkeit die Compressibilität einer Flüssigkeit bestimmen wollen, deren Ausdehnungscoëfficient beträchtlich grösser ist, als der des Wassers, so müssten andere und bessere Vorkehrungen zum Constanthalten der Temperatur getroffen werden. Haben doch schon z. B. die Versuche mit concentrirten Schwefelsäurelösungen (vgl. unten) nicht mehr Anspruch auf dieselbe Genauigkeit, wie die anderen Versuche.

Eine dritte Fehlerquelle lag in der Erscheinung, dass bei dem durch den Ueberdruck erzeugten Sinken von dem Niveau in den Capillaren ein Theil der Flüssigkeit an der Wand der Capillaren hängen blieb. Dadurch steht das Niveau bei der Compression zu tief. Dieser Fehler kann nun in regelmässiger und in unregelmässiger Weise auftreten. Er ist dann regelmässig und messbar, wenn die Wand der Capillare mit einer überall gleich dicken Flüssigkeitshaut bedeckt wird, dagegen unregelmässig und nicht zu bestimmen, wenn hier und da kleine Tröpfchen hängen bleiben. Im letzteren Falle half nur, aber dann auch immer, eine gründliche Reinigung der Capillare und namentlich das Entfernen von jeder Spur von Fett aus derselben. Da durch eine solche Tropfenbildung die Versuche absolut unbrauchbar gemacht wurden, war es durchaus nöthig, dass man bei jedem Versuche die Capillare mittelst des Fernröhrchens sorgfältig absuchte und sich überzeugte, dass keine Tröpfchen vorhanden waren. Waren solche da, so musste der Apparat auseinander genommen und gereinigt werden.

War dagegen die Wand der Capillare mit einer Flüssigkeitsschicht von gleichmässiger Dicke überzogen, wie es bei den brauchbaren Versuchen der Fall sein musste, so konnte man den daraus entstehenden Fehler eliminiren. Zu diesem Zwecke wurde durch besondere Versuche die Menge der Flüssigkeit bestimmt, welche bei der Verschiebung eines Flüssigkeitsfadens in der Capillare auf der Längeneinheit haften blieb. In die von der Birne entfernte, trockene Ca-

pillare wurde ein Flüssigkeitsfaden eingesaugt und nachdem seine Länge gemessen war, auf einer gemessenen Strecke in dem trockenen Theile der Röhre fortbewegt. Aus der Verschiebung und der nochmals gemessenen Länge ergab sich dann die durch Benetzung der Längeneinheit der Wand verursachte Verkürzung des Fadens. Bei diesen Versuchen stand die Capillare vertical, und es vergingen zwischen den beiden Längenmessungen, wie zwischen den Ablesungen bei den Compressionsversuchen 15 Minuten. Aus mehreren solchen Bestimmungen ergab sich nun, dass von den verschiedenen Lösungen ungefähr gleich viel an der Wand haften blieb, und zwar auf der Strecke von 1 cm der Capillare II so viel, dass dadurch ein Flüssigkeitsfaden um 0,012 cm verkürzt wurde.

Es ist nun leicht einzusehen, dass das gefundene Resultat, dass von allen Lösungen ungefähr gleich viel auf der Längeneinheit der Capillarwand haften blieb, für unsere Versuche sehr günstig ist; denn da wir zunächst nur relative Compressibilitäten bestimmten, die aus dem Verhältniss der durch den gleichen Druck erzeugten Niveausenkungen von verschiedenen Lösungen in dem Piëzometer II berechnet wurden, so sind infolge dieses Resultates jene Werthe von dem erwähnten Fehler auch dann frei, wenn man denselben bei der Berechnung unberücksichtigt lässt. Wenn es sich dagegen um eine Bestimmung der absoluten Compressibilität handelt (vgl. p. 197), dann darf derselbe nicht vernachlässigt werden.

Auf die mitunter sehr beträchtlichen Fehler, welche durch das Vorhandensein von kleinen Luftbläschen im Piëzometer entstehen könnten, habe ich schon oben hingewiesen; insbesondere waren es die Schwefelsäurelösungen, welche uns in dieser Beziehung Schwierigkeiten machten; denn aus denselben schieden sich noch Tage lang nach ihrer Herstellung fortwährend kleine Gasbläschen aus. Um sich von der Abwesenheit solcher Bläschen zu überzeugen, wurden die Piëzometer vor und nach jeder Versuchsreihe mit der Lupe untersucht, und ausserdem diente zu diesem Zwecke der fast bei jeder Reihe gemachte Versuch mit geringerem

Ueberdruck. Sobald nämlich Luftbläschen vorhanden waren, so zeigte sich dies dadurch, dass die Compressibilität bei kleinerem Druck scheinbar grösser war, als bei höherem Druck; ist doch die Compressibilität eines Gases dem Drucke umgekehrt proportional, dagegen diejenige einer Flüssigkeit nicht merklich vom Drucke abhängig.

Beiläufig sei bemerkt, dass die Frage, wie sich die Compressibilität einer Flüssigkeit mit dem Drucke ändert, ausserhalb des Rahmens der Untersuchung lag. Die mitzutheilenden Werthe beziehen sich alle auf einen Ueberdruck von ungefähr 8 Atmosphären.

Anfänglich wurde bei unseren Versuchen zur Absperrung der Luft in den Piézometern von dem Wasser des Compressionscylinders Quecksilber benutzt; dasselbe stieg bei der Compression in die Gabel (vgl. p. 173 und Fig. 1) auf und verminderte dadurch den Druck im Inneren der Piézometer gegen den äusseren nicht unbeträchtlich; eine darauf bezügliche Bestimmung ergab, dass durch das Steigen des Quecksilbers allein das Niveau in den Piézometern sich bei 8 Atm. um ungefähr 0,46 cm höher einstellte. Um diese grosse Correction nicht immer anbringen zu müssen, liessen wir das Quecksilber weg, setzten eine Gabel mit möglichst weitem Stiel an und sperren ein möglichst kleines Luftvolumen ein. Dadurch wurde der von dem Aufsteigen des Wassers in die Gabel herrührende Correction auf 0,01 cm für beide Piézometer herabgesetzt.

Fast eben so gross ist ein anderer, in ganz ähnlicher Weise entstehender Fehler; das durch den Druck erzeugte Sinken der Flüssigkeitsoberfläche in der Capillare hat auch zur Folge, dass der innere Druck gegen den äusseren kleiner wird. Beide Fehler addiren sich somit und lassen die beobachtete Compression um etwas zu klein erscheinen. Ihr Einfluss auf die Bestimmungen der relativen Compressibilität ist nur gering und macht sich nur bei den wenigst compressiblen Flüssigkeiten bemerkbar. Es wäre aber nicht gestattet, dieselben bei der Berechnung der absoluten Compressibilität zu vernachlässigen.

Dass aus der Berührung der in den Piézometern ent-

haltenen Flüssigkeit mit der feuchten Luft in den Capillaren kein nennenswerther Fehler entstanden ist, geht am besten hervor aus einem Vergleiche der ersten und letzten Ablesungen der auf p. 178 mitgetheilten Versuche mit concentrirter Schwefelsäure. Während der Stand in Piézometer I von 18,465 auf 18,470 gesunken war, sank derselbe im Piézometer II von 1,900 auf 1,925; die Aenderungen verhalten sich ungefähr wie die Ausdehnungscoëfficienten des Wassers und der benutzten Schwefelsäure. Jedenfalls hat die Schwefelsäure keine merkliche Wassermenge aus der feuchten Luft aufgenommen, trotzdem die Versuche im ganzen $2\frac{1}{2}$ Stunden dauerten.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass andere Fehlerquellen sich als so gering erwiesen, dass ihre Berücksichtigung unnöthig erschien.

Mit Berücksichtigung all dieser Vorsichtsmaassregeln und Fehlerquellen war es uns möglich, den erforderlichen Grad von Genauigkeit zu erreichen; die berechneten relativen Werthe der scheinbaren Compressibilität dürften wohl nur selten in der dritten Decimale um eine Einheit fehlerhaft sein.

Wie diese Werthe aus den Beobachtungen berechnet wurden, mag an dem auf p. 177 mitgetheilten Beispiel einer Versuchsreihe erläutert werden. Das Mittel aus den Ablesungen 1 und 4 ist 19,135, resp. 10,543. Subtrahirt man diese Werthe von den Ablesungen 2, so ergibt sich, dass einer Senkung des Niveaus im Piézometer I von 6,600 cm eine Senkung von 6,367 cm im Piézometer II entspricht. Die Correction für das ungleiche Caliber der Capillaren bestimmt sich aus der Tabelle auf p. 174 für Piézometer I bei 19,135 zu $-0,004$ cm, bei 25,735 zu $-0,011$; die von 6,600 zu subtrahirende Correction beträgt somit $0,007$ cm. Für Piézometer II findet man in ähnlicher Weise als zu addirende Correction der beobachteten Verschiebung $0,042$. Folglich beträgt die durch die Druckeinheit (vgl. p. 170) im Piézometer II erzeugte corrigirte Depression der Flüssigkeitsoberfläche $6,409/6,593 = 0,972$. Aus den Ablesungen 4, 5 und 7

findet man auf demselben Wege den Werth 0,974; aus den Ablesungen 10, 11 und 13 den Werth 0,972, und der Versuch mit geringerem Drucke liefert dasselbe. Das Mittel aus den drei angegebenen Werthen ist 0,973. Wäre nun das Piëzometer II nicht mit LiNO₃-Lösung, sondern mit Wasser gefüllt gewesen, so hätte man (vgl. p. 175) den Werth 1,041 gefunden, folglich ist die relative, scheinbare Compressibilität $c = (\gamma_3 - \gamma_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)$ der 4,35 procentigen LiNO₃ Lösung = $0,973/1,041 = 0,935$.

Die in dieser Weise berechneten Werthe der relativen scheinbaren Compressibilität verschiedener Lösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Molecularformel der gelösten Substanz; die zweite das Moleculargewicht (m); die dritte den von Hrn. Schön und uns gefundenen Procentgehalt der Lösung (p); die vierte die Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Molecüle:

$$\left(n = \frac{1\,000\,000}{m} \frac{p}{100 - p} \right);$$

die fünfte die Dichte der Lösung (d) bei der in der sechsten Columne angegebenen Temperatur (t); die siebente die relative scheinbare Compressibilität (c) und die achte die Temperatur, bei welcher die Compressibilität bestimmt wurde, mit Hülfe des Piëzometers I gemessen (t').

I. Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität.

	m	p	n	d	t	c	t'
HNO ₃	62,89	8,84	1494	1,0458	17,9	0,958	17,92
	—	4,21	697	1,0212	17,9	0,981	17,94
HBr	80,76	10,77	1495	1,0781	18,0	0,960	17,72
	—	5,23	684	1,0368	18,0	0,981	17,81
HCl	36,37	5,24	1520	1,0244	18,0	0,948	17,98
	—	2,51	707	1,0111	17,9	0,974	17,50
HOH	17,96	—	—	0,9987	18,0	1,000	18,00
H ₂ SO ₄	97,82	12,70	1487	1,0857	18,1	0,921	17,98
	—	6,57	719	1,0420	18,0	0,969	17,72

	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t'</i>
AmJ	144,55	17,77	1495	1,1285	18,0	0,910	17,59
	—	9,14	696	1,0620	18,0	0,954	17,61
AmNO ₃	79,90	12,60	1804	1,0529	18,0	0,893	17,94
	—	10,87	1526	1,0452	18,0	0,906	18,30
	—	6,23	834	1,0255	18,0	0,945	17,68
	—	5,26	695	1,0211	18,0	0,954	17,75
AmBr	97,77	12,81	1503	1,0745	18,0	0,910	17,91
	—	6,41	701	1,0357	18,0	0,953	17,94
AmCl	53,38	7,23	1459	1,0210	17,9	0,903	17,91
	—	3,51	682	1,0096	18,0	0,946	17,79
AmOH	34,97	4,66	1400	0,9889	18,0	0,974	17,64
	—	2,30	672	0,9938	18,0	0,992	17,91
Am ₂ SO ₄	131,84	16,22	1562	1,0968	18,0	0,732	17,78
	—	8,74	726	1,0495	18,0	0,849	17,81
LiJ	133,55	16,63	1494	1,1380	18,0	0,888	17,88
	—	8,49	695	1,0656	18,0	0,940	17,88
LiNO ₃	68,90	9,29	1486	1,0554	18,0	0,871	17,82
	—	4,35	694	1,0264	18,0	0,935	17,81
LiBr	86,77	11,78	1539	1,0895	18,0	0,866	17,64
	—	5,84	715	1,0422	18,0	0,933	17,71
LiCl	42,38	6,07	1524	1,0339	18,0	0,856	17,88
	—	2,93	712	1,0160	18,0	0,927	17,90
LiOH	23,97	3,39	1464	1,0380	18,0	0,798	17,82
	—	1,61	684	1,0178	18,0	0,897	18,04
Li ₂ SO ₄	109,86	14,16	1502	1,1249	18,1	0,655	18,16
	—	7,14	700	1,0601	18,1	0,813	17,78
KJ	165,57	19,70	1482	1,1646	18,0	0,871	17,85
	—	10,27	691	1,0794	18,1	0,933	17,66
KNO ₃	100,92	12,84	1480	1,0836	18,0	0,865	17,76
	—	6,45	684	1,0405	18,1	0,932	18,00
KBr	118,79	14,90	1474	1,1156	18,0	0,864	18,03
	—	13,93	1362	1,1041	18,0	0,872	18,13
	—	7,68	700	1,0545	18,0	0,930	18,05
KCl	74,40	9,90	1479	1,0636	18,1	0,850	18,09
	—	4,88	690	1,0300	18,0	0,920	17,92
KOH	55,99	7,72	1475	1,0697	18,0	0,780	17,81
	—	3,71	688	1,0330	18,0	0,886	17,74
K ₂ SO ₄	173,88	9,30	589	1,0764	18,0	0,834	17,61
K ₂ SO ₃	137,91	16,94	1479	1,1577	18,0	0,642	17,81
	—	8,69	690	1,0778	18,0	0,801	18,03

	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t'</i>
NaJ	149,54	18,75	1542	1,1647	18,1	0,859	17,99
	—	9,51	703	1,0781	18,1	0,924	18,00
NaNO ₃	84,89	11,41	1517	1,0791	17,9	0,851	17,87
	—	10,38	1364	—	—	0,868	17,52
	—	5,70	719	1,0383	18,1	0,920	17,79
NaBr	102,76	13,44	1511	1,1119	18,0	0,850	17,69
	—	6,87	718	1,0541	18,1	0,921	17,82
NaCl	58,37	8,27	1544	1,0585	18,0	0,833	17,95
	—	4,05	724	1,0278	18,1	0,914	18,13
NaOH	39,96	5,70	1513	1,0634	18,1	0,768	17,68
	—	2,74	705	1,0298	18,0	0,880	17,78
Na ₂ SO ₄	141,82	10,22	706	1,0829	18,0	0,802	18,35
Na ₂ CO ₃	105,85	13,78	1510	1,1460	17,9	0,629	17,59
	—	6,94	704	1,0716	18,0	0,796	17,99

Aus diesen Werthen wurden nun durch Interpolation die relativen scheinbaren Compressibilitäten von Lösungen berechnet, die auf 1 g Wasser genau 1500, resp. 700 Molecüle gelöster Substanz enthalten. Da innerhalb kleiner Intervalle die Aenderung der Compressibilität der Aenderung der Molecülzahl proportional gesetzt werden darf, so wurde linear interpolirt; nur in einem Fall dürfte dieses Verfahren Bedenken erwecken, nämlich bei der Berechnung der relativen scheinbaren Compressibilität der 700-molecüligen K₂SO₄-Lösung; die Molecülzahl der untersuchten Lösung (589) weicht so sehr von 700 ab, dass die berechnete Compressibilität (0,804) weniger zuverlässig ist.

Die so berechneten Werthe sind in übersichtlicher Weise in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Man findet leicht, zu welcher Verbindung eine Zahl gehört, indem man von dieser Zahl aus in der Tabelle vertical aufwärts und seitlich nach links geht; so stellt z. B. die Zahl 0,848 die relative scheinbare Compressibilität der 1500-molecüligen KCl-Lösung dar.

II. Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität.

Der 1500-molecüligen Lösungen.

	H	Am	Li	K	Na
J	—	0,910	0,888	0,869	0,863
NO ₃	0,958	0,908	0,870	0,863	0,853
Br	0,960	0,910	0,869	0,862	0,851
Cl	0,949	0,901	0,858	0,848	0,837
OH	1,000	0,972	0,793	0,777	0,770
SO ₄	0,920	0,741	0,655	—	—
CO ₂	—	—	—	0,638	0,631

Der 700-molecüligen Lösungen.

	H	Am	Li	K	Na
J	—	0,954	0,940	0,932	0,924
NO ₃	0,981	0,954	0,934	0,930	0,922
Br	0,981	0,953	0,934	0,930	0,923
Cl	0,974	0,945	0,928	0,919	0,917
OH	1,000	0,992	0,895	0,884	0,881
SO ₄	0,970	0,853	0,813	0,804	0,803
CO ₂	—	—	—	0,798	0,797

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Compressibilität¹⁾ von Lösungen in naher Beziehung steht zu der chemischen Zusammensetzung der gelösten Substanz; die Compressibilität ändert sich in sehr regelmässiger Weise, wenn diese Zusammensetzung geändert wird. Ersetzt man den einen Bestandtheil der untersuchten Verbindungen durch einen anderen, z. B. J durch NO₃, oder durch Br, Cl, OH, SO₄, CO₂, so wird dadurch die Compressibilität der Lösung in einem Betrage geändert, welcher nur wenig von der Natur des anderen Bestandtheils (H, Am, Li, K, Na) abhängt. Es scheint also, als ob jeder Bestandtheil einer chemischen Verbindung auf die Compressibilität ihrer Lösung einen für

1) Die gefundenen Werthe der relativen scheinbaren Compressibilität werden im Folgenden benutzt, um für die wirkliche Compressibilität einige Gesetzmässigkeiten abzuleiten.

den betreffenden Bestandtheil charakteristischen Einfluss ausübt, der nur wenig modificirt wird, wenn man die übrigen Bestandtheile der Verbindung durch andere ersetzt; oder mit anderen Worten, als ob die Bestandtheile des gelösten Körpers und nicht die Verbindung, in welcher dieselben vorkommen, den hauptsächlichsten Einfluss auf die Compressibilität der Lösung haben.

Würde die Compressibilität einer Lösung nur von den Bestandtheilen abhängig sein, dann müsste man die Compressibilität derselben im voraus berechnen können, sobald der specifische Einfluss eines jeden Bestandtheils bekannt wäre. Unsere Beobachtungen zeigen nun, dass man auf diesem Wege die Compressibilität zwar ungefähr, aber nicht genau berechnen kann; der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Werthen ist öfters zu gross, um durch Beobachtungsfehler erklärt werden zu können. Soviel ist aber sicher, dass z. B. die Compressibilität der Lösung eines Nitrats zwischen den Compressibilitäten der gleichviel Molecüle enthaltenden Lösungen der betreffenden Jodide und Chloride liegt, dass weiter die Compressibilität der Sulfatlösungen immer kleiner ist, als die der gleich concentrirten Chloridlösungen etc. etc. — Es gelten aber selbstverständlich auch diese Regeln nur, wenn die Molecüle des gelösten Körpers in der Weise aufgebaut sind, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, so ist es beispielsweise fraglich, ob die Compressibilität einer Lösung von CuSO_4 kleiner ist, als die der Lösung von CuCl_2 von gleichem Molecülgehalt.

Ordnet man die Lösungen nach der Grösse ihrer Compressibilität, so findet man folgende Reihenfolge:

J, NO_3 , Br, Cl, OH, SO_4 , CO_3 ,
H, Am, Li, K, Na.

Dieselbe ist so beschaffen, dass die Compressibilität der Lösung einer aus je einem in der ersten und einem in der zweiten Reihe stehenden Bestandtheil zusammengesetzten Verbindung desto kleiner ist, je weiter diese Bestandtheile in der Reihe stehen. Substituirt man in einer solchen Verbindung den einen Bestandtheil durch den in der Reihe folgenden und diesen wiederum durch den darauf folgenden, so erhält man

jedesmal eine Lösung von geringerer Compressibilität. Führt man dies mit den Körpern der oberen Reihe aus, so ist die nach jeder Substitution eingetretene Aenderung der Compressibilität am kleinsten und fast unmerklich, wenn NO_2 durch Br ersetzt wurde; dann folgt der Grösse nach die Substitution von J durch NO_3 , darauf die von Br durch Cl und die von Cl durch OH; am meisten verändert sich die Compressibilität, wenn man von den OH-Verbindungen zu den SO_4 -Verbindungen übergeht¹⁾; im letzten Fall ist aber zu beachten, dass diese Substitution nicht so einfach ist, als die anderen, weil ausserdem noch ein zweites Atom von H, Am, Li, K oder Na eingeführt wird.

Das Ersetzen von K durch Na, sowie von Li durch K hat nur wenig Einfluss auf die Compressibilität im Vergleich zu dem Einfluss, den das Ersetzen von H durch Am und von Am durch Li ausübt.

Ausnahmen von den hervorgehobenen Gesetzmässigkeiten machen das Wasser (HOH) und die Ammoniaklösungen (AmOH). Die Compressibilität beider müsste analog der Compressibilität der Lösungen von LiOH, KOH und NaOH zwischen den Compressibilitäten der betreffenden Cl- und SO_4 -Verbindungen liegen; dieselbe ist aber in beiden Fällen viel grösser. Was das Wasser anbetrifft, so könnte man eine Ursache dieser Abweichung von der Regel darin suchen, dass seine Compressibilität nicht mit der von LiOH, KOH etc. verglichen wurde, sondern mit der Compressibilität der Lösungen dieser Substanzen; es wäre denkbar, dass das Wasser seine richtige Stelle in der Reihe einnehmen würde, wenn man die Compressibilität seiner Lösung mit denen von Lösungen der anderen Substanzen in irgend einem flüssigen Lösungsmittel vergleichen würde. Versuche in dieser Richtung haben wir nicht angestellt. Ich halte es indessen

1) Die Verbindung H_2SO_4 macht insoweit eine Ausnahme, als die Compressibilität ihrer Lösung sich nur wenig von der der HCl-Lösungen unterscheidet. Die Schwefelsäure zeigt, wie weiter unten ausführlicher mitgetheilt werden soll, überhaupt ein eigenthümliches Verhalten, welches zu der Vermuthung führt, dass die Zusammensetzung der gelösten Moleküle in verschieden concentrirten Lösungen eine verschiedene ist.

nicht für unwahrscheinlich, dass das Wasser eine wirkliche Ausnahme mache; verhält sich dasselbe doch auch in der Beziehung abweichend, dass seine Compressibilität mit zunehmender Temperatur nicht wie bei anderen Flüssigkeiten zunimmt mit zunehmender Temperatur, sondern abnimmt. Möglicherweise würde das Wasser erst bei höherer Temperatur sich der Regel fügen.

Das abweichende Verhalten der Ammoniaklösung ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die Annahme, es seien NH_4OH -Moleküle in Lösung, nicht zutreffend ist; man hätte vielleicht annehmen müssen, dass die Verbindung NH_3 sich in Lösung befinde, ebenso wie wir die Salzsäure als eine Lösung von HCl -Molekülen auffassten. Eine Entscheidung über diese Frage lässt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht herbeibringen, da zu der Verbindung NH_3 keine analogen Verbindungen vorkommen. Der gasförmige Zustand von NH_3 darf wohl nicht als die Ursache der Abweichung angesehen werden, denn sonst würden sich auch die HCl -Lösungen wohl abweichend verhalten müssen, was nicht der Fall ist. Es wäre für die Kenntniss der Form, in welcher Gase sich in Lösung befinden, gewiss förderlich, wenn durch besondere Compressionsversuche nachgewiesen werden könnte, dass eine Gaslösung sich bezüglich ihrer Compressibilität nicht anders verhält als eine Lösung eines festen oder flüssigen Körpers. Soweit unsere Versuche reichen, lässt sich ein wesentlicher Unterschied nicht erkennen.

Eine ebenfalls beachtenswerthe Erscheinung ist die, dass die Compressibilität der meisten Salzlösungen zwischen den Compressibilitäten der gleichviel Moleküle enthaltenden Lösungen der betreffenden Säure und der Base liegt. In der folgenden Tabelle ist in der zweiten Reihe die relative scheinbare Compressibilität einiger 1500 Moleküle enthaltender Salzlösungen und in der dritten Reihe das arithmetische Mittel der Compressibilitäten der Lösungen von Säure und Base enthalten.

LiNO_3	LiBr	LiCl	KNO_3	KBr	HCl	NaNO_3	NaBr	NaCl
0,870	0,869	0,858	0,869	0,863	0,862	0,863	0,853	0,851
0,876	0,877	0,871	0,868	0,869	0,863	0,864	0,865	0,859

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Compressibilität einer Salzlösung etwas kleiner ist, als das arithmetische Mittel aus den Compressibilitäten der gleich concentrirten Lösungen von Säure und Base. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass auch die Jodsalze sich dieser Regel fügen; die Ammoniumsalze machen eine Ausnahme, weil die Stellung des AmOH eine besondere ist, wie oben auseinander gesetzt wurde. Auch die schwefelsauren Salze stehen mit ihrer Compressibilität zwischen der Compressibilität der Säure und Base, aber begreiflicherweise nur dann, wenn man die Compressibilität einer 700 molecüligen Salzlösung vergleicht mit den Compressibilitäten einer 700 molecüligen H_2SO_4 -Lösung und der einer 1400 molecüligen Lösung der betreffenden Base. Bildet man auch in diesen Fällen das arithmetische Mittel, so findet man beträchtlich grössere Werthe, als die beobachteten Werthe der Compressibilität der Salzlösungen. Dieses Resultat spricht wiederum dafür, dass die Compressibilität der Schwefelsäurelösungen kleiner gefunden werden musste, wenn wirklich Molecüle von der Zusammensetzung H_2SO_4 in Lösung wären.

Ueber Versuche, welche wir mit Mischungen von Salzlösungen anstellten, soll vorläufig nicht weiter berichtet werden; nur soviel sei gesagt, dass die Compressibilität einer aus gleichen Volumina von zwei gleich viel Molecüle enthaltenden Salzlösungen bestehenden Lösung ungefähr gleich dem arithmetischen Mittel aus den Compressibilitäten jener Salzlösungen ist.

Aus den Tabellen auf p. 185 u. ff. ergibt sich weiter, dass jeder Zusatz von einer der untersuchten Substanzen zu dem Lösungswasser die Compressibilität vermindert. Die durch wiederholtes Zusetzen von einer gleichbleibenden Menge der gelösten Substanz jedesmal erzeugte Verringerung der Compressibilität ist nicht constant, sondern nimmt mit zunehmender Concentration mehr und mehr ab; oder mit anderen Worten, die Abnahme der Compressibilität ist der Anzahl der hinzugefügten Molecüle nicht proportional. Eine solche Proportionalität wird man auch nicht erwarten können, denn sie würde für die Compressibilität der gelösten Sub-

stanz ($n = \infty$) den Werth 0 ergeben, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist; man wird wahrscheinlich der Wahrheit näher kommen, wenn man eine Lösung als eine Mischung zweier Körper auffasst und aus dem Mischungsverhältniss und den Compressibilitäten der gemischten Substanzen durch lineare Interpolation die Compressibilität der Mischung berechnet. Es ist aber wohl im Auge zu behalten, dass auch diese Art der Berechnung keine vollständige Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen der Compressibilität liefern kann, weil ein Factor, die bei der Auflösung und Mischung eintretende Contraction, nicht berücksichtigt wird.

Es seien v' und v'' die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Volumina Wasser, resp. gelöster Substanz; γ' , γ'' , γ die resp. Compressibilitäten des Wassers, der Substanz und der Lösung: so soll versuchsweise gesetzt werden:

$$\gamma = \gamma'v' + \gamma''v''$$

oder da $v' + v'' = 1$:

$$\gamma = \gamma' + (\gamma'' - \gamma')v''.$$

Führen wir nun an die Stelle von v'' die Anzahl Moleküle des gelösten Körpers ein, die auf 1 g Wasser kommen, welche wir mit n bezeichnen; so ist zu setzen:

$$n = a \frac{v''}{v'} = a \frac{v''}{1 - v''},$$

wo a eine dem gelösten Körper eigenthümliche Constante bedeutet. Setzt man den aus dieser Gleichung sich ergebenden Werth von v'' in die Gleichung für γ ein, so erhält man nach einfachen Reductionen:

$$(\gamma - \gamma'')(n + a) = (\gamma' - \gamma'')a.$$

Um die Gleichung für unsere Zwecke brauchbar zu machen, muss die wirkliche Compressibilität durch die relative scheinbare ersetzt werden; dadurch erhält die Gleichung die Form:

$$(y - b)(n + a) = (1 - b)a,$$

wenn wir vorübergehend mit y die relative scheinbare Compressibilität der Lösung und mit b die des gelösten Körpers bezeichnen. Da a und b constant sind, so ist die obige Gleichung die Gleichung einer Hyperbel, deren Ab-

scissen die Moleculgehalte n , und deren Ordinaten die relativen scheinbaren Compressibilitäten sind.

Um zu entscheiden, ob die Beobachtungen durch eine solche Gleichung dargestellt werden können, reichen die in den Tabellen auf p. 185 u. ff. enthaltenen Werthe nicht aus, da durch dieselben nur drei Punkte der Curve bestimmt werden. Wir haben deshalb, um die Frage nicht ganz unentschieden zu lassen, zunächst nur von einem Körper, NaCl, eine grössere Anzahl von Lösungen hergestellt und die relative scheinbare Compressibilität derselben bei 18,0° bestimmt; sind uns aber wohl bewusst, dass die Resultate der Versuche mit einem Körper auf eine allgemeine Gültigkeit keinen Anspruch haben können. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten und in Fig. 3 dargestellt.

Relative scheinbare Compressibilität von
NaCl-Lösungen.

Procentgehalt	0	4,05	8,27	14,07	20,06	26,40
Moleculgehalt	0	724	1544	2805	4300	6145
relat. scheinb. } beob.	1,000	0,914	0,833	0,737	0,648	0,566
Compress. } berechn.	1,000	0,915	0,835	0,737	0,648	0,566
Dichte bei 18°	0,9987	1,0278	1,0585	1,1022	1,1493	1,2011

Die Constanten a und b wurden mit Hülfe der für die 14,07 procentigen und die 26,40 procentigen Lösungen gefundenen Werthe berechnet, und es ergab sich so $a = 7391$ und $b = 0,044$; mit diesen Werthen wurden dann die relativen scheinbaren Compressibilitäten der übrigen Lösungen berechnet, die, wie man aus der Tabelle ersieht, nur wenig von den beobachteten abweichen. Die Uebereinstimmung würde noch besser gewesen sein, wenn a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wären, und namentlich dann, wenn man die bei der Auflösung eintretende Contraction hätte berücksichtigen können. Es spricht dieses Resultat sehr dafür, dass die Curven der relativen scheinbaren Compressibilitäten unter normalen Umständen nur wenig von Hyperbeln abweichen, und dass eine starke Abweichung von dieser Gestalt als eine Anomalie aufgefasst

werden darf, welche durch besondere, bei der Auflösung stattfindende moleculare Vorgänge bedingt wird. Wie aber schon erwähnt, sind unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.¹⁾

Ein Beispiel für ein solches anomales Verhalten bieten die AmOH- und H₂SO₄-Lösungen; die Curven der Compressibilitäten beider kehren ihre concave Seite nach unten; es verhalten sich somit auch in dieser Beziehung jene Lösungen abweichend von den übrigen. Es schien uns nun von Interesse zu sein, auch die Compressibilität von einer solchen sich anomal verhaltenden Lösung etwas weiter zu verfolgen, und wir wählten dazu die Schwefelsäurelösungen.

Aus käuflicher, angeblich reiner Schwefelsäure wurde durch Destillation eine Säure gewonnen, deren Procentgehalt aus der Dichte mit Hülfe der von F. Kohlrausch gefundenen Zahlen zu 98,70 bestimmt wurde; aus dieser stellten wir durch Mischen mit Wasser in bestimmtem Verhältniss die übrigen Lösungen her und hatten für die Richtigkeit des Verfahrens eine gute Controle in der Vergleichung der von uns bestimmten Dichten mit den Kohlrausch'schen Werthen. Die gefundenen Werthe der relativen scheinbaren Compressibilität haben aus Gründen, die oben erwähnt wurden, nicht denselben Anspruch auf Genauigkeit, wie die in Tab. von p. 185 enthaltenen Werthe; indessen dürften doch die Fehler im schlimmsten Falle nicht vier Einheiten der letzten

1) Um zu der Hyperbelgleichung zu gelangen, haben wir zwei Constanten a und b , denen eine einfache physikalische Bedeutung beigelegt wurde, eingeführt; daraus, dass wir gefunden haben, dass die Curve der relativen scheinbaren Compressibilitäten mit einer Hyperbel nahezu zusammenfällt, darf man aber noch nicht folgern, dass jene Constanten auch wirklich die beigelegte Bedeutung haben; so ist es z. B. noch sehr fraglich, ob $b = 0,044$ der Werth der relativen scheinbaren Compressibilität des festen Chlornatriums ist. Es ist möglich, dass dieser Werth von dem wirklichen nicht viel abweicht, ebenso wie die in ähnlicher Weise aus der Dichte der NaCl-Lösungen berechnete Dichte des festen NaCl nicht viel von der direct beobachteten Dichte verschieden ist; allein etwas Sicheres können wir darüber nicht sagen, da ein Versuch, die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl zu bestimmen, nicht den gewünschten Erfolg hatte.

Decimale übersteigen. Diese Werthe mit den zugehörigen Temperaturen, sowie die Dichten mit den darauf bezüglichen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt; eine graphische Darstellung der relativen scheinbaren Compressibilität, bei welcher die Procentgehalte als Abscissen gewählt wurden, findet man auf Fig. 5.

Relative scheinbare Compressibilität von
Schwefelsäurelösungen.

Procentgehalt . . .	0,00	6,57	12,70	35,76	47,58	62,37
rel. scheinb. Compr.	1,000	0,969	0,921	0,726	0,681	0,619
Temperatur	18,0	17,7	18,0	17,8	17,3	17,8
Dichte	0,9987	1,0420	1,0857	1,2669	1,3707	1,5230
Temperatur	18,0	18,0	18,1	18,0	18,0	18,0
Procentgehalt . . .	76,57	80,33	84,49	95,40	98,70	
rel. scheinb. Compr.	0,568	0,567	0,596	0,682	0,755	
Temperatur	17,3	17,7	18,0	18,0	17,7	
Dichte	1,6852	1,7288	1,7726	1,8360	1,8379	
Temperatur	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	

Wie man namentlich aus der Zeichnung ersieht, ändert sich die Compressibilität der Schwefelsäurelösungen in sehr eigenthümlicher und wenig einfacher Weise mit dem Procentgehalt. Es ist schon gesagt worden, dass wir daraus schliessen, dass bei der Mischung von Wasser mit Schwefelsäure tief eingreifende Veränderungen der Molecüle eintreten, dass die Beschaffenheit des Schwefelsäuremolecüls nicht dieselbe ist in allen Lösungen. Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit ist, dass eine Lösung existirt, welche ein Minimum der Compressibilität besitzt; dieselbe ist in der Nähe der 78procentigen Lösung zu suchen.¹⁾

Ausser den mitgetheilten Versuchen zur Bestimmung der relativen scheinbaren Compressibilität, haben wir auch

1) Auch von Grassi wurden viele Schwefelsäurelösungen auf ihre Compressibilität untersucht. Ein Vergleich seiner Werthe mit den un-

einige Versuche angestellt, die den Zweck hatten, den absoluten Werth der scheinbaren Compressibilität speciell des Wassers ($\gamma_3 - \gamma_1$) bei 18° zu bestimmen. Wir entschlossen uns hauptsächlich deshalb zu dieser Untersuchung, weil man mit Hülfe dieses Werthes zunächst die absolute scheinbare Compressibilität ($\gamma_3 - \gamma_1$) der übrigen von uns geprüften Flüssigkeiten, und, wenn die wirkliche Compressibilität des Wassers (γ_2) genau bekannt sein wird, auch die wirkliche Compressibilität (γ_3) dieser Flüssigkeiten berechnen kann.

Um zu dem Werthe von $\gamma_2 - \gamma_1$ zu gelangen, war es nöthig, den bisher blos durch das Wasserpiëzometer gemessenen Druck und die durch denselben in dem mit Wasser gefüllten Piëzometer II erzeugte Volumenverminderung in absolutem Maasse zu messen.

Ersteres geschah in folgender Weise: der Kolben wurde aus der Druckpumpe des Compressionsgefässes entfernt und der Stiefel mittelst eines starken Kautschukschlauches mit einem Apparat verbunden, der dem Manometer eines Jolly'schen Luftthermometers nachgebildet war; der somit aus zwei verticalen, durch einen herabhängenden, mit Quecksilber gefüllten Kautschukschlauch verbundenen Glasröhren bestand, von welchen die eine, feste mit dem Compressionsgefäss communicirte und die andere an einer Scala vertical verschiebbar war. Nachdem aus den Verbindungsröhren alle Luft entfernt war, konnte durch Heben der verschiebbaren Glasröhre im Compressionscylinder ein Ueberdruck hergestellt werden, der durch die Niveaudifferenz des Quecksilbers in den Manometerröhren gemessen wurde. Die dadurch erzeugte Depression im Piëzometer II wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt. Es ergab sich als Mittelwerth aus sechs Versuchen bei $17,84^\circ$, die in Bezug auf die zwischen den einzelnen Ablesungen vergangenen Zeiträume in derselben Weise verliefen, wie auf p. 176 angegeben wurde, dass der Druck einer auf 0°

serigen ist nicht gut möglich, da die Versuchstemperaturen zu sehr verschieden sind und die Temperatur auf die Compressibilität der Schwefelsäure einen bedeutenden Einfluss hat. Die Existenz eines Minimums der Compressibilität ist Grassi entgangen.

reducirten Quecksilbersäule von 129,68 cm Höhe im Piëzometer II eine Niveausenkung von 1,309 cm erzeugt. Die Calibercorrection ist bereits angebracht, und es fehlen noch die auf p. 177 u. ff. besprochenen Correctionen. Die von dem Steigen des Wassers in der Gabel und von dem Sinken des Wassers in der Capillare herrührende Correction beträgt + 0,007 cm; und wegen der an der Wand der Capillare haften bleibenden Flüssigkeitsschicht ist die beobachtete Senkung um 0,016 cm zu verringern. Die corrigirte Senkung beträgt somit 1,300 cm; multiplicirt man diesen Werth mit dem Querschnitt der Capillare II (p. 174), so erhält man 0,004 685 2 ccm für die durch den Druck von 129,68 cm Hg erzeugte scheinbare Volumenverminderung des Wassers im Piëzometer II. Mit Hülfe dieser Zahlen und des auf p. 173 mitgetheilten Inhaltes des Piëzometers II findet man die scheinbare Compressibilität des Wassers ($\gamma_2 - \gamma_1$) bei 17,84° zu 0,000 043 8. Mit diesen Werthen wären die früher angegebenen relativen scheinbaren Compressibilitäten unserer Lösungen zu multipliciren, um die absoluten scheinbaren Compressibilitäten derselben zu erhalten.

Um aus der scheinbaren Compressibilität die wirkliche berechnen zu können, müsste die Compressibilität des Piëzometerglases bekannt sein. Eine Bestimmung dieses Werthes haben wir nicht ausgeführt; legt man aber den von Buchanan¹⁾ gefundenen, $\gamma_1 = 0,000 002 92$ bei 13° zu Grunde, so ergeben unsere Versuche für die wirkliche Compressibilität des Wassers bei ungefähr 18,0° die Zahl 0,000 046 7. Grassi findet bei derselben Temperatur 0,000 045 0, also etwas weniger. Wiewohl eine genaue Bestimmung dieses Werthes, wie schon anfangs mitgetheilt, von uns nicht beabsichtigt war, möchten wir unseren Werth doch für genauer halten, als den Grassi'schen, da wir Fehler berücksichtigten, auf welche Grassi anscheinend kein Gewicht gelegt hat.

Hält man die mitgetheilten Werthe der Compressibilität des Wassers und des Glases für richtig, so wäre die Compressibilität der untersuchten Lösungen (γ_3) aus der relativen

1) Buchanan, Proc. Roy. Soc. Edinb. 10. p. 697 u. 698. 1878.

scheinbaren Compressibilität (c) zu berechnen nach der Formel:

$$\gamma_3 = 0,000\,043\,8\,c + 0,000\,002\,9.$$

Wir haben bis jetzt immer die auf p. 168 definirte oder auch die scheinbare Compressibilität einer Flüssigkeit mit der des Wassers verglichen, und so Werthe erhalten, die das Verhältniss der durch denselben Druck erzeugten Volumenänderungen von gleichen Volumina der Lösung und des Wassers angeben. Es fragt sich nun, ob es nicht rationeller wäre, Volumenänderungen miteinander zu vergleichen, die durch denselben Druck in solchen Flüssigkeitsmengen hervorgerufen werden, welche nicht dem Volumen, sondern der Molecülzahl nach gleich sind. Man würde Zahlen erhalten, aus denen man entnehmen könnte, um wie viel die durch einen gleichbleibenden Druck erzeugte Volumenverkleinerung einer Quantität Wasser sich ändert, wenn man eine gewisse Anzahl Wassermolecüle durch dieselbe Anzahl Molecüle einer anderen Substanz ersetzt.

Wir haben dieses Verhältniss der Volumenänderung einer Quantität Lösung zu der durch denselben Druck hervorgebrachten Volumenänderung einer Menge Wasser, welche dieselbe Anzahl Molecüle enthält, wie die Lösung, auf folgendem Wege berechnet. Eine Lösung enthalte n Molecüle des gelösten Körpers und n_1 Molecüle Wasser; m und m_1 seien die Moleculargewichte des Körpers, resp. des Wassers, so wiegen die n Molecüle Substanz $m \cdot n / 1\,000\,000$ g (vgl. p. 166) und die n_1 Molecüle Wasser $m_1 \cdot n_1 / 1\,000\,000$ g; folglich wiegt die in Betracht gezogene Menge Lösung $(m \cdot n + m_1 \cdot n_1) / 1\,000\,000$ g. Das Volumen derselben beträgt $(m \cdot n + m_1 \cdot n_1) / 1\,000\,000 \cdot (1/d)$ ccm, wenn mit d die Dichte der Lösung bezeichnet wird. $n + n_1$ Molecüle Wasser wiegen $m_1 \cdot (n + n_1) / 1\,000\,000$ g und nehmen bei 18° ein Volumen von $(m_1 \cdot (n + n_1) / 1\,000\,000) \cdot (1/0,9987)$ ccm ein. Um somit das gesuchte Verhältniss, welches wir relative moleculare Compressibilität nennen wollen, zu erhalten, muss man den Werth des Ausdrucks:

$$\frac{\gamma_3}{\gamma_2} \cdot \frac{m n + m_1 n_1}{m_1 (n + n_1)} \cdot \frac{0,9987}{d}$$

berechnen.¹⁾

Wir haben zuerst die relative moleculare Compressibilität der 1500 und 700 Molecüle enthaltenden Lösungen berechnet; für γ_3 wurde der aus der Gleichung:

$$\gamma_3 = 0,000\,043\,8\,c + 0,000\,002\,9$$

unter Zugrundelegung der auf p. 185 u. ff. angegebenen Werthe von c bestimmte Werth, und für γ_2 der Werth 0,000 046 7 eingesetzt; n war gleich 1500, resp. 700 und $m_1 n_1$ gleich 1 000 000; d wurde durch lineare Interpolation aus den in der Tabelle auf p. 185 u. ff. mitgetheilten Werthen berechnet. Die Resultate findet man weiter unten auf p. 208 u. ff. Aus denselben ist ersichtlich, dass die Reihenfolge der relativen molecularen Compressibilitäten im allgemeinen dieselbe ist, wie die der relativen scheinbaren, und man findet im grossen und ganzen dieselben Gesetzmässigkeiten und dieselben Abweichungen wieder. Es könnte somit scheinen, als ob die Berechnung keine neuen Eigenschaften der Lösungen erkennen liesse; dass dem aber wohl so ist, wird sich erst im weiteren Verlauf dieser Abhandlung ergeben.

Es dürfte von Interesse sein, wenn wir wenigstens für die 1500 molecüligen Lösungen die Werthe des Ausdrucks:

$$\frac{m n + m_1 n_1}{m_1 (n + n_1)} \cdot \frac{0,9987}{d},$$

den man mit einigem Recht das relative Molecularvolumen der Lösung nennen könnte, angeben. Sie sind in der folgenden Tabelle, die ganz ähnlich wie die Tabelle auf p. 188 eingerichtet ist, zusammengestellt.

1) Im Falle, dass nicht das Verhältniss n/n_1 , sondern der Procentgehalt (p) einer Lösung angegeben ist, legt man besser den Ausdruck:

$$\frac{\gamma_3}{\gamma_2} \frac{100\,m}{p(m_1 - m) + 100\,m} \cdot \frac{0,9987}{d}$$

der Rechnung zu Grunde.

Relatives Molecularvolumen der 1500 molecüligen
Lösungen.

	Am	K	H	Li	Na
J	1,048	1,041	—	1,025	1,023
NO ₃	1,043	1,032	1,018	1,016	1,017
Br	1,038	1,025	1,011	1,011	1,010
Cl	1,028	1,016	1,002	1,001	1,001
OH	1,036	0,984	1,000	0,970	0,970
SO ₄	1,066	—	1,027	1,007	—
CO ₃	—	1,012	—	—	0,984

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass die Werthe des relativen Molecularvolumens unserer Lösungen sich in eine Tabelle einordnen lassen, die einige Aehnlichkeit besitzt mit der Tabelle der Compressibilität. Wir finden die Reihenfolge J, NO₃, Br, Cl, OH wieder, und die Ammoniaklösung macht sich durch einen grossen Werth bemerkbar. Dagegen stehen die SO₄ und CO₃ Verbindungen an einer anderen Stelle, und die Reihenfolge Am, K, H, Li, Na ist eine andere als die, welche wir bei der Compressibilität antrafen.

Für die NaCl-Lösungen berechneten wir folgende Werthe der relativen molecularen Compressibilität.

Molecülgehalt	0	724	1544	2805	4300	6145
relat. wirkl. Compressibilität	1,000	0,920	0,844	0,754	0,670	0,593
$\frac{dV}{V} = \frac{100m}{p(m_1 - m) + 100m} \cdot \frac{0,9987}{d}$	1,000	1,000	1,001	1,004	1,009	1,018
relat. mol. Compressibilität	1,000	0,920	0,845	0,757	0,676	0,603

Versucht man wiederum, diese Werthe durch die Gleichung:
 $(y - b)(n + a) = (1 - b)a$
 darzustellen, so findet man für die Constanten a und b die Werthe 6995, resp. 0,151; die Uebereinstimmung zwischen den Werthen der Tabelle und den aus der Gleichung berechneten ist sehr gut; man erhält nämlich die Werthe 1,000, 0,920, 0,846, 0,757, 0,677, 0,603, wenn man wieder die für

die 0-, 14,07- und 26,40-procentigen Lösungen geltenden Zahlen aus der Tabelle der Rechnung zu Grunde legt.

Die relative moleculare Compressibilität der Schwefelsäurelösungen findet man in der folgenden Tabelle.

Procentgehalt	0	6,57	12,70	35,76	47,58	62,37
relat. wirkl. Compressibilität	1,000	0,971	0,926	0,744	0,701	0,643
$\frac{100m}{p(m_1 - m) + 100m} \cdot \frac{0,9987}{d}$	1,000	1,012	1,027	1,116	1,194	1,336
relat. mol. Compressibilität	1,000	0,988	0,951	0,830	0,837	0,859
Procentgehalt	76,56	80,33	84,49	95,40	98,70	
relat. wirkl. Compressibilität	0,595	0,594	0,621	0,702	0,771	
$\frac{100m}{p(m_1 - m) + 100m} \cdot \frac{0,9987}{d}$	1,580	1,678	1,812	2,460	2,798	
relat. mol. Compressibilität	0,940	0,997	1,125	1,727	2,157	

In Fig. 6 ist die relative moleculare Compressibilität in ihrer Abhängigkeit vom Procentgehalt graphisch dargestellt; vergleicht man diese Curve mit der der relativen scheinbaren Compressibilität, so ist nicht zu verkennen, dass jene gleichmässiger verläuft als diese. Die genaue Lage des Minimums ist nicht anzugeben; es ist fraglich, ob dasselbe rechts oder links von der 35,76-procentigen Lösung liegt.¹⁾ Sicher ist aber, dass dasselbe einer viel verdünnteren Lösung zukommt, als das Minimum der auf gleiche Volumina bezogenen Compressibilität. Ausserdem ist noch bemerkenswerth, dass eine Lösung, deren Gehalt ungefähr 81 Proc. beträgt, existirt, welche dieselbe moleculare Compressibilität besitzt, wie das Wasser. Weiter unten kommen wir nochmals auf diese Curve zurück.

Versuche über Oberflächenspannung.

Von den auf ihre Compressibilität untersuchten Lösungen haben wir auch das der Capillarconstante α (der Oberflächenspannung) proportionale Product aus der in einer Capillare beobachteten Steighöhe und der Dichte bestimmt.

1) Leider wurde namentlich die Curve 6 vom Lithographen recht mangelhaft übertragen.

Die Berechnung des absoluten Werthes von α , zu welcher die Kenntniss des Durchmessers der Capillare erforderlich gewesen wäre, konnte unterbleiben, da dieser Werth für die vorliegende Untersuchung von keiner Bedeutung ist.

Ich möchte den einfachen Apparat, mit welchem die Steighöhen gemessen wurden, kurz beschreiben, da derselbe sich bei richtiger Handhabung als sehr brauchbar erwies und, wie ein Blick auf die damit erhaltenen Werthe zeigt, sehr kleine Unterschiede der Oberflächenspannung mit Sicherheit zu erkennen gestattete. Ich muss bekennen, dass ich anfänglich durch das Lesen von Arbeiten über Capillarität einigermaßen in Sorge war, ob es gelingen würde, so kleine Differenzen, wie sie bei unseren Lösungen vorkommen, sicher zu messen; ich glaubte, dass Versuche zur Bestimmung von Steighöhen in Capillaren unsichere Resultate ergeben würden und dass dieselben zu den schwierigsten Versuchen gehörten; glücklicherweise bestätigte sich diese Befürchtung in keiner Weise.

Die Capillare (vgl. Fig. 2) war ein 25 cm langes Stück des Stieles eines zerbrochenen französischen Thermometers; der lichte Durchmesser betrug ungefähr 0,026 cm; eine Theilung (ungefähr Millimeter) war auf der Röhre eingezätzt. In der Nähe des oberen Endes wurde die Röhre durch die Klemme eines Bunsen'schen Stativs in genau verticaler Stellung gehalten. Ueber das untere Ende wurde ein Kork geschoben, der zum Verschluss eines Fläschchens diente, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthielt; es ist vortheilhaft, wenn eine Wand dieses Fläschchens aus einer ebenen verticalen Glasplatte besteht, durch welche man den Stand der Flüssigkeit in Bezug auf die Theilung der eingetauchten Capillare genau beobachten kann; die Weite des Fläschchens betrug 5 cm. Durch eine zweite Durchbohrung des Korkes ging ein kurzes Glasröhrchen welches ausserhalb der Flasche mit einem Kautschukschlauch in Verbindung stand. Nahm man das Ende des Schlauches in den Mund oder verband dasselbe mit einer Handluftpumpe, so konnte man durch Blasen oder Saugen den Stand der Flüssigkeit in der Capillare ändern.

Um alle Versuche bei nahezu derselben Temperatur von $18,0^{\circ}$ anstellen zu können, wurde die Temperatur des Beobachtungsraumes möglichst constant erhalten, was durch ein an dem Stativ aufgehängtes Thermometer controllirt wurde. Um die Constanz der Temperatur des Meniscus noch besser zu sichern, war die Capillare an der Stelle, wo sich die Flüssigkeitsoberfläche befand, von einem 5 cm weiten, mit Wasser gefüllten, durch Korke aufgesetzten Glasrohr umgeben. Ein zweites Thermometer, dessen Gefäß sich dicht neben der Capillare in der Höhe des Meniscus befand, zeigte die Temperatur des Wassers an.

Wiewohl die Capillare sehr gut cylindrisch war, und eine Reihe von Versuchen mit Wasser zeigten, dass die Steighöhe sich nur äusserst wenig änderte, wenn man durch Heben oder Senken des Fläschchens den Meniscus an verschiedene Stellen der Röhre brachte, so zogen wir es doch vor, den Meniscus bei allen Versuchen immer ungefähr an dieselbe Stelle der Capillare (zwischen die Theilstriche 173 und 174) zu bringen. Selbstverständlich war dann der Stand der Flüssigkeitsoberfläche im Fläschchen für die verschiedenen Flüssigkeiten ein verschiedener. Zur genauen Beobachtung des Standes des Meniscus diente eine von einer zweiten Klemme des Bunsen'schen Stativs gehaltene Lupe; der Fehler der Parallaxe wurde durch einfache Vorkehrungen vermieden. Halbe Zehntel der Theilung wurden noch geschätzt.

Die Versuche wurden immer in folgender Weise ausgeführt. Vor jedem Versuch mit einer neuen Flüssigkeit wurde die Capillare mit destillirtem Wasser gereinigt, indem man an den erwähnten Kork ein Fläschchen mit destillirtem Wasser ansetzte, durch Blasen und Saugen am Kautschukschlauch das Wasser in der Röhre hin und her bewegte und die oben austretenden Tropfen mit einem Streifen Filtrirpapier wegnahm. Es ist gut, wenn man den Meniscus einige mal durch die Röhre hin und her gehen lässt und jedesmal, wenn derselbe oben angekommen ist, die austretende Wassermenge abwischt, wobei man Sorge tragen muss, dass dieses Wasser nicht mit dem Finger, sondern blos mit dem Filtrir-

papier in Berührung kommt. Man muss vermeiden, dass ein stärkerer Luftstrom durch die Röhre streicht, denn geschieht dieses, so ist die Röhre nachher meistens unrein. Diese Reinigung mit Wasser genügte fast immer, und nur dann, wenn durch irgend einen Zufall eine in Wasser unlösliche Substanz in grösserer Menge in die Capillare gelangt war, musste man starke Säuren und Natronlauge nehmen; Aether oder Alkohol wurden nie zur Reinigung benutzt.

Nach der Reinigung entfernte man das Fläschchen mit Wasser, trocknete das untere Ende der Capillare mit Filtrirpapier ab und liess das in der Röhre zurückgebliebene Wasser von einem kleinen Stückchen Filtrirpapier aufsaugen. Darauf wurde sofort das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Fläschchen angesetzt und diese Flüssigkeit durch die Capillare getrieben, bis mehrere Tropfen ausgetreten und mit Filtrirpapier abgewischt waren. Nachdem dann der Apparat für wenige Minuten sich selbst überlassen geblieben war, beobachtete man den Stand des Meniscus und brachte es durch Heben oder Senken des Fläschchens dahin, dass der Meniscus an einer Stelle zwischen den Theilstrichen 173 und 174 zu stehen kam; dabei wurde immer das Niveau der Flüssigkeit in der Flasche genau auf einen Theilstrich der Theilung eingestellt, was nach einiger Uebung und mit Hülfe einer zweiten Lupe so genau ausgeführt werden konnte, dass Fehler von einem halben Zehntel nicht vorkamen. Nach geschehener Einstellung wurde nochmals etwas Flüssigkeit durch die Capillare getrieben, und erst darauf begann die eigentliche Bestimmung der Steighöhe, die folgendermassen verlief: 5 Minuten nach dem Hinauftreiben der Flüssigkeit wurde der Stand des Meniscus abgelesen; dann wurde durch Saugen der Meniscus um einige Centimeter tiefer gelegt und wiederum 5 Minuten gewartet; während dieser Zeit war der Meniscus langsam heraufgegangen und hatte seine Gleichgewichtslage erreicht, welche abgelesen wurde. Wir beobachteten somit sowohl die Steighöhe, die nach einem Fallen der Flüssigkeit in der Capillare, als die, welche nach einem Steigen derselben erreicht wurde. Beide ergaben sich meistens

gleich, und nur in vereinzeltten Fällen war eine Differenz von 0,05 bis 0,1 Theilstreichen zu bemerken.

Von jeder Flüssigkeit wurden drei solche Bestimmungen nacheinander ausgeführt. Als Beispiel führe ich die Versuche mit der 724-moleculigen NaCl-Lösung an.

Stand der Flüssigkeitsoberfläche im Fläschchen: 63,00.

	Stand des Meniscus		Temp. des Meniscus	Lufttemp.
	nach dem Fallen	nach dem Steigen		
1	173,20	173,20	18,0	18,0
2	173,20	173,15	18,0	18,0
3	173,20	173,20	18,0	18,0

Daraus ergibt sich die Steighöhe (h) zu $173,20 - 63,00 = 110,20$; die Dichte (d) wurde gleich 1,0278 (p. 187) gefunden, folglich ist $h \cdot d = 113,26$.

Zu sehr verschiedenen Zeiten wiederholte Controlversuche mit Wasser gaben immer genau denselben Werth der Steighöhe; längeres Stehen, etwa während einer halben Stunde, hatte keinen merklichen Einfluss auf die Steighöhe, was gewiss damit zusammenhängt, dass der Meniscus sich weit von der oberen Oeffnung der Capillare, die durch ein Stückchen Papier gegen hereinfliegenden Staub geschützt wurde, entfernt war. Von dem Meniscus wurde der Stand der tiefsten Stelle bestimmt und auf die vielleicht verschiedene Dicke der an der Wand der Capillare hängen bleibenden Flüssigkeitsschicht keine Rücksicht genommen.

Die Resultate unserer Versuche sind in der Tabelle auf p. 208 u. ff. mitgetheilt; die Columnen 3 u. 5 enthalten die Werthe der Producte $h \cdot d$ für die 700, resp. 1500 moleculigen Lösungen; dieselben wurden durch lineare Interpolation aus den direct beobachteten Werthen von h und d berechnet, indem angenommen wurde, dass innerhalb der vorkommenden kleinen Intervalle die Aenderung der Oberflächenspannung der Anzahl der gelösten Molecüle proportional sei. Der Werth für K_2SO_4 musste aus den Beobachtungen mit einer 589 moleculigen Lösung berechnet werden und dürfte

deshalb weniger zuverlässig als die anderen sein. Mit Rücksicht auf mögliche Zweifel will ich nicht unterlassen, zu bemerken, dass mit Ausnahme von drei Lösungen alle nur einmal in der angegebenen Weise untersucht wurden, und dass vor jedem Versuch über das muthmassliche Resultat desselben nichts bekannt war.

Eine Discussion dieser Resultate folgt weiter unten, und ich will jetzt über diese Versuche nur noch Folgendes erwähnen: Kleine Mengen von gelösten Substanzen ändern, wie auch schon Volkmann fand, die Steighöhe des Wassers nur äusserst wenig, meistens in nicht merkbarer Weise; Beimischungen sind nur dann von mitunter bedeutendem Einfluss, wenn sie nicht gelöst sind und sich auf der capillar gehobenen Oberfläche ausbreiten. Versuche mit luftfreiem und lufthaltigem Wasser gaben in beiden Fällen genau dieselbe Steighöhe, ein Resultat, welches man auch aus den in der Tabelle mitgetheilten Zahlen wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit ableiten kann. Nimmt man nämlich einmal an, dass die Aufnahme von Luft durch das Wasser die Capillaritätsconstante desselben in demselben Maasse ändert, wie dasjenige Gas, welches bei unseren Versuchen den grössten Einfluss ausübte (Ammoniak), so lässt sich unter Voraussetzung der Richtigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes für Luft berechnen, dass ein Druck von ungefähr 1000 Atmosphären nöthig wäre, um eine Luftlösung zu erhalten, welche dieselbe Oberflächenspannung haben würde wie eine 700 molecülige Ammoniaklösung. Selbstverständlich ist hier blos von einer solchen Aenderung der Oberflächenspannung die Rede, welche durch die gelöste Luft und nicht etwa durch den auf die Flüssigkeit ausgeübten Druck hervorgebracht wird.

Für das Product aus Steighöhe und Dichte wurde bei den NaCl-Lösungen die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe gefunden.

Molec. Gehalt	0	724	1544	2805	4300	6145
<i>h . d</i>	111,45	113,26	115,16	118,05	121,83	126,48

Trägt man die Molecülgehalte als Abscissen und die hd als Ordinaten auf, so erhält man (Fig. 4) eine Curve, die nicht sehr viel von einer Geraden abweicht; es ist somit die Aenderung der Oberflächenspannung von NaCl-Lösungen dem Molecülgehalt ungefähr proportional, was auch bereits von anderen Beobachtern gefunden wurde.

Eigenthümlich verhalten sich wieder die Schwefelsäurelösungen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Procentgeh.	Dichte	hd	Procentgeh.	Dichte	hd
0	0,9987	111,45	80,33	1,7283	109,00
6,57	1,0420	111,55	84,49	1,7726	104,60
12,70	1,0857	112,48	90,0	1,8132	97,29
35,76	1,2669	116,55	92,7	1,8277	92,30
47,58	1,3707	117,33	95,40	1,8360	88,13
62,37	1,5230	115,44	97,1	1,8384	84,66
76,56	1,6852	110,80	98,70	1,8379	82,15

In Fig. 7 sind die Procente als Abscissen, die hd als Ordinaten aufgetragen. Aus diesen Zusammenstellungen ist zu entnehmen, dass die Oberflächenspannung mit zunehmender Concentration anfänglich wächst, dann ein Maximum erreicht und schliesslich sehr bedeutend abnimmt. Die grösste Oberflächenspannung besitzt eine ungefähr 45-procentige Lösung und die Oberflächenspannung einer 75-procentigen Lösung ist der des Wassers ungefähr gleich.

Ueber die Beziehungen der Compressibilität zur Oberflächenspannung von Lösungen.

Tabelle der relativen molecularen Compressibilität und der Oberflächenspannung.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relat. mol. Compr.	Product hd	relat. mol. Compr.	Product hd
HNO ₃	0,990	110,60	0,980	109,75
HBr	0,986	110,88	0,972	110,40
HCl	0,976	111,12	0,954	110,88
HOH	1,000	111,45	1,000	111,45
H ₂ SO ₄	0,984	111,55	0,942	112,49

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relat. mol. Compr.	Product <i>h d</i>	relat. mol. Compr.	Product <i>h d</i>
AmJ	0,979	112,25	0,960	113,14
AmNO ₃	0,976	112,60	0,953	113,86
AmBr	0,973	112,89	0,951	114,33
AmCl	0,961	113,06	0,933	114,48
AmOH	1,010	108,66	1,009	106,81
Am ₂ SO ₄	0,887	113,99	0,808	116,91
LiJ	0,955	112,27	0,918	113,23
LiNO ₃	0,945	112,81	0,893	114,22
LiBr	0,943	112,89	0,887	114,43
LiCl	0,933	113,20	0,868	115,01
LiOH	0,888	113,27	0,782	115,21
Li ₂ SO ₄	0,827	114,23	0,682	117,61
KJ	0,954	112,46	0,913	113,58
KNO ₃	0,948	112,61	0,901	113,92
KBr	0,947	112,78	0,894	114,68
KCl	0,931	113,18	0,872	114,79
KOH	0,884	113,45	0,779	115,54
K ₂ SO ₄	(0,828)	(114,09)	—	—
K ₂ CO ₃	0,813	115,44	0,669	118,23
NaJ	0,939	112,55	0,892	113,84
NaNO ₃	0,934	112,88	0,878	114,25
NaBr	0,932	113,01	0,870	114,73
NaCl	0,922	113,20	0,849	115,05
NaOH	0,875	113,41	0,761	115,87
Na ₂ SO ₄	0,817	114,14	—	—
Na ₂ CO ₃	0,801	115,55	0,644	117,54

Absichtlich haben wir in der obigen Tabelle die Werthe der relativen molecularen Compressibilität und die der Oberflächenspannung proportionalen Werthe von *h . d* nebeneinander gestellt. Man erkennt aus der Uebereinstimmung in der Reihenfolge derselben, dass zwischen den beiden genannten Constanten eine Beziehung, und zwar sehr wahrscheinlich eine nahe Beziehung bestehen muss. Innerhalb jeder Gruppe kommt der Flüssigkeit mit der kleineren mole-

cularen Compressibilität die grössere Oberflächenspannung zu; und zwar gilt diese Gesetzmässigkeit nicht nur für die in der Tabelle gebildeten Gruppen, sondern auch für solche, welche man erhält, wenn man, um mich kurz auszudrücken, die gelösten Substanzen zusammenstellt, welche dieselbe Säure enthalten. Man darf aber nicht allgemein sagen, dass die compressibelere Flüssigkeit die kleinere Oberflächenspannung besitzt, denn diese Regel bestätigt sich keineswegs; dieselbe beschränkt sich vielmehr auf die in der angegebenen Weise gebildeten Gruppen.

Bleibt man jedoch innerhalb dieser Grenze, so findet man häufig Fälle, in denen die Regel sich in geradezu überraschender Weise bestätigt. Von diesen wollen wir einige hervorheben. Von den 1500 molecüligen Lithiumlösungen haben die des Nitrates und des Chlorides eine kleinere moleculare Compressibilität, als die Lösungen derselben Kalisalze; dem entsprechend sind auch die Oberflächenspannungen jener grösser, als dieser. Dasselbe Verhalten finden wir bei den 700 molecüligen Lösungen von LiNO_3 , LiBr und KNO_3 und KBr . — Die moleculare Compressibilität nimmt mit zunehmender Concentration ab, die Capillaritätsconstante zu, und zwar sind die durch Zunahme der Concentration erzeugten Aenderungen beider Constanten meistens kleiner, als sie nach dem Gesetz der einfachen Proportionalität sein würden. Die Schwefelsäurelösungen verhalten sich darin bezüglich beider Constanten abweichend. — Die Lösungen von AmOH zeichnen sich durch eine grosse moleculare Compressibilität und gleichzeitig durch eine besonders kleine Oberflächenspannung aus.

Es gibt aber auch einzelne Ausnahmen von der Regel, und diese dürften nicht weniger beachtenswerth sein. Zunächst ist als solche das Verhalten des Wassers zu erwähnen. In der Reihe der molecularen Compressibilität der Wasserstoffverbindungen steht dasselbe über allen anderen; in der Reihe der Oberflächenspannung dagegen an der richtigen Stelle zwischen HCl und H_2SO_4 . Auch ist bekannt, dass die Capillaritätsconstante des Wassers, wie die aller anderen untersuchten Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur ab-

nimmt; es müsste deshalb nach der Regel die moleculare Compressibilität des Wassers mit steigender Temperatur zunehmen; dies ist wenigstens bis zu 63° nicht der Fall.¹⁾ — Von den übrigen Ausnahmen erwähne ich noch die bei den Na_2CO_3 -Lösungen vorkommende. Während die 700 molecülig Lösung eine kleinere moleculare Compressibilität und eine grössere Oberflächenspannung besitzt, als die gleich concentrirte K_2CO_3 -Lösung, und sich somit regelmässig verhält, ist dies bei der 1500 molecülig Lösung nicht mehr der Fall; sowohl die Compressibilität als die Capillaritätsconstante derselben sind kleiner, als die der 1500 molecülig K_2CO_3 -Lösungen. Das abweichende Verhalten der Na_2CO_3 -Lösungen in Bezug auf die Capillarität ist schon von Volkmann gefunden.

Vergleichen wir nun auch die moleculare Compressibilität und die Oberflächenspannung der in grösserer Anzahl untersuchten NaCl - und H_2SO_4 -Lösungen. Was zunächst die NaCl -Lösungen anbetrifft, so ergibt sich, dass bis zur grössten Concentration die Regel zutrifft, dass der compressibleren Lösung die kleinere Oberflächenspannung zukommt. Wäre die Curve der Compressibilität wirklich eine Hyperbel und die der Oberflächenspannung eine Gerade (vgl. p. 201 u. 208), so würde zwischen diesen beiden Constanten eine einfache Relation bestehen; es würden dieselben, von gewissen constant bleibenden Werthen an gerechnet, einander umgekehrt proportional sein. Da aber die Curve der α nicht unbeträchtlich von einer Geraden abweicht, so darf die erwähnte Relation auch nur als eine erste Annäherung an die Wahrheit betrachtet werden.

Die Schwefelsäurelösungen bestätigen, wie ein Blick auf die Curven der Fig. 6 und 7 lehrt, in geradezu auffälliger Weise die Regel. Eine nahe Verwandtschaft beider ist nicht zu verkennen; erstens ist der Verlauf der Krümmung beider Curven fast genau übereinstimmend, zweitens finden wir, dass die Lösung, welche ein Maximum der Oberflächenspannung besitzt, möglicherweise genau dieselbe ist,

1) Pagliani u. Vicentini, Beibl. 8. p. 794. 1884.

welcher das Minimum der molecularen Compressibilität zukommt, jedenfalls aber in der Nähe der letzteren zu suchen ist; und drittens ergibt sich, dass diejenige Lösung, deren Oberflächenspannung gleich der des Wassers ist, auch dieselbe moleculare Compressibilität wie das Wasser besitzt.

Es mag vielleicht einigermassen befremdet haben, dass wir die Oberflächenspannung verglichen mit der molecularen und nicht mit der auf gleiche Volumina bezogenen Compressibilität. Nach dem, was mitgetheilt wurde, wird dieses Verfahren jedoch erklärlich sein. Schon die Versuche mit den 700 und 1500 moleculigen Lösungen weisen darauf hin, dass die Oberflächenspannung in nähererer Beziehung zu der molecularen Compressibilität, als zu der anderen Compressibilität steht. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man die Werthe miteinander vergleicht; so findet man z. B. die eigenthümliche Stellung der oben erwähnten Lithiumsalze in der Oberflächenspannungsreihe nur in der Reihe der molecularen, und nicht in der auf gleiche Volumina bezogenen Compressibilität wieder u. s. w. Insbesondere sind es aber die Versuche mit den verschiedenen Schwefelsäurelösungen, welche jeden Zweifel an der Berechtigung unserer Wahl der miteinander zu vergleichenden Grössen entfernen dürften. Man vergleiche doch die Curven der Fig. 5, 6 und 7 miteinander, so ist die Frage, mit welcher Compressibilität die Oberflächenspannung am nächsten verwandt ist, bald beantwortet.

Wir haben uns in der vorstehenden Abhandlung hauptsächlich auf die Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse beschränkt und es absichtlich vermieden, weitergehende Erörterungen daran zu knüpfen. Um solche mit Aussicht auf einen einigermassen sicheren Erfolg anstellen zu können, müsste meines Erachtens das allerdings schon ziemlich grosse Beobachtungsmaterial noch durch auf demselben und benachbarten Gebieten gesammelte Thatsachen vermehrt werden. Wir hoffen aber, gezeigt zu haben, dass sowohl die Untersuchung der Compressibilität, als die der Capillarität in nicht unerheb-

licher Weise dazu beitragen kann, um unsere Kenntniss von dem flüssigen Zustande der Körper zu erweitern.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir beim Nachschlagen in der Literatur nachträglich gefunden haben, dass schon einmal auf theoretischem Wege eine Beziehung zwischen der Compressibilität und einer Capillarconstante von Flüssigkeiten erhalten wurde. Van der Waals¹⁾ leitet aus einer bekannten Zustandsgleichung, unter Annahme, dass gewisse Vernachlässigungen gestattet sind, die Gleichung ab:

$$K^2 = \frac{C_0(1 + \alpha t)}{v \cdot \beta}.$$

Hierin bedeutet K die Laplace'sche Constante (nicht die Oberflächenspannung); β die Compressibilität, v das Volumen von 1 kg Flüssigkeit bei t^0 , C_0 das Volumen von 1 kg Dampf der betreffenden Flüssigkeit bei t^0 und einer Atmosphäre. Die rechte Seite der Gleichung stellt somit bis auf einen constanten Factor den reciproken Werth derjenigen Grösse dar, die wir moleculare Compressibilität nannten. Die von van der Waals gefundene Beziehung würde somit heissen: Die Quadrate der Constanten K verschiedener Flüssigkeiten verhalten sich bei gleicher Temperatur umgekehrt, wie die molecularen Compressibilitäten derselben.

Giessen, Phys. Labor. d. Univ., Juli 1886.

1) Van der Waals, Over de continuïteit etc. p 99.

III. *Ueber den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases; von G. Weidmann.*

(Hierzu Taf. II Fig. 8—11.)

§ 1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit enthält die Untersuchungen und Beobachtungen, die ich angestellt habe zur Beantwortung der Frage: „Existirt eine Beziehung zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases?“ Diese Frage hat sowohl theoretisches, als auch praktisches Interesse. Eine etwa stattfindende Beziehung würde eine erhebliche Erweiterung unserer Kenntniss über die Molecularvorgänge in einem festen Körper liefern und auch eine leichtere Unterscheidbarkeit zwischen zur Construction von Thermometern mehr oder minder geeignetem Glase herbeiführen. Im Hinblick auf die Analogie des Verlaufes beider Nachwirkungen, mit Rücksicht auf den „überraschenden Einfluss, den die Temperatur auf die elastische Nachwirkung ausübt, und der nach F. Kohlrausch¹⁾ zu der Annahme führt, dass die Wärme den einzigen Grund der Nachwirkung bildet“ — im Hinblick hierauf schien die Arbeit keine aussichtslose. Wenn auch nicht Identität beider Nachwirkungen vorausgesetzt werden konnte, so war es doch höchst wahrscheinlich, dass ein innerer Zusammenhang, vielleicht eine gleiche Abhängigkeit beider von der chemischen Zusammensetzung bestehe. Die erhaltenen Resultate erhoben diese Vermuthung zur Gewissheit.

Zu diesen Untersuchungen wurde mir aus dem glas-technischen Laboratorium zu Jena von den Herren Prof. Dr. Abbe und Dr. Schott, die ein lebhaftes Interesse an der Arbeit nahmen, eine grössere Anzahl verschiedener Glasarten freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Beobachtungen geschahen im physikalischen Institut der Universität Jena unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, Hrn.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 125. p. 2. 1866.

Hofrath Prof. Dr. Sohncke. Ich möchte es nicht unterlassen, demselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank zu sprechen, sowohl für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, als auch für die freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben.

Ehe ich zu den eigenen Versuchen übergehe, führe ich einige der Arbeiten an, die zu dem Folgenden in näherer Beziehung stehen.

W. Weber¹⁾ entdeckte 1835 die elastische Nachwirkung gelegentlich seiner Untersuchungen über die Elasticitätsverhältnisse von Seidenfäden und zeigte, dass sie einen gesetzmässigen Verlauf nimmt. Nachher blieb dieser Gegenstand lange ohne eingehendere Untersuchung trotz seiner grossen theoretischen und praktischen Bedeutung, bis Hr. F. Kohlrausch²⁾ die Arbeiten wieder aufnahm. Er stellte ein allgemeines Gesetz für die Nachwirkungen nach Torsionen auf und bewies dessen Gültigkeit auch für elastische Ausdehnung und Biegung. Hr. Boltzmann³⁾ hat dann, während die von Weber und F. Kohlrausch gefundenen Formeln nur für specielle Fälle gelten, die Gesamtheit der Fälle, in denen elastische Nachwirkung auftritt, aus einer einzigen Hypothese abgeleitet. Er betrachtet sie gewissermassen als Rest der vorausgegangenen elastischen Deformation.

Endlich möge noch auf eine Verschiedenheit der Bedeutung des Wortes „elastische Nachwirkung“ hingewiesen werden. W. Weber definirte als elastische Nachwirkung „diejenige Ausdehnung eines durch ein Gewicht gespannten Fadens, welche nach erfolgter Anspannung im Verlaufe längerer Zeit noch nachfolgt, und die man als Function der Fortdauer der Spannung zu betrachten hat“. Hr. F. Kohlrausch und Boltzmann definiren die elastische Nachwirkung nach Torsion, Ausdehnung oder Biegung als die zeitweilige Entfernung der Theilchen eines festen Körpers von ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage nach Aufhebung

1) W. Weber, Pogg. Ann. **34**. p. 247. 1835.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **119**. p. 350. 1863; **128**. p. 1. 207 u. 377. 1866; **158**. p. 337. 1876.

3) Boltzmann, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **7**. p. 624. 1875.

einer vorangegangenen elastischen Deformation. Nach Hrn. P. M. Schmidt¹⁾ aber steht diese Definition „nicht im Einklange mit der Anschauung, welche wir mit dem Begriffe der Elasticität verknüpfen“, und er bezeichnet deshalb, wie auch Hr. Pernet²⁾, als „elastische Nachwirkung oder nachwirkende Elasticität diejenige Kraft, welche die Nachwirkungsdeformationen aufzuheben strebt“. Die im Folgenden benutzte Definition steht in engem Zusammenhange mit der von F. Kohlrausch eingeführten.

Hinsichtlich der thermischen Nachwirkung an Thermometern, d. h. der bei Erwärmungen nach dem Abkühlen noch verbleibenden Rückstände der Ausdehnung — möge hingewiesen werden auf die umfangreichen und grundlegenden Arbeiten des Hrn. Dr. Pernet²⁾ und die Mittheilungen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission: „Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Nachwirkungserscheinungen bei Thermometern von H. F. Wiebe.“³⁾ Dr. Pernet gibt ein Resumé der Arbeiten, die vor ihm den Gegenstand behandeln, weist den Grund der thermischen Nachwirkung, des abwechselnden Steigens und Sinkens des Nullpunktes nach und stellt ein Gesetz für die Nullpunktdepression innerhalb der Temperaturen 0—50° auf. In neuerer Zeit gelang es den Bemühungen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission zu Berlin, die naturgemäss Anlass hatte, diesen Erscheinungen auf das Eingehendste nachzuforschen, in Gemeinschaft mit den Herren Prof. Abbe und Dr. Schott in Jena, den Grund der thermischen Nachwirkung in der Zusammensetzung des Glases nachzuweisen; es gelang, Glassorten zu componiren, die im Vergleich zu dem bisher in der Thermometrie benutzten, namentlich dem thüringer und englischen Glase, beinahe vollkommen frei sind von thermischer Nachwirkung. Andererseits wurden auch synthetisch Glassorten hergestellt, die wieder eine

1) P. M. Schmidt, Wied. Ann. 2. p. 48. 1877.

2) Pernet, Carl's Rep. 11. p. 257. 1875; Mémoires et travaux du Bureau International des Poids et Mesures 1. 1881.

3) H. F. Wiebe, Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, 1884. p. 843; 1885. p. 1021.

äusserst grosse thermische Nachwirkung zeigen. Hierdurch wurde nicht nur das von Hrn. Prof. Dr. Rud. Weber¹⁾ gefundene Ergebniss bestätigt, dass ein gewisses Gleichmaass der Betheiligung von Kali und Natron an der Zusammensetzung des Glases die Ursache der thermischen Nachwirkung ist, und dass eine hinreichende Einschränkung der thermischen Nachwirkung erreicht wird durch Weglassung des Natrons bei erheblichem Kaligehalt, sondern dasselbe auch auf Natrongehalt bei Weglassung von Kali erweitert.

Endlich möchte ich noch eine Arbeit von Hrn. Matthiessen²⁾ erwähnen, in der mehr zufällig auf die thermische Nachwirkung des Glases hingewiesen wird. Gelegentlich der Bestimmung von Ausdehnungscoefficienten machte er die Beobachtung, dass, wenn der benutzte Glasstab für eine erste Bestimmung am Morgen erwärmt wurde, der für die Ausdehnung abgeleitete Werth grösser war, als derjenige, der aus einer späteren Bestimmung an demselben Tage gefunden wurde.

§ 2. Anordnung und Ausführung der Versuche; Apparate.

Zu den folgenden Beobachtungen standen 13 Glassorten zu Gebote; die mit Nr. II, IV, V, VII, VIII, X, XI, XVI^{III}, XVII^{III}, XVIII^{III}, XIX, XXII^{III} bezeichneten aus dem Glas-technischen Laboratorium zu Jena, und daneben noch thüringer Glas (aus Geyerthal).

Es handelte sich zunächst um eine qualitative Prüfung einer Beziehung zwischen elastischer Nachwirkung und thermischer Nachwirkung, und diese konnte dadurch bewirkt werden, dass die an den genannten Glassorten hervorgebrachten elastischen Nachwirkungsdeformationen einerseits unter sich verglichen wurden, andererseits mit den durch die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission bestimmten Maximaldepressionen des Nullpunktes an Thermometern aus obigem Glase, letztere als Maass für die thermische Nachwirkung,

1) R. Weber, Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, 1883. p. 1223.

2) Matthiessen, Pogg. Ann. 128. p. 521. 1866.

und endlich mit der an einigen Glasröhren direct durch Erwärmen hervorgebrachten thermischen Nachwirkung.

Gesetzmässig verlaufende Nachwirkungsdeformationen hätten erzeugt werden können durch elastische Ausdehnung, Biegung oder Torsion; von diesen erhielt die Biegung den Vorzug. Die meisten der genannten Glassorten waren nur in geringer Menge hergestellt worden und hiervon nur noch wenige Capillarröhren vorhanden. Es musste deshalb mit Sparsamkeit gearbeitet werden. Wegen der leichten Zerbrechlichkeit und der nicht unschwierigen Herstellung der Glasfäden von genügender Länge und mit kreisrundem Querschnitte wurde von der Torsion abgesehen. Die Biegung eines an dem einen Ende befestigten Stabes von der Länge l und dem Durchmesser r stellt sich dar durch $\eta = 4l^3 P / E \cdot r^4 3\pi$, die Ausdehnung desselben Stabes durch dasselbe Gewicht P aber durch $\xi = l \cdot P / Er^2 \pi$, also $\eta : \xi = \frac{4}{3} (l/r)^2 : 1$. Da nun l immer viel grösser als r und die Nachwirkungsdeformationen mit der Dilatation selbst wachsen, so erkennt man leicht den Vortheil dieser Beobachtungsmethode vor der der Ausdehnung, abgesehen noch von den erheblichen technischen Schwierigkeiten, mit denen man bei der Ausdehnung zu kämpfen hätte.

An je einem bestimmten Glasstabe wurde eine grössere Anzahl von Beobachtungen unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Die Nachwirkungen hängen ab von der Temperatur, der Dauer der Belastung und der ursprünglichen Deformation. F. Kohlrausch hatte bei seinen Torsionsversuchen die Dauer und die Grösse der Deformation geändert. Ich variierte nur die ursprüngliche Biegung; die Temperatur war möglichst constant bei allen Beobachtungen. Auch die Dauer der Belastung behielt während der ganzen Untersuchung dieselbe Grösse.

Als Dauer der Belastung wurde 10 Min. gewählt, weil eine Belastung von nur 5 Min. Dauer bei dem sogenannten guten Glase keine nennenswerthe Nachwirkung erzeugte; eine länger dauernde Belastung aber nur den Verlauf der Nachwirkung und damit die ganze Untersuchung unnütz in

die Länge gezogen hätte, ohne an den erhaltenen Resultaten principiell etwas zu ändern.

Die Biegung des Stabes wurde durch Belastung mittelst Gewichte an einem Faden hervorgerufen (Fig. 8). Der Stab war dazu nahe dem einen Ende fest eingefügt; an dem anderen freien Ende, an dem der Stab belastet wurde, war eine feingetheilte Scala befestigt, auf die ein Mikroskop mit Fadenkreuz eingestellt wurde. Die Einfügung des Stabes geschah durch ein Lager mit zwei Schneiden, die 58 mm entfernt waren; auf der der Scala nächsten Schneide lag der Stab lose auf; durch eine mit der anderen Schneide verbundene Klemmvorrichtung wurde er festgeschraubt. Das Lager und das Mikroskop konnten auf zwei Eisenschienen je nach der Länge des Stabes genähert oder entfernt werden. Die Maximalentfernung betrug 60 cm. Da die Versuche bei möglichst constanter Temperatur angestellt, zugleich auch alle Bewegungen und Erschütterungen, die (wie Schmidt zeigte) auf die elastische Nachwirkung von bedeutendem Einflusse sind, von dem Stabe ferngehalten werden sollten, wurden die Beobachtungen im Keller des Physikalischen Institutes angestellt und die Schienen mit dem Lager und Mikroskop an die Wand durch eiserne Zwischenstücke gemauert.

Eine constante Temperatur war allerdings nicht zu erreichen. Während der langen Dauer der Beobachtungen kamen ziemliche Schwankungen vor. Doch während eines einzigen Versuches, resp. einer ganzen Versuchsreihe an einem Stabe konnte sie als constant angesehen werden.

Die feine Scala an dem Stabe war 1 cm lang und gestattete directe Ablesungen von $\frac{1}{10}$ mm. Mit Hülfe des Mikroskopes wurden dann Hundertstel hiervon, d. h. Tausendstel mm geschätzt. Durch längere Uebung im Schätzen erhielt ich darin eine solche Sicherheit, dass die entstandenen Fehler den Betrag von $\pm 0,0025$ mm nicht übersteigen.

Die durch Belastungen während 10 Min. erzeugten Nachwirkungen wurden mittelst Mikroskops zu bestimmten Zeiten — 10, 20, 40 Sec., 1, $1\frac{1}{2}$ Min. . . . — nach der Entlastung abgelesen. Die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Versuchen war immer hinlänglich gross, dass die voraufge-

gangenen Deformationen die nachfolgenden nicht beeinflussen konnten.

Die Rückstände hängen ab von der Dauer und der Grösse der vorangegangenen Deformation. Die Dauer war constant (10 Min.). Die Grösse wurde an demselben Stabe mehrmals variirt. Doch wurde die Nachwirkung nach einer bestimmten Deformation mehrmals beobachtet. Hierbei ergab sich Proportionalität der Nachwirkungsdeformationen und der ursprünglichen Verschiebungen, ein Resultat, dass schon von F. Kohlrausch namentlich für Torsion erhalten war. Dieses Ergebniss bietet nun Anlass, eine von den früheren abweichende Definition der elastischen Nachwirkung einzuführen, die gestattet, die Nachwirkungen nach verschiedenartiger Deformation auf eine einfache Weise untereinander zu vergleichen. Es möge von nun an „Elastische Nachwirkung“ als ein *Quotient* definiert sein, nämlich als „die zu einer bestimmten Zeit nach dem Entspannen noch verbleibende Entfernung von der ursprünglichen Gleichgewichtslage dividirt durch die anfängliche Entfernung von derselben“. Diese Definition wurde zuerst von Hrn. Prof. Abbe gelegentlich einiger Vorversuche auf diesem Gebiete benutzt.

Hierdurch war es auch leicht, den Einfluss der Dimensionen auf die elastische Nachwirkung zu eliminiren. Eine Untersuchung dieses Einflusses war nöthig, weil die zu Gebote stehenden Capillarröhren verschieden in Bezug auf Länge und Querschnitt, ja oft nicht einmal cylindrisch waren. Aber es ergab sich, dass die elastische Nachwirkung — in obiger Bedeutung — unabhängig von den Dimensionen ist. Die Angemessenheit dieser Definition zeigt sich also darin, dass man jetzt für die elastische Nachwirkung bei Einer Deformationsart nach beliebig grossen Verschiebungen während derselben Belastungsdauer nur eine einzige Zahlenreihe oder, geometrisch interpretirt, eine einzige Nachwirkungscurve erhält, indem man ferner die Curven für verschiedenartige Deformationen — Biegung, Ausdehnung, Druck, Torsion — aufstellt, bietet sich dadurch ein Mittel, ihre Nachwirkungen miteinander zu vergleichen (vgl. § 6).

Allerdings ist jene so definirte elastische Nachwirkung

noch Function der Dauer der ursprünglichen Deformation; es liegt aber die Vermuthung nahe, dass sich die Zeit durch ein ähnliches Verfahren werde eliminiren lassen. Versuche nach dieser Richtung habe ich noch nicht angestellt, da sie zu weit abliegen von dem zu behandelnden Thema.

§ 3. Untersuchungen über elastische Nachwirkung bei Biegung.

Die nun folgenden unmittelbaren Resultate der Versuche sind der Natur der Sache gemäss reine Zahlentabellen. Da sie unter sich genügende Uebereinstimmung bieten, so ist es nicht nöthig, sie in aller Ausführlichkeit mitzutheilen. Nur soweit die in § 2 erwähnten Gesetze durch sie bewiesen werden sollen, mögen sie in extenso folgen.

Um zunächst die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der ursprünglichen Deformation und den Dimensionen darzuthun, mögen Tabelle I—V folgen.

a) Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der ursprünglichen Deformation. — Die folgenden Tabellen I_a , I_b sind das Ergebniss der Vorversuche. Sie enthalten 13 Versuchsreihen. Die Dauer der Belastung beträgt hier abweichend nur 5 Min. Diese Zahlen sind deshalb auch nicht mit den folgenden vergleichbar. Die Zeiten t in der ersten Verticalcolumnne einer jeden Tabelle sind gerechnet vom Momente der Entspannung. Tabelle I_a wie II_a gibt die Zusammenstellung der unmittelbaren Ablesungen. Es bedeuten die A , d. h. die Zahlen der einzelnen Verticalreihen, die zur Zeit t abgelesenen augenblicklichen Entfernungen von der ursprünglichen Gleichgewichtslage in Scalentheilen, aber hundertmal vergrössert; die b in der ersten Horizontalreihe die ursprünglichen Biegungen in Scalentheilen. Tabelle I_b , wie auch weiter unten II_b , enthält die zu den einzelnen Beobachtungen gehörenden elastischen Nachwirkungen $a = A/100 \cdot b$ (unbenannte Zahlen). Das Mittel aller dieser Quotienten a findet sich bei diesen Tabellen I_b , resp. II_b in der letzten Verticalcolumnne.

Die Tabellen II_a und II_b sind erhalten an Glas XVIII^{III} aus sechs Versuchsreihen. Die Dauer der Belastung betrug hier wie bei sämtlichen folgenden Versuchen 10 Min. Der benutzte Stab hatte einen mittleren Durchmesser $d=1,95$ mm, eine Länge $l=555$ mm. Die eingeklemmte Länge d. h. die Entfernung des freien Endes (an dem die Scala befestigt ist) von der Klemmvorrichtung war nur $l_1=400$ mm; sodass also nicht die ganze Länge des Stabes belastet wurde. Die Umgebungstemperatur, bei der die Versuche angestellt wurden, war 8° C.

Tabelle I_a.

Vorversuch. Thüringer Glas.

b	84	84	84	84	84	84	85	128	128	169	169	208	208
Zeit	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6	Δ_7	Δ_8	Δ_9	Δ_{10}	Δ_{11}	Δ_{12}	Δ_{13}
$\frac{1}{2}$ m	100	100	100	100	90	100	100	150	130	—	186	240	230
1	80	80	80	80	70	78	78	105	102	140	145	190	180
$1\frac{1}{2}$	70	70	70	65	60	—	65	95	95	—	130	165	155
2	60	60	—	60	50	60	—	80	80	100	105	140	140
3	50	48	52	48	40	48	50	70	70	85	87	120	115
4	40	40	—	38	35	38	42	60	55	—	75	100	100
5	35	—	—	33	—	30	35	50	48	65	65	90	85
6	32	—	—	25	20	25	30	44	42	54	60	85	—
8	—	—	—	20	15	20	25	36	35	40	50	—	—
10	—	—	—	17	—	—	20	30	28	33	42	—	—
15	19	—	—	—	—	—	12	20	17	—	33	55	—

Aus den Tabellen I_b und II_b ergibt sich, wie die Uebereinstimmung der Zahlen in den Horizontalcolumnen zeigt, mit grosser Näherung:

Gesetz I: „Die elastische Nachwirkung ist unabhängig von der ursprünglichen Biegung.“

Durch dieses Gesetz, das nur eine Neubestätigung des von Hrn. F. Kohlrausch gefundenen Resultates der Proportionalität der Nachwirkungsdeformationen und der ursprünglichen Deformation ist, dürfte, da es sich bei sämtlichen Versuchen als gültig erwies, die Einführung der obigen Definition der elastischen Nachwirkung genügend motivirt sein.

Tabelle II_a.

<i>b</i>	84	84	84	84	84	84	85	128	120	169	169	208	208	Mittel
Zeit	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₄	<i>a</i> ₅	<i>a</i> ₆	<i>a</i> ₇	<i>a</i> ₈	<i>a</i> ₉	<i>a</i> ₁₀	<i>a</i> ₁₁	<i>a</i> ₁₂	<i>a</i> ₁₃	<i>a</i> ₀
1/2 m	0,0119	0,0119	0,0119	0,0119	0,0107	0,0119	0,0118	0,0117	0,0101	—	0,0107	0,0116	0,0110	0,0114
1	0,0096	94	94	94	83	93	92	82	80	0,0083	86	91	86	0,0086
1 1/2	83	83	83	78	71	—	77	75	74	—	77	80	74	0,0077
2	71	71	—	71	60	71	—	63	63	60	62	68	68	0,0062
3	60	57	62	57	48	57	60	55	55	50	52	58	55	0,0056
4	47	47	—	45	42	45	50	47	43	—	48	48	48	0,0046
5	41	—	—	40	—	36	41	40	38	39	39	43	40	0,0040
6	38	—	—	30	24	30	35	35	33	32	36	41	—	0,0033
8	—	—	—	24	18	24	30	30	28	24	—	—	—	0,0025
10	—	—	—	20	—	—	25	24	22	20	24	—	—	0,0022
15	—	—	—	—	—	—	14	16	—	—	19	—	—	0,0019

Glas XVIII_m.

Tabelle II_b.

<i>b</i>	66	70	72	92	130	Mittel
Zeit	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6
20 sec	20	25	20	30	35	55
40	17	18	15	18	23	30
60	10	10	10	10	15	19
1 1/2 m	8	8	8	8	10	15
2	—	5	5	5	8	13
3	—	3	3	3	5	10

<i>b</i>	60	70	70	72	92	130	Mittel
Zeit	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₄	<i>a</i> ₅	<i>a</i> ₆	<i>a</i> ₀
20 sec	0,0030	0,0036	0,0029	0,0041	0,0038	0,0042	0,0036
40	25	26	21	25	25	23	0,0024
1	15	14	14	14	16	15	0,0015
1 1/2 m	12	11	11	11	11	12	0,0011
2	—	7	7	7	9	10	0,0008
3	—	4	4	4	5	8	0,0005

Tabelle II_a.

Sofern die in den angeführten, wie noch folgenden Tabellen auftretenden Abweichungen die Beobachtungsfehler überschreiten, finden sie ihre volle Erklärung in dem Einflusse von Oscillationen durch Erschütterungen theils beim Auflegen und Abnehmen der Gewichte, theils durch Erschütterungen des Gebäudes durch vorbeifahrende Eisenbahnzüge, theils auch durch die zwar geringen Temperaturschwankungen.

b) Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von den Dimensionen. — Ueber die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von den Dimensionen gibt Tabelle III sowie Tabelle IV Aufschluss. Tabelle III, erhalten durch Beobachtung der Nachwirkung an einer Glasröhre und einer Capillare aus Glas XVI^{III}, enthält das Mittel aus resp. neun und zwölf Versuchen. Dieses Mittel ist gebildet auf die oben angegebene Weise. Die Dimensionen sind äusserst verschieden. Die Glasröhre hatte eine Länge $l = 518$; einen Durchmesser $d = 7,49$ mm; ein Lumen von 5,85 mm. Die Capillare dagegen kann als Glasstab angesehen werden; ihre Länge betrug $l = 553$ mm; der Durchmesser $d = 3,1$ mm. Die eingeklemmte Länge l_1 ist in beiden Fällen dieselbe. Die Temperatur bei III 11° C., bei IV 4° C.

Tabelle III.

Glas XVI^{III}.

Zeit	Röhre	Capillare	Zeit	Röhre	Capillare
10 ^{sec}	0,0081	—	1 ^m	0,0028	0,0032
20	54	0,0058	1 ¹ / ₂	24	25
30	42	47	2	19	19
40	34	40	3	13	13

Hieraus ist ersichtlich, dass die elastische Nachwirkung an Gläsern von verschiedenem Querschnitt und gleicher Länge merklich dieselbe ist.

Die folgende Tabelle IV ist erhalten an einer einzigen Capillare aus Glas V. Die Länge betrug $l = 588$ mm, Durchmesser $d = 3,88$ mm. Die eingeklemmte Länge variierte; sie

war 360, 409 und 453 mm. Die Temperatur ist bei allen $t = 4^{\circ} \text{C}$.

Tabelle IV.

Glas V.

Zeit	$l = 360 \text{ mm}$	$l = 409 \text{ mm}$	$l = 453 \text{ mm}$
20 ^{sec}	0,0034	0,0036	0,0035
40	26	28	28
1 ^m	21	22	22
1 ^{1/2}	17	18	18
2	13	14	15
3	10	10	12

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die elastische Nachwirkung an Glasstäben einer Glassorte von gleichem Querschnitt und verschiedener Länge dieselbe ist.

Tabelle III und IV führen demnach zur Aufstellung von Gesetz II: „Die elastische Nachwirkung ist unabhängig von den Dimensionen der innerhalb der Elasticitätsgrenze deformirten Stäbe.“

In Bezug auf die mitgetheilten Tabellen sei noch erwähnt, dass nicht alle angestellten Versuche in ihnen aufgenommen wurden; bei Bildung des Mittels wurden alle die Beobachtungen ausgeschlossen, die folgende Eigenschaft zeigten. An jedem Stabe wurde die ursprüngliche Biegung mehrmals geändert. Bei dem Uebergang von einer geringen Belastung auf eine erheblich grössere zeigte die elastische Nachwirkung, d. h. jener früher definirte Quotient, einige Zeit nachdem die Gewichte abgenommen waren, einen grösseren Werth, als bei der kleineren Biegung. Wurden aber bei der grösseren Belastung mehrere Versuche nacheinander angestellt, so nahmen jene Quotienten ab und zeigten nach ungefähr drei Versuchen wieder denselben früheren Werth, den sie nun behielten. Das Umgekehrte tritt ein, wenn man von grossen Biegungen zu kleinen übergeht. Die untenstehende Tabelle V mag dies näher darthun. Diese Tabelle ist erhalten aus Versuchen an Glas X und Glas VII, an denen dies besonders deutlich hervortritt; doch trat diese Erscheinung an allen Gläsern mehr oder minder stark hervor.

Tabelle V.

Glas	X				VII					
	b	40	68	53	55	93	93	93	125	125
Zeit	a_1	a_2	a_3	a_4	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
20 ^{sec}	0,0032	0,0050	0,0046	0,0028	0,0096	0,0095	0,0090	0,0084	0,0076	0,0076
40	26	43	36	21	80	75	77	76	74	72
1 ^m	22	33	30	17	73	59	59	72	68	63
1 ^{1/2}	18	29	25	15	65	50	50	64	60	52
2	10	22	20	12	53	39	40	60	48	44
3	—	20	14	9	36	24	25	48	40	28

§ 3_a. Einfluss der Erschütterungen und Temperaturänderungen auf die elastische Nachwirkung.

Einige interessante Resultate über den Einfluss von Erschütterungen und Erwärmungen auf die elastische Nachwirkung, die sich im Verlaufe der Untersuchung ergaben, möchte ich nur kurz berühren, da sie sich inhaltlich fast vollkommen decken mit den Ergebnissen von Hrn. G. Wiedemann¹⁾ aus dessen Untersuchungen über Torsion, Biegung und die Beziehung zwischen diesen, der Wärme und dem Magnetismus. Hr. G. Wiedemann untersucht den Einfluss der Erschütterungen und Temperaturänderungen auf die temporäre und permanente Torsion und Biegung, findet die überraschende Analogie zu dem Magnetismus und erklärt die erhaltenen Resultate durch eine Betrachtung über die dabei stattfindenden Molecularvorgänge. Die aus meinen Beobachtungen sich ergebenden Gesetze lauten:

„Die elastische Nachwirkung bei Biegung wird durch Erschütterungen, resp. Erwärmungen vermindert.“ „Wird der Stab erschüttert, während er unter dem Einflusse des biegenden Gewichtes steht, so nimmt seine elastische Nachwirkung zu.“ Denselben Einfluss üben vermuthlich auch Erwärmungen während der Dauer der Belastung aus.

Dass die Temperatur von erheblichem Einfluss

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 103. p. 563. 1858; 106. p. 161. 1859; 107. p. 439. 1859; 122. p. 346. 1864. Wied. Ann. 6. p. 485. 1879.

auf die elastische Nachwirkung ist, hat schon F. Kohlrausch gezeigt; es erhellt dies auch daraus, dass mit der Temperatur eine Veränderung der molecularen Constitution der Körper eintritt. Um frei zu sein von diesem Einflusse, stellte ich die Beobachtungen bei möglichst constanter Temperatur an. Aber während der langen Dauer der Untersuchung traten doch Schwankungen von 3—15° auf, und es war daher im Interesse der besseren Vergleichbarkeit der elastischen Nachwirkung an verschiedenen Glassorten wünschenswerth, wenigstens den qualitativen Einfluss der Temperatur festzustellen. Es konnte hier nicht meine Absicht sein, eine Formel für die Abhängigkeit von elastischer Nachwirkung und Temperatur aufzustellen, resp. die Beobachtungen zu vervollständigen, die Hr. Kohlrausch über diesen Gegenstand machte. Nach ihm wissen wir, dass innerhalb der Zimmertemperatur (9—30°) zwischen dieser und der elastischen Nachwirkung Proportionalität besteht, aber auch, dass dieser Einfluss auf verschiedene Körper nicht in dem gleichen Sinne wirkt. Bei Kautschuk bedingt erhöhte Temperatur Abnahme der elastischen Nachwirkung, bei Silber dagegen wächst diese mit jener. Da allerdings Kautschuk auch in seinem übrigen Verhalten von anderen Körpern abweicht, so könnte man meinen, dass die Temperatur in der Regel in demselben Sinne wirkt, wie bei Silber. Doch nach den Versuchen, die ich an einigen Glassorten angestellt habe, scheint Glas ein dem Kautschuk analoges Verhalten zu zeigen. Die Resultate sind enthalten in der beistehenden Tabelle VI.

Tabelle VI.

Glas	XIX	XIX	VII	VII
Zeit	4° C.	14° C.	3° C.	16° C.
20sec	0,0085	0,0062	0,0088	0,0070
40	57	47	73	54
1m	40	32	59	41
1 1/2	27	20	47	32
2	19	15	37	21
3	11	10	23	18

15*

Die Zahlen in den einzelnen Columnen haben die frühere Bedeutung. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass „Zunahme der Temperatur eine Abnahme der Nachwirkungsdeformationen bedingt“, und dieses Resultat scheint mir auch mit den Versuchen von Hrn. P. M. Schmidt über den Einfluss der Temperatur auf das logarithmische Decrement im Einklang zu stehen. Schmidt findet: „das logarithmische Decrement nimmt mit der Temperatur zu und ist dieser innerhalb der Grenzen 0—25° proportional.“ Die Schwingungen nehmen hiernach rascher ab, der Draht nähert sich schneller seiner Gleichgewichtslage.

§ 4. Thermische Nachwirkung an Glasröhren.

Ich schliesse hieran kurz die Beschreibung einiger Versuche, die ich, mit Rücksicht auf die oben erwähnte Beobachtung von Hrn. Matthiessen, an Glasröhren von XVI^{III}, XVII^{III}, XVIII^{III} angestellt habe, um die thermische Nachwirkung direct mit Hülfe des Weinhold'schen Vorlesungsapparates für Ausdehnung von Stäben und Röhren nachzuweisen. Die Glasröhre ruhte auf drei Rollen über einer Metallröhre, mit der sie an dem einen Ende durch eine Klemme fest verbunden war. Nahe dem anderen Ende trug die Glasröhre einen Zeiger. Auf diesen wurde ein Mikroskop mit Scala eingestellt. Während des Versuchs floss durch die Metallröhre Wasser von möglichst constanter Temperatur; durch die Glasröhre wurde Wasserdampf geschickt und im Mikroskope die Verlängerung der Glasröhre bei Erwärmen von t_1° auf t_2° beobachtet, wo t_2° die Temperatur des Wasserdampfes bei dem stattfindenden Barometerstande bezeichnet. Bei Glas XVI^{III} und XVIII^{III} war bei 120 facher Vergrößerung keine thermische Nachwirkung zu bemerken nach dem Abstellen des Dampfes und nachdem das Glas seine ursprüngliche Temperatur wieder angenommen, was in der Regel nach 10 Min. der Fall war. Bei XVII^{III} aber betrug die thermische Nachwirkung 5—6 Scalentheile, d. h. 0,04 mm. Der Rückgang, wenigstens der sichtbare, dauerte 10—20 Stunden, während er bei Thermometern Tage, selbst Monate lang zu bemerken ist.

Bei diesen Versuchen trat die merkwürdige Erscheinung auf, dass die thermisch guten Gläser XVI^{III} und XVIII^{III}, die also keine thermische Nachwirkung zeigten, beim Durchströmen des Dampfes sich sofort beschlugen, XVII^{III} nicht; da aber gerade XVII hygroskopisch ist, so darf man vielleicht vermuthen, dass diese Erscheinung mit dem Wärmeleitungsvermögen der Gläser zusammenhängt.

Ein in anderer Hinsicht bemerkenswerthes Resultat hierbei ist die grosse Verschiedenheit der Ausdehnungscoëfficienten. Der von XVII ist mehr als doppelt so gross als der von XVIII. Angenähert ist:

für XVI	$a_1 = 0,000\ 007\ 9,$
„ XVII	$a_2 = 0,000\ 011\ 4,$
„ XVIII	$a_3 = 0,000\ 005\ 4.$

Wenn zwar diese Zahlen keinen Anspruch auf absolute Gültigkeit machen, so dürfte die Maximalabweichung kaum mehr als $\pm 0,000\ 000\ 3$ betragen.

Mit Rücksicht auf diesen Unterschied schien es wünschenswerth, die Coëfficienten auch der anderen Gläser zu kennen. Die Bestimmung derselben mittelst der beschriebenen Methode konnte wegen Mangel an Glasröhren nicht ausgeführt werden. Doch gelingt diese, auch aus Capillarröhren, mittelst des von Hrn. Prof. Abbe verbesserten Fizeau'schen Dilatometers. Die Veröffentlichung der hierdurch zu gewinnenden Resultate wird später erfolgen.

§ 5. Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung und Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung.

Es möge nun die Zusammenstellung der Tabellen der elastischen Nachwirkung der untersuchten Glassorten, ihrer thermischen Nachwirkung und der chemischen Zusammensetzung derselben folgen.

Die folgende Tab. VII der elastischen Nachwirkung ist auf dieselbe Weise wie die oben mitgetheilten erhalten. In der ersten Horizontalcolumnne findet sich die Bezeichnung der Glassorte, in der zweiten die Temperatur, bei welcher die Biegung des Stabes vorgenommen wurde. Die a_0^n , d. h.

die Zahlen in den Verticalcolumnen, stellen den mittleren Verlauf der elastischen Nachwirkung dar. Die vorletzte Horizontalcolumnne gibt an, aus wie vielen einzelnen Versuchen das Mittel a_0^n gebildet ist. Die letzte Horizontalreihe enthält noch der Uebersicht wegen die Depressionsconstante der aus jenen Gläsern construirten Thermometer (vgl. p. 233).

Tabelle VII.

Glas	II	IV	V	VII	VIII	X	XI
Temperatur	3°	11°	4°	3°	10°	4°	12°
Zeit	a_0^1	a_0^2	a_0^3	a_0^4	a_0^5	a_0^6	a_0^7
20 ^{sec}	0,0018	0,0011	0,0036	0,0088	0,0082	0,0027	0,0085
40	03	06	23	73	57	21	25
1 ^m	05	04	22	59	42	17	19
1 ^{1/2}	03	03	18	47	30	14	13
2	—	—	14	37	22	10	08
3	—	—	10	23	14	08	05
Anzahl der Versuche	4	5	19	15	20	12	10
Depression für 100°	0,02°	0,07°	0,09°	0,10°	0,07°	0,09°	0,08°

Glas	XVIIII	XVIIIIII	XVIIIIIII	XIX	XXIIIIII	Geyersthal
Temperatur	7°	8°	8°	4°	16°	1°
Zeit	a_0^8	a_0^9	a_0^{10}	a_0^{11}	a_0^{12}	a_0^{13}
20 ^{sec}	0,0065	0,0323	0,0036	0,0085	0,0150	0,0106
40	45	259	24	57	138	95
1 ^m	33	221	15	40	124	84
1 ^{1/2}	25	185	11	27	113	75
2	19	157	08	19	94	66
3	14	128	05	11	85	57
Anzahl der Versuche	21	16	6	8	9	12
Depression für 100°	0,05°	1,06°	0,05°	0,07°	1,05°	0,50°

Wie schon bemerkt, schwankt die Temperatur zwischen den Grenzen 3—15°. Bei dem Vergleich der Gläser unter sich in Bezug auf ihre elastische Nachwirkung muss man also nach § 3_a den Einfluss der Temperatur berücksichtigen.

Nimmt man als Durchschnittstemperatur 4° , so wäre der Verlauf von XVII^{III}, XVIII^{III}, IV, VIII ein noch langsamerer, als ihn die Tabelle angibt. Versteht man nun unter „elastisch gutem“ Glase nicht nur solches, das geringe elastische Nachwirkung zeigt, sondern auch solches, dessen Nachwirkung, sofern sie grosse Anfangsbeträge hat, rasch verläuft, so ordnen sich die Gläser in folgender Weise, vom „besten“ angefangen:

II IV XVIII^{III} X XI V XVI^{III} XIX VIII VII Geyersthal
 XVII^{III} XXII^{III}.

Da die Dimensionen der Stäbe, resp. Röhren nach § 3 ohne Einfluss auf den Verlauf der elastischen Nachwirkung sind, so ist es nicht nöthig, dieselben mitzuthemen.

Um den Verlauf der elastischen Nachwirkung anschaulicher darzustellen, kann man die einzelnen Verticalreihen geometrisch interpretiren. Man erhält dann für jedes Glas bei dieser einen Deformationsart (Biegung) eine bestimmte Curve, deren Verlauf aus Fig. 9 zu ersehen ist. Die Abscissen stellen die Zeiten seit der Entspannung dar, die Ordinaten die zu diesen gehörenden elastischen Nachwirkungen 10000 mal vergrößert. Die Curve für Glas XVII konnte wegen Mangel an Raum nur von $1\frac{1}{2}$ Min. seit der Entspannung an gezeichnet werden; doch ist ihr Verlauf vollkommen ersichtlich aus Fig. 10.

Um die Uebersicht nicht zu schädigen, enthält Tab. VII die Nachwirkung nur bis zu 3 Min. vom Momente des Entspannens gerechnet. Bei der Mehrzahl der Gläser (der sogenannten guten) wurde der Verlauf auch nicht länger beobachtet. Doch die schlechteren Gläser (XVII^{III}, XXII^{III} Geyersthal) zeigen nach 15 Min. und noch länger so erhebliche Nachwirkungsdeformationen, dass es im Interesse der Vollständigkeit geboten scheint, diese besonders darzustellen. Dies geschieht in Tab. VIII (p. 232) und Fig. 10. Die Ordinaten sind hier wieder 10000 mal vergrößert. Sämmtliche Dimensionen sind hier im Vergleich zu Fig. 9 auf ein Drittel reducirt.

Tabelle VIII.

Glas	VII	XIX	Geyersthal	XVII ^{III}	XXII ^{III}
Zeit	a_0^1	a_0^2	a_0^3	a_0^4	a_0^5
20 ^{sec}	0,0088	0,0085	0,0106	0,0323	0,0150
40	73	57	95	259	138
1 ^m	59	40	84	221	124
1 ^{1/2}	47	27	75	185	113
2	37	19	66	157	94
3	23	11	57	128	85
5	14	05	39	96	75
7	—	—	—	79	—
10	—	—	21	57	54
15	—	—	—	32	42
Temp.	3°	4°	1°	3°	16°

Man könnte die Uebersicht über das Verhalten der Gläser noch erhöhen, wenn man auf die Nachwirkung die Formeln von F. Kohlrausch, resp. Boltzmann in Anwendung brächte. Hier stehe ich davon ab, da ich noch in § 7 specieller darauf eingehen werde.

Die thermische Nachwirkung wurde nur an drei Gläsern direct beobachtet, wie § 4 zeigt; Glas XVI^{III}, XVIII^{III} erwiesen sich da als thermisch gut, d. h. zeigten keine bemerkenswerthe thermische Nachwirkung; XVII^{III} dagegen als thermisch schlechtes; die Nachwirkung war hier bedeutend. Dasselbe Verhalten zeigten sie auch in elastischer Beziehung (vgl. Tab. VII). Würde sich die Untersuchung auf diese drei Gläser beschränkt haben, so wäre schon damit gezeigt, dass elastisch gutes, resp. schlechtes Glas auch thermisch gutes, resp. schlechtes ist. Eine weitere Bestätigung dieses Verhaltens ergibt sich aber auch durch den Vergleich der elastischen Nachwirkung mit der Maximaldepression der aus den betreffenden Gläsern construirten Thermometer, sofern diese Depression als Maass der thermischen Nachwirkung angesehen werden kann. Diese Constanten sind bestimmt durch die kaiserl. Normal-Aichungscommission zu Berlin.¹⁾ Die Grösse der Depressionsconstante (Maximaldepression) ist enthalten in Tab. IX.

1) Sitzungsber. der königl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin. 1884. p. 843; 1885. p. 1021.

Tabelle IX.

Bezeichnung des Glases	II	IV	V	VII	VIII	X	XI
Depression für 100° C.	0,02°	0,07°	0,09°	0,10°	0,07°	0,09°	0,09°

Bezeichnung des Glases	XVI ^{III}	XVII ^{III}	XVIII ^{III}	XIX	XXII	Geyersthal
Depression für 100° C.	0,05°	1,06°	0,05°	0,07°	0,84 resp. 1,05°	0,50

Ordnet man die Gläser nach ihrem thermischen Verhalten, so kommt:

II XVIII^{III} XVI^{III} IV VIII XIX XI V X | VII | Geyersthal
XVII^{III} XXII^{III}.

In Bezug auf die elastische Nachwirkung war die Reihenfolge:

II IV XVIII^{III} X XI V XVI^{III} XIX VIII | VII | Geyersthal
XVII^{III} XXII^{III}.

Der Vergleich beider Reihen berechtigt demnach zur Fassung des Satzes: „*Es existirt eine Beziehung zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases, und zwar ist thermisch gutes, resp. schlechtes Glas auch elastisch gutes resp. schlechtes und umgekehrt.*“

Der Vergleich der elastischen Nachwirkung untereinander lässt aber noch einen weiteren Schluss zu auf die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der chemischen Zusammensetzung. Die folgende Tab. X (p. 234) enthält die chemische Zusammensetzung genannter 13 Glasarten, nach den Angaben des glastechnischen Laboratoriums zu Jena.

Das Thüringer Glas ist von den Hrn. Tittel u. C¹⁶. „Geyersthal“. Die Analyse eines solchen Glases vom Anfang Herbst 1883 in dem glastechnischen Laboratorium zu Jena hatte die in Tab. X aufgenommene chemische Zusammensetzung ergeben.

Tabelle X.

Bezeichnung des Glases	II	IV	V	VII	VIII	X	XI
Kieselsäure	24	70	54	51	70	46	65
Natron	7	—	—	—	15	8	—
Kali	—	13,5	16	—	—	—	18
Bleioxyd	—	—	—	3,7	—	—	—
Zinkoxyd	—	—	30	27,7	—	—	—
Kalk	—	16,5	—	—	15	—	—
Baryt	53	—	—	—	—	40	—
Lithiumoxyd	—	—	—	6,5	—	—	—
Thonerde	16	—	—	1,8	—	—	5
Borsäure	—	—	—	9,3	—	6	12
Depression für 100° C.	0,02°	0,07°	0,09°	0,10°	0,07°	0,09°	0,09°

Bezeichnung des Glases	XVI ^{III}	XVII ^{III}	XVIII ^{III}	XIX	XXII ^{III}	Geyerthal ^o
Kieselsäure	67,5	69	52	50	66	68,69
Natron	14	15	—	15	14	5,87
Kali	—	10,9	9	—	14	7,32
Bleioxyd	—	—	—	—	—	—
Zinkoxyd	7	—	30	20	—	—
Kalk	7	—	—	—	6	5,72
Baryt	—	—	—	15	—	—
Lithiumoxyd	—	—	—	—	—	—
Thonerde	2,5	5	—	—	—	2,11
Borsäure	2	—	9	—	—	—
Depression für 100° C.	0,05°	1,06°	0,05°	0,07°	1,05°	0,50°

Nach den Untersuchungen der kaiserl. Normal-Aichungscommission verhalten sich reines Natron-, reines Kali-, reines Lithiumglas in thermischer Hinsicht vollständig gleich gut, d. h. die aus ihnen construirten Thermometer zeigen sämtlich eine geringe Maximaldepression 0,04—0,10°; ferner ist es hiernach wahrscheinlich, dass für das thermische Verhalten die Anwesenheit der anderen Bestandtheile, ausser Natron, Kali, Lithiumoxyd, wie Kalk, Baryt, Borsäure ohne Einfluss sind. Dasselbe scheint aber nicht für das elastische Verhalten zu gelten; vielmehr scheinen sich aus dem mit-

getheilten Beobachtungsmaterial folgende Schlüsse ziehen zu lassen:

Die gleichzeitige Anwesenheit von Kali und Natron hat eine erhebliche elastische Nachwirkung (wie auch thermische Nachwirkung) zur Folge. Eine hinreichende Einschränkung der elastischen Nachwirkung (und thermischen Nachwirkung) wird erreicht durch Weglassung von Kali, resp. Natron, d. h. bei reinem Natron-, resp. Kaliglas. In Bezug auf elastische Nachwirkung haben die Kaligläser vor den Natrongläsern den Vorzug bei sonst nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung (vgl. Glas IV und VIII, V und XIX). Unter den reinen Kali-, resp. Natrongläsern sind diejenigen mit geringem Kali-, resp. Natrongehalt die elastisch besseren (Glas XVIII und V, X und XIX). Bei nahezu gleichem Natron-, resp. Kaligehalt scheint Glas mit grösserem Baryt- oder Kalkgehalt das elastisch bessere (Glas II, X). Der Antheil der anderen Bestandtheile, namentlich der Kieselsäure, scheint die Grösse der elastischen Nachwirkung nicht zu beeinflussen. Das Lithion-, resp. Bleiglas steht hinsichtlich der elastischen Nachwirkung (wie auch thermischen Nachwirkung) dem Kali- und Natronglase nach. Bei gleichzeitigem Nebeneinander von Kali und Natron haben die Gläser mit geringem Alkaligehalt die geringere elastische Nachwirkung (Geyerthal, XVII).

§ 6. Piëzometrische Versuche nebst Folgerungen.

Die bisher mitgetheilten Untersuchungen gipfelten in dem Resultate: Es existirt eine Beziehung zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases; sie gestatteten aber nicht eine quantitative Vergleichbarkeit beider. Diesen Zweck suchte ich, wenn er überhaupt realisirbar war, durch die nun folgenden, an Thermometern angestellten piëzometrischen Versuche zu erreichen.

Die Anordnung der Versuche war diese. An äusserst empfindlichen Thermometern wurde einmal thermische Nachwirkung durch Erhitzen des Thermometers und elastische Nachwirkung dadurch hervorgerufen, dass mit Hülfe des Piëzometers ein Druck auf die Quecksilbersäule des offenen

Thermometers und damit von innen auf das Quecksilbergefäss ausgeübt wurde (Fig. 11). Der Deckel des Piëzometergefässes hatte dazu zwei Oeffnungen. In der einen war die Manometerröhre, um den stattfindenden Druck zu messen, in der anderen eine doppelt rechtwinklig nach derselben Seite hin umgebogene Glasröhre. An dieser wurde das zu untersuchende offene Thermometer mittelst Siegellack befestigt. Wurde nun in dem Piëzometergefässe, das mit Wasser angefüllt war, der Druck vermittelst der Pumpe erhöht, so wirkte dieser erhöhte Druck auch in der mit jenem Gefäss communicirenden Röhre, also auch auf die Quecksilbersäule und hierdurch auf die Thermometerkugel; diese dehnte sich also dem herrschenden Drucke gemäss aus. Unter Annahme der Incompressibilität des Quecksilbers und unter Vernachlässigung der Ausweitung der Capillare vergrössert sich durch den Druck des Piëzometers das Volumen der Thermometerkugel um soviel, als der Quecksilberfaden Volumen der Capillarröhre freigibt, d. h. fällt. Soll nun andererseits durch Erwärmung eine ebenso grosse Erweiterung des Quecksilbergefässes eintreten, so muss diese Erwärmung betragen:

$$t_2^0 - t_1^0 = a \cdot \frac{(\alpha - \beta)}{\beta},$$

wenn a das Volumen bezeichnet, das der Quecksilberfaden beim Erwärmen des Thermometers von t_1^0 auf t_2^0 freigeben würde, wenn sich das Quecksilber nicht ausdehnte und α , resp. β die Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber, resp. Glas sind. Denn ist das Volumen der Thermometerkugel v_0 , und beträgt der Abstand zwischen 0^0 und 100^0 n mm; bezeichnet man ferner den Querschnitt der Thermometercapillare mit q qmm, so ist $n \cdot q$ der Ueberschuss der Ausdehnung des Quecksilbers über die des Glases beim Erwärmen von 0 auf 100^0 :

$$n \cdot q = v_0 (\alpha - \beta) \cdot 100.$$

Beim Erwärmen von t_1^0 auf t_2^0 vergrössert sich das Volumen des Glasgefässes allein um:

$$v_0 (t_2 - t_1) \beta.$$

Dieses Volumen ist also gleich $a \cdot q$, wo:

$$a = \frac{(t_2 - t_1) n \cdot \beta}{(\alpha - \beta) \cdot 100}.$$

Unter Zugrundelegung der gebräuchlichsten Werthe für α und β : $\alpha = 0,000\ 181\ 5$, $\beta = 0,000\ 027\ 5$ würde man für eine Erwärmung von 0° auf 100° als Ausdehnung $a_{100} = [\beta / (\alpha - \beta)] n = 0,178 \cdot n$, d. h. 18° erhalten; d. h. erwärmt man die Thermometerkugel nebst Capillare von 0° auf 100° , so vergrössert sich dabei das Volumen um so viel, dass der Quecksilberfaden um 17° fallen würde, wenn sich das Quecksilber dabei nicht ausdehnte.

Erwärmt man also einmal das Thermometer um so viel Grade, dass durch die Erweiterung des Glasgefässes allein der Quecksilberfaden a mm der Capillarröhre frei geben würde, wenn sich eben das Quecksilber nicht ausdehnen würde; übt man andererseits mit Hülfe des Piézometers einen solchen Druck auf die Thermometerkugel aus, dass der Quecksilberfaden wieder um a mm fällt, so liefert der Vergleich der Nachwirkungen nach der Erwärmung und der elastischen Ausdehnung durch Druck unmittelbar die directe Beziehung zwischen beiden Nachwirkungen.

Da eine merkliche thermische Nachwirkung erst nach grösseren Erwärmungen eintritt, so müsste man, um eine der Erwärmung entsprechende grosse elastische Ausdehnung zu erzeugen, einen sehr hohen Druck anwenden (4—5 Atmosphären für 1°); dies ist experimentell nicht leicht ausführbar. Doch da nach den früheren und folgenden Tabellen die elastische Nachwirkung den vorangegangenen Ausdehnungen proportional ist, so genügt es, zum Vergleich beider Nachwirkungen, die elastische Nachwirkung nach einer bestimmten Ausdehnung zu kennen.

Aber trotz der Feinheit dieser Methode ergaben die angestellten Untersuchungen keine neuen Resultate. Die Hoffnung, das quantitative Verhältniss beider Nachwirkungen zu fixiren, einen mathematischen Ausdruck für die Beziehung beider aufzustellen, wurde zu nichte. Schon die einfache Betrachtung über die durch Wärme und Druck verursachten Nachwirkungsdeformationen ergibt, dass eine Identität der beiden Nachwirkungen *nicht* stattfinden kann. Für die thermische Nachwirkung nach Erwärmen von 0° auf 100° erhält man einen für einige Zeit merklich constanten Werth,

die sogenannte Maximaldepression für 100° oder die Depressionsconstante, nachdem das Thermometer wieder auf 0° abgekühlt ist. Die elastische Nachwirkung aber verschwindet ziemlich rasch nach dem Entspannen. Durch die Wärme, wie durch den Piëzometerdruck wird zwar das Volumen der Thermometerkugel vergrössert. Aber während die Wärme alle Dimensionen der Hohlkugel, also auch ihre Wanddicke, gleichmässig vergrössert, dehnt der Druck dieselbe aus und verringert so die Dicke der Gefässwand. Weiter aber ist der Verlauf beider Nachwirkungen ein total verschiedener. Die elastische Nachwirkung verläuft, wie auch die Versuche an den Thermometern wieder zeigen, viel rascher als die thermische Nachwirkung.

Ferner gelten für beide Nachwirkungen total verschiedene Gesetze. Während bei der elastischen Nachwirkung die Rückstände proportional der ursprünglichen Deformation sind (gültig für Biegung, Torsion, Ausdehnung, Druck), gilt für die thermische Nachwirkung das von Hrn. Dr. Pernet gefundene Gesetz, dass die Rückstände proportional sind dem Quadrate der Erwärmungstemperatur. Endlich aber zeigt ein Blick auf die Tabellen VII und IX in § 5 die Unmöglichkeit der Identität beider. Die Gläser mit gleicher thermischer Nachwirkung, resp. gleicher Depressionsconstante haben unter denselben Bedingungen ganz verschiedene elastische Nachwirkung.

Aus dieser Erörterung geht aber ferner hervor, dass auch, abgesehen von Identität, nicht einmal eine angenäherte Vergleichbarkeit des Verlaufes beider Nachwirkungen zu erreichen ist. Wenn nun trotzdem die Untersuchung weiter geführt wurde, so geschah dies hauptsächlich im Interesse des Studiums der elastischen Nachwirkung nach einer anderen Deformationsart. Die Ergebnisse dieser Versuche an Thermometern sind denn auch zum grossen Theile wieder Neubestätigungen der im § 3 erhaltenen Gesetze für die Drucknachwirkungen.

Die hierbei benutzten Thermometer waren äusserst empfindlich; sie bestanden aus einer sehr engen Capillare (0,27, 0,27, 0,17, 0,45 mm innerem Durchmesser) und sehr grossem

Quecksilbergefässe, Kugeln von 56,1, 36,2, 28,3, 32,2 mm Durchmesser, sodass Tausendstel und noch weniger Grade ohne Schwierigkeit abgelesen werden konnten. So hatte an diesen vier Thermometern 1° eine Länge von 15,5, 12,4 cm. Thermometer I und II waren aus schlechtem Glase (Geyers-thaler), III und IV aus Glas XVI^{III} hergestellt. Um die Thermometer zum Studium der thermischen Nachwirkung auf 100° erwärmen zu können, erweiterte sich die Capillare zu einem cylindrischen Gefässe. Die Länge zwischen diesem und der Kugel betrug 50—60 cm, sodass sie ca. 4—10° umfasste.

Die Versuche über elastische Nachwirkung mussten wieder bei möglichst constanter Temperatur angestellt werden. Die Kellertemperatur war hier bei weitem noch nicht constant genug, da ja schon geringe, nur wenige Tausendstel Grade betragende Temperaturschwankungen die Resultate ganz unbrauchbar gemacht hätten. Es wurde deshalb die Kugel des Thermometers, nachdem diese am Piëzometer befestigt war, mit backendem Schnee leicht umgeben. Durch passenden Druck (1—10 Atmosphären) wurde das Quecksilbergefäss deformirt und die Nachwirkung dann mittelst eines auf die Quecksilberkuppe eingestellten Mikroskopes beobachtet. Die Wirkungsdauer des Druckes betrug auch hier 10 Min., um einen Vergleich der hier auftretenden Nachwirkung mit der früheren zu ermöglichen.

Im ganzen waren vier Thermometer angefertigt worden, zwei aus Thüringer, zwei aus Jenenser Glase; von ihnen wurden aber nur zwei benutzt; die beiden anderen I und III lieferten ihrer grossen Empfindlichkeit wegen, und da deshalb die Fehler zu grosse Beträge hatten, keine brauchbaren Resultate.

Im Bezug auf die Fehler, resp. Fehlerquellen möge noch folgendes vorausgeschickt werden. Die Hauptfehlerquelle bildeten die wenn auch geringen Temperaturschwankungen. Mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde vor jedem Versuche durfte das Thermometer nicht mehr Erschütterungen ausgesetzt sein, die beim Auflegen des Schnees und beim Umgeben der Kugel mit ihm nicht zu vermeiden waren. Der Schnee war

backend; das Schmelzwasser konnte leicht abfliessen. Aber während der langen Dauer eines Versuches (1—3 Stunden) war mitunter soviel Schnee geschmolzen, dass die Umgebungstemperatur ihren Einfluss äussern konnte. Ferner sollte der Schnee die Thermometerkugel nur lose umgeben. Bei Prüfung von Thermometern kann man sich bekanntlich durch Anheben des Thermometers hiervon überzeugen. Dies war hier ausgeschlossen. Das Thermometer, überhaupt der ganze Apparat sollte absolut fest sein. Durch den Druck des Schnees entsteht nun eine Fehlerquelle, die eigentlich jeder Schätzung unzugänglich ist. Im ganzen sind die hierdurch verursachten Fehler bei dem schlechten Thüringer Glase geringer, als bei Glas XVI^m, da im ersten Falle die Nachwirkung eine viel grössere und langsamer verlaufende ist, als im letzten Falle.

Die Nachwirkungsdeformationen wurden mittelst Mikroskops abgelesen. An dem Thermometer befand sich zwar beim Nullpunkte eine Marke, doch ein scharfes Einstellen auf Marke und Quecksilber zugleich ist unmöglich. Stellt man nur auf das Quecksilber ein, und dies geschah hier, so konnten Veränderungen der Aufstellung weniger gut festgestellt werden. Das Thermometer II (Thüringer Glas) hatte eine engere Capillare als IV. Es wurde deshalb bei II nur eine 35fache, bei IV dagegen 55fache Vergrösserung benutzt. Da nun die Nachwirkung bei Glas XVI^m an sich gering ist, so konnten infolge dessen die Fehler bei IV erheblichere Beträge haben.

Endlich aber sind mit dem Entspannen, dem Entfernen des wirkenden Druckes, selbst Fehler verbunden. Bei der Torsion und Biegung kann das Entspannen als momentan angesehen werden; hier nimmt es dagegen eine merkliche Zeit in Anspruch (ca. 10—40 Sec.), je nachdem man den Druck langsam oder rasch sinken lässt, ist vielleicht, wenn das Manometer des Piézometers wieder den alten Druck anzeigt, ein grösserer oder geringerer Theil der Nachwirkungsdeformationen schon verschwunden. Auch über die Grösse dieses Fehlers kann man sich nur in Vermuthungen ergehen.

Die Ergebnisse der angestellten Versuche enthalten die folgenden Tabellen XI und XII. Die Zeichen in den Tabellen haben hier dieselbe Bedeutung wie in den früheren Paragraphen; die b sind die ursprünglichen Deformationen, ausgedrückt in Millimetersenkung des Quecksilberfadens; Δ' aber in Scalentheilen des Mikroskopes, d. h. 35, resp. 55 mal so gross. Das Mittel:

$$a_0^I = \frac{\Delta'}{b};$$

das Mittel a_0 dagegen gibt die wirkliche Nachwirkung:

$$a_0 = \frac{\Delta}{b} = \frac{\Delta'}{b} \left(\frac{1}{35, \text{ resp. } 55} \right).$$

Tabelle XI_a.

Glas aus Geyersthal; Thermometerversuch.

b	26	29,2	27,3	37,3	46	61,8	64	72,8	73,5	74
Zeit	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6	Δ_7	Δ_8	Δ_9	Δ_{10}
10sec	14	14	13	16,7	20	22	21	25	26	23
$\frac{1}{2}m$	10	12	9	13,7	16	20	18	22	23	19
1	9	10	7	12,7	15	19	16,9	18,5	20	17
$1\frac{1}{2}$	8,5	8	6	10,7	14	—	—	16	18	15,5
2	8	7	4,8	10,7	13	18	15,2	14,5	17	14,2
3	5	6	4	9,0	12	16	14	11,5	13	12,2
5	4	5	3,3	5,7	10	14	12	9	11	10
10	3	4	3	2,7	8	11	10	5	8	5
20	—	3	2	—	6	7	7	3	6	3

Tabelle XI_b.

b	26	29,2	27,3	37,3	46	61,8	64	72,8	73,5	74	Mittel	Mittel
Zeit	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_0^I	a_0
10sec	0,55	0,48	0,47	0,44	0,43	0,34	0,33	0,34	0,36	0,31	0,402	0,0118
30	38	40	33	36	35	31	28	30	31	26	0,327	0,0096
1m	35	33	26	34	32	28	27	26	27	23	0,290	0,0085
$1\frac{1}{2}$	32	27	22	31	30	27	—	22	25	21	0,263	0,0077
2	20	23	18	28	28	—	24	20	23	20	0,226	0,0066
3	15	20	15	24	26	24	22	16	18	17	0,196	0,0057
5	12	17	12	15	22	20	20	13	15	14	0,158	0,0046
10	—	13	11	08	18	16	15	07	10	07	0,116	0,0033
20	—	10	08	—	13	08	11	04	08	04	0,077	0,0022

Tabelle XII.

Glas XVIII. Thermometerversuch.

<i>b</i>	12,2	15	17	18	23	24	25	25	28	29	30	32	35	37	64	Mittel
Zeit	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}	a_0^I
20 ^{sec}	0,33	0,48	0,40	0,38	0,34	0,41	0,38	0,48	0,42	0,30	0,43	0,32	0,30	0,36	0,33	0,38
40	27	40	34	33	30	34	32	36	32	25	36	26	25	30	26	31
1 ^m	21	33	26	27	22	26	28	32	28	20	33	21	20	24	23	25
1 ^{1/2}	18	20	23	26	19	23	24	26	21	17	26	13	16	21	20	20
2	13	16	19	13	15	19	20	20	18	12	23	10	13	18	15	16
3	08	10	12	09	13	12	16	12	09	12	17	07	10	15	12	11

Vergleicht man die Zahlen der Horizontalcolumnen in XI_b und XII untereinander, so zeigt sich auch hier die genäherte Gültigkeit des Gesetzes: „Die elastische Nachwirkung ist unabhängig von der ursprünglichen Deformation.“

In der folgenden Tab. XIII sind die Nachwirkungen nach Druck an Thermometern und nach Biegung zusammengestellt.

Tabelle XIII.

Deform.	Glas XVIII.		Geyersthal.	
	Biegung	Therm.	Biegung	Therm.
Temp.	7°	0°	0°	0°
Zeit	a_0^I	a_0^{II}	a_0^I	a_0^{II}
20 ^{sec}	0,0065	0,0069	0,0106	0,0107
40	45	56	95	92
1 ^m	33	45	84	85
1 ^{1/2}	25	36	75	77
2	19	29	66	66
3	14	20	57	57

Diese Tabelle liefert das interessante und überraschende Resultat: Die elastische Nachwirkung, hervorgerufen durch Druck oder Biegung unter denselben Verhältnissen, ist nahezu identisch.“

Bei Glas XVI^{III} sind die Abweichungen ziemlich bedeutend, doch übersteigen sie nicht jene der einzelnen Versuche. Zudem sind hier, wie auseinander gesetzt, die möglichen Fehler viel grösser, und endlich muss noch nach § 3_a der Temperatureinfluss berücksichtigt werden.

Eine weitere Prüfung des ausgesprochenen Satzes war nicht möglich. Zum Anfertigen von Thermometern in dieser Grösse aus anderem Glase fehlte das nöthige Material, da jene anderen Glassorten im glastechnischen Laboratorium zum Studium ihrer, namentlich optischen Eigenschaften, nur in kleinen Mengen hergestellt waren.

Hält man aber die Gültigkeit des obigen Satzes durch Tab. IV für genügend bewiesen, und dies setzte ich bei meinen Versuchen voraus, so resultirte hieraus die Aufgabe, zu untersuchen, ob eine Generalisirung dieses Satzes auf alle möglichen Deformationen zulässig ist. Nach dieser Richtung hin wurden die folgenden Versuche angestellt. Es musste also die Nachwirkung nach anderer Deformationsart untersucht werden, und zwar bei einer solchen, die nur geringe Glasmenge erforderte. Eine solche war die Torsion.

Ich stellte Glasfäden aus einigen Sorten her, tordirte diese und beobachtete den Verlauf des Rückganges nach dem Detordiren. Die Versuche wurden wieder unter den angegebenen Bedingungen (10 Min. Torsionsdauer, constante Temperatur) angestellt, mit einem Apparate, der dem von F. Kohlrausch¹⁾ beschriebenen völlig gleicht. Die Ablesungen geschahen mit Scala und Fernrohr. Innerhalb gewisser Grenzen galt auch hier der von F. Kohlrausch 1866 gefundene Satz der Proportionalität von Nachwirkungsdeformation und Grösse der Torsion oder das Gesetz der Unabhängigkeit der Nachwirkung von der voraufgegangenen Deformation.

Ich lasse sofort die Resultate dieser Beobachtungen folgen.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 128. p. 16. 1866.

Tabelle XIV.
Glas XVIII. Torsion.

<i>b</i>	65°	80°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	120°	130°	130°	130°	150°	150°	170°	170°	Mittel	
Zeit	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₄	<i>a</i> ₅	<i>a</i> ₆	<i>a</i> ₇	<i>a</i> ₈	<i>a</i> ₉	<i>a</i> ₁₀	<i>a</i> ₁₁	<i>a</i> ₁₂	<i>a</i> ₁₃	<i>a</i> ₁₄	<i>a</i> ₁₅	<i>a</i> ₁₆	<i>a</i> ₁₇	<i>a</i> ₁₈	
40 ^{sec}	0,0026	0,0020	0,0024	0,0024	0,0024	—	0,0022	—	—	0,0021	—	0,0025	0,0023	0,0026	0,0025	0,0025	0,0026	0,0024	0,0024
1 m	22	19	21	19	19	0,0024	20	0,0021	20	0,0021	—	22	21	21	21	22	22	21	21
1/2	19	18	18	17	17	17	18	19	18	18	18	18	18	16	16	18	18	18	18
2	16	15	14	12	12	15	16	17	17	16	14	14	14	14	14	16	17	15	15
3	13	13	13	08	08	14	14	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	13	13
5	10	—	10	06	10	—	—	—	—	—	—	—	08	08	10	10	—	09	09

Tabelle XV.
Glas XVII. Torsion.

<i>b</i>	50°	100°	100°	100°	100°	100°	120°	150°	175°	200°	200°	Mittel
Zeit	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₄	<i>a</i> ₅	<i>a</i> ₆	<i>a</i> ₇	<i>a</i> ₈	<i>a</i> ₉	<i>a</i> ₁₀	<i>a</i> ₁₁	<i>a</i> ₁₂
40 ^{sec}	0,0055	0,0051	0,0051	—	0,0057	0,0058	—	0,0056	0,0056	0,0056	—	0,0055
1 m	45	44	44	0,0044	45	46	—	48	47	47	—	45
1/2	40	36	36	38	37	37	31	38	38	38	0,0045	45
2	33	30	30	31	31	32	26	33	33	32	37	36
3	19	23	23	27	21	25	16	26	26	24	29	31
5	—	16	16	16	14	16	10	17	17	17	23	24
											15	15

Die Zusammenstellung der elastischen Nachwirkung nach Torsion, Druck und Biegung ergibt:

Tabelle XVI.

Glas	XVI ^{III}			XVIII ^{III}		Geyersthal	
	Bieg.	Therm.	Torsion	Bieg.	Torsion	Bieg.	Therm.
20 ^{sec}	0,0065	0,0069	—	0,0036	—	0,0106	0,0107
40	45	56	0,0055	24	0,0024	95	92
1 ^m	33	45	45	15	21	84	85
1 ^{1/2}	25	36	36	11	18	75	77
2	19	29	31	08	14	66	66
3	13	20	24	05	12	57	57
Temp.	7°	0°	0°	8°	0°	1°	0°

Die Uebereinstimmung ist zwar keine solche, dass durch sie jenes Gesetz der Unabhängigkeit der Nachwirkung von der ursprünglichen Deformation und der Art der Deformation über jeden Zweifel erhaben wäre; es muss zugestanden werden, dass nach diesen Zahlen dasselbe einen noch hypothetischen Charakter zeigt; erst spätere nach dieser Richtung hin aufzustellende Versuche können zu Gunsten, resp. Ungunsten desselben entscheiden.

Von thermischer Nachwirkung an anderen Körpern ausser Glas ist bisher noch nichts Sicheres bekannt. Man nimmt bis heute an, dass die Metalle gar keine thermische Nachwirkung zeigen, und mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln dürfte es kaum gelingen, sie, falls sie wirklich vorhanden, nachzuweisen. Es wäre aber zum mindesten sonderbar, dass nur Glas diese Eigenschaft besitzen sollte. Man wird vielmehr, wie bei der elastischen Nachwirkung, annehmen müssen, dass sie eine ganz allgemeine Eigenschaft ist, die immer nach dem Erwärmen auftritt, und aus der Grösse der thermischen Nachwirkung beim Glase (sie variirt bei Thermometern von 0,02 bis 1,2°, d. h. ca. 0,001—0,08 der ursprünglichen Deformation) ist es auch erklärlich, dass bei Metallen eine solche noch nicht nachgewiesen ist, weil zu vermuthen ist, dass diejenigen Körper, die ein besseres Leitungsvermögen besitzen, geringere thermische Nachwirkung zeigen. Die einzige mir bekannt gewordene Mittheilung, die hierüber vorliegt, gibt

Hr. Wild¹⁾; doch ist auch da nicht ersichtlich, ob man es mit thermischer Nachwirkung oder mit dauernder Formänderung zu thun hat.

§ 7. Darstellung der erhaltenen Resultate durch die Formeln von Hrn. F. Kohlrausch und Hrn. Boltzmann.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die Formeln der elastischen Nachwirkung von den Hrn. F. Kohlrausch und Boltzmann und deren Anwendbarkeit eingehen. Das Gesetz von Hrn. F. Kohlrausch ist bisher bei allen Versuchen neu bestätigt worden; seine Gültigkeit erstreckt sich nicht nur auf Torsion, auch auf Biegung, Ausdehnung und wahrscheinlich auch auf andere Deformationen. Bezeichnet x die zur Zeit t , vom Momente des Entspannens an gerechnet, noch vorhandene augenblickliche Entfernung von der Gleichgewichtslage, d. h. die Nachwirkungsdeformation, so gilt:

$$x = Ce^{-at^m};$$

in speciellen Fällen auch:

$$x = c_1 e^{-t^m}, \quad \text{d. h. } a = 1,$$

wobei a , C , c_1 , m Constante bedeuten.

Da nun die Nachwirkungsdeformationen der ursprünglichen Biegung proportional sind, so müsste das Gesetz auch für die hier definirte elastische Nachwirkung gelten, und dies ist auch der Fall, wie folgende Tabelle zeigt, in der willkürlich drei Gläser herausgenommen sind.

Tabelle XVII.

Glas	V		VII		Geyersthal	
	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
20 ^{sec}	0,0036	0,0035	0,0088	0,0093	0,0106	0,0109
40	28	27	73	72	95	94
60	22	22	59	59	84	84
1 ^{1/4} ^m	18	17	47	46	75	74
2	14	14	37	37	66	66
3	10	09	23	25	57	56
	$a = 1$		$a = 1$		$a = 0,6967$	
	$m = 0,5731$		$m = 0,5526$		$m = 0,4167$	
	$c = 0,005\ 980$		$c = 0,01604$		$c = 0,01686$	

1) Wild, Mem. de l'Ac. Imp. de Pétersbourg (7) 18. Nr. 8. 1872.

Die Constanten zu der vorstehenden Tabelle sind nicht nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; vielmehr m und a aus einem Drilling von Werthen, dessen Zeiten sich verhalten wie $t_1 : 1 : t/t_1$; C ist dann als Mittel aus mehreren Werthen bestimmt, nachdem m und b bekannt. Die vorstehende Tabelle zeigt auch, dass für die meisten Gläser mit hinreichender Genauigkeit $a = 1$ gesetzt werden kann.

Hr. Boltzmann sieht die Nachwirkung an als Rest der vorausgegangenen Deformation; er geht aus von den Lamé'schen Gleichungen, fügt diesen ein Restglied hinzu und entwickelt dann die wahrscheinlichsten Formeln für die Torsion. Für die vorliegenden Tabellen kommt namentlich eine Formel in Betracht:

$$\vartheta = a\gamma \log \text{nat} \left\{ \frac{t + \frac{\tau}{2}}{t - \frac{\tau}{2}} \right\}.$$

τ bedeutet darin die Wirkungsdauer der Kräfte (hier also 10 Min.); γ ist die Grösse der ursprünglichen Deformation (hier b), ϑ die Rückstände nach dem Detordiren zur Zeit t , gerechnet vom Zeitpunkte an, der in der Mitte zwischen Anfang und Ende der Deformation γ liegt; a ist eine Constante.

Bemerkenswert ist, dass hier auch die früher definirte elastische Nachwirkung (ϑ/γ) auftritt. Prüft man diese Formel an den Tabellen für Torsion, so zeigt sich eine leidliche Uebereinstimmung; doch auch hier ist schon ersichtlich, dass $\vartheta/\gamma / \log(t + \tau/2)/(t - \tau/2)$, das constante Werthe liefern sollte, nicht hinreichend constant ist.

Tabelle XVIII.

Torsion von Glas	XVI ^{III}	XVI ^{III}	XVIII ^{III}	XVIII ^{III}
Zeit	$a_0^I = \frac{\vartheta}{\gamma}$	$a_0^I = \frac{\vartheta}{\gamma} \log()$	$a_0^{II} = \frac{\vartheta}{\gamma}$	$a = \frac{\vartheta}{\gamma} \log()$
40sec	0,0055	0,004 568	0,0024	0,001 993
1m	45	4 821	21	2 017
1 1/2m	36	4 070	18	2 035
2m	31	3 985	14	1 799
3m	24	3 770	12	1 884

In viel stärkerem Maasse variirt aber diese Constante a , wenn man a für die Biegungsnachwirkungen berechnet, was nach dem Vorausgeschickten zulässig sein müsste. (§ 6, p. 242).

Tabelle XIX.

Biegung bei Glas	Geyersth.	XVII ^{III}	VII	XIX	X
Zeit	$a = a_0 \log ()$	$a = a_0 \log ()$	$a = a_0 \log ()$	$a = a_0 \log ()$	$a = a_0 \log ()$
20sec	0,07644	0,02166	0,00591	0,00570	0,00181
40	7889	2151	606	474	178
1m	8162	2122	567	384	163
1 ¹ / ₂	8590	2091	532	305	158
2	8481	1972	476	244	128
3	8966	2013	362	173	126

Ich begnüge mich mit der Anwendung der Formel auf nur fünf Gläser; doch ist die Uebereinstimmung da so gering, dass von einer Gültigkeit der Formel kaum die Rede sein kann. Es sind hier nur zwei Annahmen möglich. Entweder der in § 6 aus Tabelle XIII gezogene Schluss ist hinfällig; die elastische Nachwirkung nach verschiedenartiger Deformation ist nicht identisch; oder aber die Formeln, die Hr. Boltzmann aufgestellt, gelten nur sehr angenähert und in beschränkten Grenzen; und dies dürfte der Fall sein. Hr. Boltzmann selbst gibt zwar einige Tabellen, in denen die Formel gute Resultate liefert. Doch ist da einmal die Wirkungsdauer sehr gering, nur $\frac{1}{2}$ —2 Min. (hier dagegen 10 Min.); dann aber, und dies möchte ich besonders hervorheben, zeigt jener Glasfaden eine ungemein grosse und langsam verlaufende elastische Nachwirkung. Es scheint, als habe jene Formel nur bei grossen, nicht bei rasch verlaufender elastischer Nachwirkung Gültigkeit.

§ 8. Schlussbetrachtungen.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so ergab sich:

1) Für elastische Nachwirkung nach Biegung wurden folgende Gesetze gefunden. Die elastische Nachwirkung, d. h. „die zu einer bestimmten Zeit nach dem Entspannen

noch vorhandene Entfernung von der ursprünglichen Gleichgewichtslage, dividirt durch die anfängliche Entfernung von derselben“, ist bei gleicher Belastungsdauer und constanter Temperatur unabhängig

a) von der Grösse der vorangegangenen Biegung (Neubestätigung des Resultates von Hrn. F. Kohlrausch).

b) von den Dimensionen des benutzten Materials.

2) Es ist nachgewiesen, dass die elastische Nachwirkung des Glases mit erhöhter Temperatur abnimmt.

3) Es ist gezeigt, dass folgende Beziehung zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases besteht: „Glas von grosser, resp. geringer thermischer Nachwirkung zeigt auch grosse, resp. geringe elastische Nachwirkung und umgekehrt.“

4) Es ist gezeigt, dass die elastische (ebenso wie die thermische) Nachwirkung des Glases in Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung steht; dass Kali-Natronglas viel erheblichere und langsamer verlaufende elastische Nachwirkung hat, als reines Kali-, resp. reines Natronglas; und dass die elastische Nachwirkung bei reinem Kaliglas geringer ist als bei reinem Natronglas.

5) Durch die vorliegenden Versuche ist es wahrscheinlich gemacht, dass die elastische Nachwirkung nach verschiedenartiger Deformation (Biegung, Druck, Torsion) unter denselben Bedingungen nahezu gleich ist.

Phys. Inst. der Univ. Jena, im Juni 1886.

IV. *Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht löslicher Substanzen; von L. Zehnder.*

(Hierzu Taf. II Fig. 12–15.)

Nach den bisherigen Verfahren ist es immer noch sehr schwierig, das specifische Gewicht einer leicht löslichen Substanz genau zu bestimmen. Ich habe mich deshalb bemüht, eine andere einfache Methode hierfür zu finden, und glaube

nun, ebensowohl für praktische Messungen, welche ohne grossen Zeitaufwand eine Genauigkeit von ungefähr einem Tausendstel erreichen sollen, als auch für rein wissenschaftliche Bestimmungen, welche grössere Sicherheit der Resultate verlangen, die im Folgenden beschriebene Methode empfehlen zu dürfen.

Bekanntlich ist für viele Körper die Schwierigkeit gross, eine Flüssigkeit zu finden, welche dieselben absolut nicht löst oder sonst in keiner Weise verändert. Das völlige Entfernen aller an den Körpern haftenden Luftbläschen ist ebenfalls keine geringe Aufgabe, und leicht können diesem Umstände Fehler entspringen, wenn man nicht nach Kopp die Luft selbst als Flüssigkeit wählt, in welchem Falle aber andere Fehlerquellen zum Vorschein kommen.

Der Gedanke liegt nahe, den entgegengesetzten Weg einzuschlagen, nämlich die löslichen Körper wirklich sich auflösen zu lassen und in dem zu benutzenden Pyknometer das vom Körper eingenommene Volumen direct durch Wasser zu ersetzen. Bringt man den zu bestimmenden gewogenen Körper in ein Pyknometer, taucht das letztere in Wasser ein, öffnet es in umgekehrter Stellung unter Wasser, sodass der Körper aus dem Pyknometer herausfällt, die Luft aber zurückbleibt, lässt also das vom Körper verdrängte Volumen durch Wasser ersetzen und wägt wiederum, so hat man das Volumen des Körpers, resp. das Gewicht des gleichen Volumens Wasser, und das Verhältniss der beiden bestimmten Gewichte ergibt sofort das specifische Gewicht des Körpers.

Das Luftvolumen, welches neben dem Körper das Pyknometer erfüllt, spielt also bei dieser Methode eine wichtige Rolle, und selbstverständlich muss demselben alle nöthige Aufmerksamkeit geschenkt werden, wenn die Resultate genau werden sollen. Kleine Temperatur- und Barometerschwankungen haben auf die Luft schon einen sehr fühlbaren Einfluss; nur ausnahmsweise oder bei besonderen Vorsichtsmassregeln dürfen dieselben vernachlässigt werden.

Die Berechnung der Correctionen für die Veränderung des Luftvolumens ist bekannt und wohl jedem geläufig:

Man bestimmt das Volumen des Pyknometers; zieht man davon das Volumen des für den Körper eingedrungenen Wassers ab, so erhält man das Luftvolumen zur Zeit des Verschlusses des Pyknometers unter Wasser. Dieses Luftvolumen muss auf die Temperatur und den Barometerdruck zur Zeit des Eintauchens des Pyknometers reducirt werden, mit der bekannten Formel:

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t} \cdot \frac{h}{760},$$

welche man mit genügender Genauigkeit direct so verwenden und also die vorhandenen Reductionstabellen benutzen kann, wenn man setzt:

v_0 = gesuchtes Volumen beim Eintauchen des Pyknometers,

v = gefundenes Volumen beim Herausnehmen des Pyknometers,

$t = t_2 - t_1$ = Temperaturdifferenz der Luft des Pyknometers beim Eintauchen (t_1) und beim Herausnehmen (t_2),

$h = 760 + h_2 - h_1$, wobei $h_2 - h_1$ die Barometerdifferenz beim Eintauchen (h_1) und beim Herausnehmen (h_2), in Millimetern gemessen, bedeuten soll,

α = Ausdehnungscoëfficient der Luft.

Um die Differenz $v - v_0$ hat sich die mit dem Pyknometer eingetauchte Luft bis zum Herausnehmen ausgedehnt; das durch Wägung gefundene Wassergewicht oder Körpervolumen ist somit um diese Differenz $v - v_0$ zu vermehren, um das corrigirte Körpervolumen zu erhalten. Dividirt man das Körpergewicht durch dieses corrigirte Körpervolumen, so ist damit das specifische Gewicht gefunden, mit Berücksichtigung der nothwendigsten Correctionen.

Für die Versuche stellt man sich am zweckmässigsten ein cylindrisches Pyknometer her mit flachem, sorgfältig aufgeschliffenem Deckel, welcher in der Mitte trichterförmig gebildet und in eine Capillare von ungefähr $\frac{1}{2}$ mm lichter Weite ausgezogen wird (Fig. 12). Zum Auffangen der Luft biegt man den Rohransatz eines nicht zu kleinen Trichters (ca. 12—15 cm weit) zweimal um und zieht das Ende ebenfalls in eine Spitze aus von ca. 1 mm lichter Weite (Fig. 13).

Die gezeichnete Form des Trichters hat sich beim Umfüllen der Luft als besonders zweckmässig erwiesen, während ich dem Pyknometer jene Gestalt geben musste, um seinen Hohlraum mit den zu bestimmenden Körpern gut ausfüllen zu können.

Nach der Wägung des Pyknometers und nach Bestimmung seines Volumens füllt man den zu untersuchenden Körper in das Gläschen ein und wägt ihn darin. Hierauf stellt man dasselbe in ein Wasserbad von constanter Temperatur, sodass nur etwa 3—4 mm seiner Capillare über die Wasseroberfläche hervorragten. In diesem Bade muss die im Pyknometer befindliche Luft die Temperatur des Wassers genau annehmen, indem sie sich gleichzeitig durch die offen gelassene (trockene) Capillare mit dem äusseren Luftdruck in genaues Gleichgewicht setzt. Ist dies geschehen, so liest man die Temperatur des Wasserbades (t_1) und den Barometerdruck (h_1) ab, verschliesst die Capillare des Gläschens, indem man z. B. mit dem nassen Finger wiederholt auf die Spitze drückt, sie also benetzt und von ihr Wasser einsaugen lässt, bis etwa ein 5—10 mm hoher Wasserverschluss der Capillare erreicht ist. Das Umfüllen der Luft wird am zweckmässigsten in einem grossen Glasgefässe, z. B. in einer pneumatischen Wanne mit durchsichtigen Wänden, vorgenommen, in welche der beschriebene Trichter, völlig mit Wasser gefüllt, an einem Stativ befestigt, eintaucht. Die pneumatische Wanne kann zugleich als Wasserbad für das Pyknometer dienen. Dieses letztere wird nun rasch untergetaucht, sodass durch den Wasserverschluss weder Luft ein- noch austreten kann, und sein Deckel wird unter der Trichteröffnung vorsichtig geöffnet. Die Luft wird in den Trichter aufsteigen und bleibt an den höchsten Stellen desselben, während der zu untersuchende Körper im Wasser sich auflöst, und also alle Luft, auch die ihm sehr eng anhaftende, unbedingt frei werden muss. Für Körper, welche im Wasser untersinken, ist es vortheilhaft, ein kleineres Schälchen unter die Trichteröffnung zu stellen (Fig. 14), sodass die Luftbläschen, welche nachträglich beim Auflösen des Körpers frei werden, sicher in den Trichter aufsteigen müssen, auch wenn

im Wasser geringe Strömungen stattfinden. Ist alle Luft im oberen Theile des Trichters gesammelt, so wird dieselbe durch die ausgezogene Spitze des Trichters in das unter Wasser umgestülpte Pyknometer (Fig. 14) umgefüllt. Ebenfalls unter Wasser wird noch der Deckel des Gläschens aufgedrückt; das Einfetten der gut geschliffenen Verschlussfläche verhindert das Abfallen desselben. In dieser umgekehrten Stellung ist das Pyknometer von einer möglichst leichten und die Wärme schlecht leitenden Klammer so über Wasser zu halten, dass das Wasserniveau im Fläschchen und ausserhalb desselben annähernd gleich ist, und dass eine möglichst grosse Oberfläche des mit Luft gefüllten Theiles des Pyknometers frei bleibt (Fig. 15). Man lässt das Gläschen so lange in dieser Klammer, bis der Luftdruck im Inneren desselben und ausserhalb, und ebenso die Temperatur der eingeschlossenen mit derjenigen der äusseren Luft völlig gleich geworden ist. Der Ausgleich muss wiederum durch die Capillare des Deckels stattfinden, wie vor dem Eintauchen. Nun wird an einem neben dem Pyknometer befindlichen Thermometer die Temperatur der umgebenden Luft (t_2), der Barometerstand (h_2) und endlich die Temperatur des Wasserbades abgelesen, man verschliesst die Capillare des Gläschens rasch, z. B. mit einem Finger, während man unmittelbar nachher das Fläschchen erfasst, herausnimmt, umdreht und sehr gut abtrocknet. Nach dem Trocknen wird die Spitze der Capillare freigelassen und das Fläschchen mit dem darin befindlichen Wasser gewogen, womit alle zu der oben aufgestellten Berechnung nöthigen Daten gegeben sind.

Bei Ausführung der Versuche sind gewisse Vorsichtsmaassregeln im Auge zu behalten, wie ich sie im Folgenden noch erörtern will, soweit ich darüber Erfahrungen gesammelt habe:

Die aufgeschliffene Fläche des Deckels des Pyknometers ist mit ein wenig consistentem Fett, welches natürlich schon mit dem leeren Fläschchen gewogen werden muss, einzureiben.

Von besonderem Vortheil ist es, möglichst wenig Luft im Pyknometer zu lassen. Man fülle also das letztere mit

möglichst grossen Stücken des zu untersuchenden Körpers an und stopfe alle entstehenden Hohlräume mit kleiner gestossenen Stücken desselben Materiales aus.

Erst nach dem Anfüllen schliesst man den gefetteten Deckel des Gläschens, weil sonst das auf das Fläschchen übertragene Fett beim Füllen und nachherigen Reinigen verloren gehen würde.

Die Capillare des Pyknometerdeckels muss unfehlbar trocken sein; ein nicht beachteter Wasserpfropfen in derselben würde den Druckausgleich zwischen innen und aussen erschweren.

Das Wasser der pneumatischen Wanne erneuere man kurz vor jedem Versuche, und zwar wendet man mit Vortheil Leitungswasser an, welches in den Röhren des Gebäudes noch einen grösseren Ueberdruck hat und Luft eingeschlossen hält, die nach dem Ausströmen des Wassers nach und nach frei wird. Unter solchen Umständen schluckt das Wasser ganz sicher keine Luft des Pyknometers auf; im Gegentheil wird etwas Luft dem Luftvolumen des Pyknometers zugefügt, aber eine so unbedeutende Menge, wenn das Wasser nicht einer gar zu hohen Pressung unterworfen war, dass während der kurzen Zeit des Umfüllens nur eine kaum merkbare Luftvermehrung die Folge sein kann.

Für den Wärmeausgleich des Wasserbades und der Luft im Inneren des Gläschens muss eine genügende Zeit in Anspruch genommen werden. Ich verwendete dafür je eine Viertelstunde, weil ich meinen Versuchen nicht viel Zeit opfern konnte. Eine halbe Stunde wäre aber weit zweckmässiger und sicherer.

Vor Verschluss des Pyknometers durch den oben erwähnten Wasserpfropf darf dasselbe (im Wasserbade) in keinem Falle mit den Fingern angefasst werden, weil dadurch eine beträchtliche Temperatursteigerung und also ein Luft-austreiben stattfinden könnte. Auch nach dem Verschluss ist ziemlich tiefes Untertauchen des Fläschchens sofort nach dem Anfassen nöthig; anderenfalls hat man den Finger auf die Spitze der Capillare zu drücken, damit ein Ausspritzen des Wasserpfropfes und Ausströmen von Luft nicht statt-

finden kann. Wählt man die pneumatische Wanne selbst als Wasserbad, so ist dieses Untertauchen sicherer und bequemer.

Bringt man das Fläschchen unter den Trichter, so sind zuvor alle demselben anhängenden Luftbläschen sehr sorgfältig zu entfernen, denn um das Volumen der zu viel unter den Trichter geführten Luft fällt das gefundene Körpervolumen zu klein aus. Oeffnet man das Fläschchen unter dem Trichter mit den Fingern, so sind auch die Hände unmittelbar vor dem Eintauchen in die pneumatische Wanne gehörig zu benetzen, abzuspülen und in der Wanne, in möglichster Entfernung vom Trichter noch alle etwa an denselben zurückgebliebenen Bläschen abzulösen. Kleinere Bläschen werden leicht durch Strömungen des Wassers unter die Trichteröffnung getragen. Man kann dieser Gefahr völlig entgehen, wenn man den Trichter vertical verschiebbar befestigt und seine Mündung bis zum letzten Moment vor Oeffnen des Gläschens auf dem Boden der pneumatischen Wanne aufliegen lässt.

Der Deckel des Pyknometers darf nur langsam geöffnet werden, sodass die Luft nur in kleinen Blasen austritt. Oeffnet man rasch, so entsteht gleichsam ein Ueberwallen der Luft und eine so starke Strömung, dass leicht Luftbläschen neben den Trichter geführt werden und dort verloren gehen. Auch die festen Körper dürfen nur langsam aus dem Pyknometer entleert werden, aus demselben Grunde. Die an den inneren Wänden des Pyknometers haftenden Luftbläschen löst man mit einem Stäbchen los. Gelingt dies nicht vollständig, so darf wenigstens das Pyknometer vor dem Wiedereinfüllen der Luft nicht in die aufrechte Stellung zurückgedreht werden, damit sicher keines der Bläschen entweichen kann.

Während des AuflöSENS der Körper rührt man dieselben vorsichtig mit einem Stäbchen um, damit die frei werdenden Luftbläschen wirklich aufsteigen können. Das völlige Auflösen der Körper muss bei gewöhnlichen Beobachtungen nicht abgewartet werden, wenn nicht inwendig in den Körpern eingeschlossene Luft einen verhältnissmässig ansehnlichen Bruchtheil des Volumens betragen kann.

Die kleinen Luftbläschen steigen nicht alle direct am Trichter in die Höhe, sondern sie legen sich an die Trichterwandungen an, lassen sich aber mit einem weichen Stäbchen oder auch ganz gut mit dem Finger entfernen, in die Höhe schieben und dort mit den grösseren Luftblasen vereinigen. Die Verbindung aller Bläschen zu einem compacten Ganzen ist zweckmässig, weil anderenfalls beim Umfüllen der Luft in das Pyknometer die kleineren Bläschen die Trichterspitze nicht passiren und nachher nur schwer in das Gläschen umzufüllen sind.

Die Capillarität des Pyknometers darf nicht ohne weiteres vernachlässigt werden. Man sucht eine Glasröhre von gleicher Beschaffenheit und gleicher lichter Weite, wie das Pyknometer sie hat, und beobachtet die Erhöhung des Wasserspiegels im Inneren der Glasröhre. Um ebensoviel soll beim Festmachen des Pyknometers zum Temperaturnausgleich sein innerer Wasserspiegel höher stehen als der äussere; doch verändert 1 mm Fehler dieser Niveaudifferenz das Luftvolumen nur ungefähr um ein Zehntausendstel.

Wird das Pyknometer nach dem Umfüllen der Luft in umgekehrter Stellung festgeklemmt, so muss dessen Oberfläche, so weit sie der Luft ausgesetzt ist und deren Temperatur annehmen soll, sorgfältig getrocknet werden, damit keine Verdunstungskälte auftritt. Das messende Thermometer (dasselbe, mit welchem man die Temperatur des Eintauchens bestimmte, oder ein genau verglichenes Instrument) muss sehr nahe dem Pyknometer befestigt werden. Die Temperatur der umgebenden Luft ist möglichst constant zu erhalten, folglich sind die Wärmestrahlungen des Beobachters ebenfalls unwirksam zu machen.

Auch in dieser Stellung darf das Pyknometer mit Fingern oder mit einem guten Wärmeleiter von anderer Temperatur nicht angefasst werden, bevor dessen Spitze mit dem Finger abgeschlossen worden ist, weil anderenfalls sofort die eingeschlossene Luft ihr Volumen verändert. Das Schliessen selbst muss rasch erfolgen, weil beim Eintauchen der Hand das äussere Wasserniveau erhöht wird, und also bei längerem Andauern Wasser ins Innere hineindrücken würde.

Das Abtrocknen des Fläschchens nach dem Herausnehmen ist sehr wichtig. An den einspringenden Kanten bleibt leicht Wasser zurück, welches jedenfalls mit Fliesspapier oder dergleichen vorsichtig zu entfernen ist. Wo die aufgeschliffenen Flächen zusammenstossen, bleibt ebenfalls gewöhnlich Wasser hängen, welches man zu entfernen hat.

Nach dem völligen Abtrocknen lässt man den verschliessenden Finger schnell von der Capillare los. In vielen Fällen ist das Fläschchen durch das Abtrocknen auf eine höhere Temperatur gebracht worden, und es fliesst etwas Wasser aus der Spitze auf die ebene Fläche des Deckels. Man hat dieses Wasser natürlich mitzuwägen.

Die gewöhnlichen Reductionen bei Wägungen will ich nicht aufzählen, dagegen erwähnen, dass das für die Volumenbestimmung des Körpers gefundene Wassergewicht von der Temperatur des letzten Wasserbades auf 4° reducirt werden muss.

Handelt es sich um sehr genaue physikalische Messungen, so können weitere Nebenumstände mitberücksichtigt werden. Ich erwähne nur die folgenden:

Die Temperaturen des Eintauchens und des Herausnehmens sind sehr wichtig, und sind genau herzustellen und abzulesen nöthig; man wird also dabei einen gut construirten Thermostaten in Anwendung bringen.

Das Verschliessen des Pyknometers mit den Fingern wird man durch eine passende Klemmvorrichtung mit Gummiflächen an den betreffenden Druckstellen ersetzen. Eine solche lässt sich leicht so construiren, dass auch das Oeffnen des Pyknometers ganz allmählich bewerkstelligt werden kann.

Als weitere Fehlerquellen sind noch zu berücksichtigen: die Absorption von Luft oder Vermehrung derselben beim Umfüllen im Trichter, ihre Aufnahme von Wasserdampf das Befechten des vorhervöllig trockenen Pyknometers und andere kleine Aenderungen. Am einfachsten werden diese Fehler alle eliminirt, wenn man jeden Versuch doppelt anordnet, in jeder Beziehung symmetrisch, und auf der einen Seite das Volumen des zu untersuchenden Körpers, auf der anderen aber das schon vorher nach einer völlig exacten Methode mit grösster

Genauigkeit festgestellte Volumen eines festen unlöslichen Körpers bestimmt. Die Differenz der beiden gefundenen Volumina des unlöslichen Körpers gibt die Luftvermehrung, resp. Verminderung durch die erwähnten Fehlerquellen, welche Veränderungen noch in Beziehung zum Volumen des löslichen Körpers zu bringen sind, wie leicht ersichtlich.

Vor dem Umfüllen der Luft muss die völlige Auflösung abgewartet werden.

Nach dem Umfüllen der Luft in das Pyknometer ist theilweise gewöhnliches Wasser im letzteren zurückgeblieben. Man verschliesst das Fläschchen, wie früher beschrieben, und öffnet es wieder in einem Gefässe mit destillirtem Wasser. Durch Schwenken desselben ist es leicht möglich, das Wasser fast vollständig durch destillirtes zu ersetzen, ohne Luft entweichen zu lassen. Ich habe diese Manipulation bei meinen Versuchen stets durchgeführt.

Erwähnen will ich noch den Fall, dass werthvolle Körper zu untersuchen sind, die man nicht in einer grossen Wassermenge verlieren will. Man stelle in diesem Falle ein dem Pyknometer ähnliches, ebenfalls cylindrisches Gefäss (dessen Capacität so gross ist, dass es eine concentrirte Lösung des Pyknometerinhaltes reichlich zu fassen vermag, und das man mit destillirtem Wasser gefüllt und unter solchem geschlossen, sowie von allen Luftbläschen befreit hat) mitten unter den Auffangtrichter, öffne den Deckel des Gefässes und entleere den Pyknometerinhalt in dasselbe, wobei der grösste Theil der Luft in den Trichter aufsteigen wird. Das Gefäss schliesst man wieder und lässt die Substanz in demselben sich völlig auflösen. Alle Luftbläschen steigen dann zum Deckel des Gefässes und bei nochmaligem kurzen Öffnen desselben in den Trichter empor. Allfällig zurückbleibende Bläschen lassen sich mit einem dünnen Drahte, ohne grosse Strömungen zu erregen, freimachen und zum Aufsteigen bringen.

Um mich von der Brauchbarkeit dieser Methode zu überzeugen, habe ich mehrere Versuchsreihen ausgeführt, welche ich alle hier veröffentlichen will, ohne die weniger günstigen Ergebnisse auszuschliessen. Nur die ersten sechs

Versuche, bei welchen ich die wesentlichsten Erfahrungen machen musste, und welche zur definitiven Construction der Apparate und zur Gestaltung der Methode dienen, übergehe ich, weil sie keinen weiteren Werth haben können. In erster Linie bestimmte ich das specifische Gewicht eines beliebigen festen unlöslichen Körpers nach der bekannten Methode der Wasserverdrängung im Pycnometer und erhielt dabei folgende Werthe:

Versuch Nr. 7	spec. Gewicht des unlöslichen Körpers	$s = 1,5939$
" " 8	" " " "	$s = 1,5945$
" " 9	" " " "	$s = 1,5936$
Mittelwerth:		$s = 1,5940.$

Die Pycnometercapacität — Mittelwerth aus diesen drei Versuchen 12,3662 — ist für alle folgenden Versuche mitbenutzt worden.

Nach der neuen Methode machte ich mit demselben festen unlöslichen Körper folgende Beobachtungen, die Wägungen bereits reducirt und corrigirt:

Gew. des festen Körpers	Gew. des eingedr. Wassers	Capacität d. Pycnometers	Luftvolumen	Temp.-Differenz $t_2 - t_1$	Baromet.-Differenz $b_2 - b_1$	corr. Luftvolumen	corr. Körpervolumen	spec. Gewicht
14,2243	8,8628	12,3662	3,5036	+3,5°	-0,065	3,4588	8,9074	1,5969
14,2228	8,8717	12,3662	3,4945	+4,15	+0,005	3,4421	8,9241	1,5938
14,2236	8,8715	12,3662	3,4947	+4,02	-0,085	3,4434	8,9228	1,5941

Mittelwerth: $s = 1,5949.$

Als zweites Beispiel vergleiche ich die nach zwei Methoden erhaltenen Werthe des specifischen Gewichtes von gewöhnlichem, im Handel vorkommendem, krystallinischem Kochsalz. Zuerst operirte ich nach der oben erwähnten bekannten Methode in drei Versuchen, indem ich Petroleum als verdrängende Flüssigkeit anwandte, in welchem sich Kochsalz nicht löst. Ich erhielt folgende Resultate:

Versuch Nr. 13	specifisches Gewicht des Salzes	$s = 2,1874$
" " 14	" " " "	$s = 2,1888$
" " 15	" " " "	$(s = 2,2069)$
Mittelwerth:		$s = 2,1881. 1)$

1) Versuch 15 war fehlerhaft, wie ich später aus zwei nachträglichen Versuchen gefunden habe, indem mir unbeachteter Weise mit dem schon

Die Beobachtungen und Berechnungen für dasselbe krystallinische Salz waren nach der neuen Methode die folgenden:

Versuch Nr.	Gew. des festen Körpers	Gew. des eingedr. Wassers	Capacität d. Pyknometers	Luftvolumen	Temp.-Differenz $t_2 - t_1$	Baromet.-Differenz $b_2 - b_1$	corr. Luftvolumen	corr. Körpervolumen	spec. Gewicht
16.	12,1348	5,4324	12,3662	6,9338	+4,05 ⁰	-0,25	6,8300	5,5362	2,151
17.	12,3039	5,5492	12,3662	6,8170	+2,56	-0,005	6,7537	5,6125	2,150
18.	12,5362	5,6677	12,3662	6,6985	+3,16	-0,075	6,6212	5,7450	2,150

Mittelwerth: $s = 2,1887$.

Um mich zu überzeugen, ob auch bei einem löslichen Körper die einzelnen Resultate untereinander gut übereinstimmen, und um gleichzeitig zu erkennen, welcher Betrag der Abweichungen ungefähr dem Umstande zuzuschreiben sei, dass das verwendete Kochsalz zweifellos verunreinigt war, führte ich noch sieben weitere Versuche nach der neuen Methode aus mit Candiszucker, der mir als gutes homogenes Material empfohlen worden war. Die Ergebnisse waren:

Versuch Nr.	Gewicht des Zuckers	Gew. des eingedr. Wassers	Capacität d. Pyknometers	Luftvolumen	Temp.-differenz $t_2 - t_1$	Baromet.-differenz $b_2 - b_1$	corr. Luftvolumen	corr. Körpervolumen	spec. Gewicht
19.	11,4252	7,1272	12,3662	5,2390	+2,19 ⁰	-0,36	5,1950	7,1712	1,598
20.	11,4416	7,1333	12,3662	5,2329	+2,55	-0,16	5,1836	7,1826	1,598
21.	11,4345	7,1439	12,3662	5,2223	+2,10	+0,25	5,1840	7,1822	1,598
22.	11,4362	7,1323	12,3662	5,2339	+2,50	+0,22	5,1868	7,1794	1,598
23.	11,4308	7,1355	12,3662	5,2307	+2,55	+0,44	5,1855	7,1807	1,597
24.	12,0695	7,5330	12,3662	4,8332	+2,34	+0,035	4,7924	7,5738	1,598
25.	11,8678	7,4003	12,3662	4,9659	+2,82	+0,08	4,9155	7,4307	1,598

Mittelwerth: $s = 1,5928$.

Maximalabweichung vom Mittelwerthe: ca. 0,56 pro Mille.

Damit schloss ich die Versuche nach der neuen Methode ab und füge nur noch einiges über die Beobachtungen selbst

vorher zweimal verwendeten Petroleum Salz, welches hineingerathen war in das Pyknometer floss. Diese zwei nachträglichen Versuche waren übrigens mit einem anderen Material ausgeführt, der erste unabsichtlich mit demselben Versehen, der zweite sicher gut. Die Differenz der Resultate betrug ca. 2 Proc. des Werthes, sodass damit die Fehlerhaftigkeit von Versuch 15 genügend erklärt ist. Ich glaubte dementsprechend nur die Versuche 13 und 14 zur Bestimmung des arithmetischen Mittels zulassen zu dürfen.

und ihren grösseren oder geringeren Werth hinzu. Bei den Vergleichen der Ergebnisse beider Methoden für den festen, unlöslichen Körper hat jedenfalls die ältere bewährte Methode den genaueren Mittelwerth ergeben. Das auch zu letzterer verwendete Pyknometer war mein oben beschriebenes (Fig. 12), für welches das Füllen mit Wasser, das Abtrocknen etc. etwas schwierig ist, daher die auch nach der alten Methode nicht ganz genau übereinstimmenden Zahlen. Die Versuche nach der neuen Methode werden zusehends zuverlässiger, je mehr Erfahrungen ich mir bei denselben aneignete. — Die Wägungen von Salz mit Petroleum habe ich möglichst gewissenhaft ausgeführt und mir z. B. zum Entfernen aller Luftbläschen von den Salzkörnchen jedesmal viel Zeit genommen, dennoch konnte es nur gelingen, die sichtbaren, nie aber alle Luftbläschen zu entfernen, sodass diese alte Methode ein etwas zu geringes specifisches Gewicht geben wird. Die Uebereinstimmung der Mittelwerthe nach beiden Methoden ist bei Salz eine sehr gute, doch spielt der Zufall einigermassen günstig mit. Die ersten beiden Werthe 2,1919 und 2,1922 müssen der Wirklichkeit weit näher kommen, als der dritte, weil ich absichtlich, um die Differenzen kennen zu lernen, beim dritten Versuche sofort nach dem Ausgiessen von Salz und Luft unter dem Trichter das Salz hervorzog, die nachträglich aufsteigenden Luftbläschen nicht sammelte und also ein entschieden zu geringes specifisches Gewicht bekam. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass die neue Methode, welche das Auflösen der Körper benutzt, wegen der anhaftenden Luft genauere Resultate zu geben im Stande ist, als die alte Methode der Flüssigkeitsverdrängung. — In Betreff des Candiszuckers habe ich zu bemerken, dass in den Tabellen von Landolt und Börnstein die zwei Angaben 1,593 und 1,595 enthalten sind, während ich 1,5928 fand. Ich glaube wirklich, einen etwas zu kleinen Werth erhalten zu haben, weil es mir überhaupt bei allen diesen Versuchen durchaus nicht darum zu thun war, unbekannte specifische Gewichte zu bestimmen, sondern nur allein darum, die Brauchbarkeit der neuen Methode zu untersuchen. So nahm ich den ersten besten käuflichen Candiszucker, ohne denselben extra zu

trocknen, sodass also sein specifisches Gewicht unbedingt etwas zu klein ausfallen musste.

Die gute Uebereinstimmung der letzten sieben Resultate zeigt jedenfalls in genügender Weise, dass man bei Beobachtung der für ganz genaue Messungen angedeuteten Vorsichtsmaassregeln die Genauigkeit meiner Bestimmungen noch bei weitem übertreffen kann.

Werden nur Resultate von mässiger Genauigkeit verlangt, so kann man das Verfahren auf die denkbar einfachste Form bringen. Man beobachte bei möglichst constantem Barometerdruck — dessen Variation vom ersten bis zum zweiten Verschliessen des Fläschchens nicht mehr als höchstens $\frac{1}{2}$ mm betrage — in einem geschützten Zimmer von sehr constanter Temperatur, lasse das Pyknometer in der Zimmerluft die constante Temperatur vor dem Eintauchen annehmen und beobachte die Vorsicht, dass das letzte Wasserbad, aus welchem das Gläschen herausgenommen wird, ebenfalls völlig die Temperatur des Zimmers besitze. Es können dann die Correctionen fallen gelassen werden, und man wird ohne dieselben nur Fehler von höchstens einigen pro Mille begehen. In diesem Falle ist einfach:

$$\frac{\text{Gewicht des Körpers}}{\text{Gewicht des eingedrungenen Wassers}} = \text{specifisches Gewicht.}$$

Die Methode mag vielleicht umständlich erscheinen, wenn man aus meiner Darstellung und aus allen zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln einen Schluss ziehen will. Ich habe jedoch für meine ersten Versuche jedesmal drei, später für jeden Versuch nur zwei Stunden nöthig gehabt, sodass daraus ersichtlich ist, wie leicht man sich dabei einarbeitet. Nur darum habe ich die Methode so genau beschrieben und die Vorsichtsmaassregeln so ausführlich angegeben, damit solche, welche der wissenschaftlichen Chemie einige Zeit widmen wollen, sich leichter entschliessen möchten, ungenügend bestimmte specifische Gewichte, deren es noch eine grosse Zahl gibt, genauer zu ermitteln.

Berlin, phys. Inst., den 11. Juli 1886.

V. Ueber Mac Cullagh's Theorie der Totalreflexion
für isotrope und anisotrope Medien;
von Paul Volkmann.

(Aus den Nachr. der k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1885, Nr. 10 u. 1886, Nr. 10, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verfasser.)

Mac Cullagh hat vor nunmehr 40 Jahren in einer Reihe kurzer Notizen¹⁾, ohne Beweise und Ableitungen mitzutheilen, eine Theorie der Totalreflexion gegeben, welche vielleicht wegen ihrer überaus gedrängten und daher oft schwer zu verstehenden Darstellung bisher völlig unbeachtet geblieben zu sein scheint. Ich verdanke es meinem hochverehrten Freunde, Hrn. Th. Liebisch, auf dieselbe aufmerksam gemacht zu sein. Die meisten Autoren haben sich vielmehr einer wenige Jahre vorher von F. E. Neumann²⁾ für isotrope Medien gegebenen theoretischen Darstellung der Totalreflexion angeschlossen. Uebrigens soll gezeigt werden, dass beide Theorien wesentlich identisch sind.

Neumann führt unter Beibehaltung des gewöhnlichen Brechungsgesetzes im Anschluss³⁾ an eine Darstellung Cauchy's in dem Ausdruck für die Phase der bei der totalen Reflexion angenommenen gebrochenen Welle einen imaginären Brechungswinkel ein. Dadurch wird dem Vorgang der totalen Reflexion theilweise die geometrische Deutung entzogen, welcher derselbe z. B. nach der Theorie von Mac Cullagh fähig ist. Eine Erweiterung der Neumann'schen Theorie auf anisotrope Medien ist bisher nur von Kirchhoff⁴⁾ angedeutet worden.

1) Mac Cullagh, Proc. of the Roy. Irish Acad. 2. May 24. Nov. 30. 1841. 3. Jan. 13. 1845. cf. auch Collected Works. 1880. p. 187. 218. 250.

2) F. E. Neumann, Pogg. Ann. 40. p. 497. 1837.

3) F. E. Neumann, Pogg. Ann. 40. p. 507. 1837.

4) Kirchhoff, Ges. Abh. p. 373. — In der grossen Arbeit Neumann's, Abh. d. Berl. Acad. 1835 sind p. 72 u. 73 nur Ausdrücke für die Amplituden des innerhalb eines optisch einaxigen Krystalls an der Grenze eines isotropen Mediums total reflectirten Lichtes nach Analogie der Fresnel'schen Deutung des Imaginären aufgestellt, von der gebrochenen Welle ist jedoch nicht die Rede.

Mac Cullagh, wie in allen seinen Arbeiten von dem Streben beseelt, jedem analytisch errungenen Fortschritt auch geometrisch zu folgen, setzt für die bei der Totalreflexion erregte eigenthümliche Lichtbewegung der gebrochenen Welle von vornherein einen Ausdruck an, der in allen seinen Theilen eine geometrische Deutung zulässt. Diese Theorie ist sogleich für den allgemeinen Fall zweiaxiger Medien entwickelt worden.

Ich habe im Folgenden nach den von Mac Cullagh gegebenen Andeutungen die Theorie ausgearbeitet und die von ihm aufgestellten Sätze bewiesen. Abgesehen von der Totalreflexion schien mir dies auch in Bezug auf Metallreflexion und Absorption lohnend, haben Speculationen darüber sich doch immer mehr oder weniger an den bei der Totalreflexion auftretenden Ausdruck für die gebrochene Welle angelehnt. Dass ich bei der Darstellung der Theorie auch auf einige Resultate kam, welche sich bei Mac Cullagh nicht finden, liegt jedenfalls mehr in der knappen Darstellung des Autors, welcher alles, was eine geometrische Deutung nicht zuließ, unterdrückte, als dass ihm dieselben entgangen sein sollten.

Nach Vorausschickung zweier mathematischer Hilfssätze wird im ersten Theil der Arbeit die bei der Totalreflexion auftretende Lichtbewegung der gebrochenen Welle ganz allgemein in isotropen und anisotropen Medien gegeben; im zweiten Theil wird dann das eigentliche Problem der totalen Reflexion behandelt.

Mathematische Hilfssätze über die analytische Darstellung einer Ellipse im Raum.

Bei Mac Cullagh¹⁾ findet sich aus den „Examination Papers of the year 1842“ unbewiesen folgender Satz, der sich für die folgende Darstellung als sehr fruchtbar erweist:

Es sei eine Ellipse im Raume gegeben, der Mittelpunkt derselben werde als Coordinatenanfangspunkt gewählt. Bezeichnen nun die Punkte x, y, z, x', y', z' die Enden irgend

1) Mac Cullagh, Coll. Works 1880. p. 251.

welchen Paares conjugirter Durchmesser, dann sind die complexen Grössen:

$$\frac{y + iy'}{x + ix'}, \quad \frac{z + iz'}{x + ix'}, \quad \text{wo } i = \pm \sqrt{-1}$$

constant für jedes System conjugirter Durchmesser.

Der Beweis dieses Satzes ist einfach¹⁾:

Denken wir uns die gegebene Ellipse dargestellt als Schnitt einer Ebene und eines Ellipsoids:

$$\begin{aligned} Ax + By + Cz &= 0, \\ x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 &= 1. \end{aligned}$$

Dann folgt, indem wir die Gleichungen:

$$\begin{aligned} x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 &= 1, \\ xx'/a^2 + yy'/b^2 + zz'/c^2 &= 0, \\ x'^2/a^2 + y'^2/b^2 + z'^2/c^2 &= 1, \end{aligned}$$

der Reihe nach mit 1, 2*i*, -1 multipliciren und addiren:

$$(x + ix')^2/a^2 + (y + iy')^2/b^2 + (z + iz')^2/c^2 = 0.$$

Ferner ist:

$$A(x + ix') + B(y + iy') + C(z + iz') = 0.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ist aber sofort ersichtlich, dass sich die Ausdrücke:

$$\frac{y + iy'}{x + ix'}, \quad \frac{z + iz'}{x + ix'}$$

als Wurzeln zweier quadratischer Gleichungen ergeben und in *A*, *B*, *C*, *a*, *b*, *c* werden ausdrücken lassen. Nun ist *i* ebensowohl + wie $-\sqrt{-1}$, insofern sind die obigen Ausdrücke nicht zweideutig, sondern vollkommen eindeutig durch die gegebene Ellipse bestimmt.

Es geht aus diesem Satz unmittelbar hervor, dass die Lage der Ebene einer Ellipse, sowie die Richtungen und das Verhältniss ihrer Axen vollständig durch zwei complexe Ausdrücke der gegebenen Art bestimmt sind.

Mac Cullagh hebt die merkwürdige Analogie dieses Satzes hervor zu dem Satz von der geraden Linie im Raum,

1) Aus einer brieflichen Mittheilung des Hrn. B. Minnigerode ersehe ich, dass derselbe wesentlich denselben Beweis schon vor längerer Zeit gefunden.

wonach die Richtung einer geraden Linie im Raum vollkommen durch zwei reelle Constanten bestimmt ist.

Wir gründen auf diesen Satz eine analytische Darstellungsform für eine Ellipse im Raum, die wir im Folgenden wiederholt anwenden wollen. Es bedeute symbolisch:

$$(x + ix') : (y + iy') : (z + iz')$$

eine Ellipse im Raum, deren Mittelpunkt im Koordinatenanfangspunkt liegt, und von der irgend ein Paar conjugirter Durchmesser durch die Endpunkte x, y, z, x', y', z' gegeben ist.

Wir führen auf diese Darstellungsform eine andere zurück: Es seien p, q irgend welche conjugirte Halbmesser einer Ellipse im Raum, welche mit der x, y, z -Axe die Winkel α, β, γ , resp. α', β', γ' einschliessen, dann lässt sich diese Ellipse ebenso darstellen durch:

$$(p \cos \alpha + iq \cos \alpha') : (p \cos \beta + iq \cos \beta') : (p \cos \gamma + iq \cos \gamma'),$$

wie durch ¹⁾:

$$x = p \cos \alpha \sin \varphi + q \cos \alpha' \cos \varphi,$$

$$y = p \cos \beta \sin \varphi + q \cos \beta' \cos \varphi,$$

$$z = p \cos \gamma \sin \varphi + q \cos \gamma' \cos \varphi.$$

Wir können durch Einsetzen von $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi/2$, im Fall die zweite Darstellung nur für ein bestimmtes Paar conjugirter Halbmesser Gültigkeit hätte, immer zur ersten Darstellung übergehen. Da aber die erste Darstellung von der Wahl des Paares conjugirter Halbmesser unabhängig ist, muss es auch die zweite sein, und damit ist zugleich bewiesen, dass eine Ellipse im Raum in der zweiten Form analytisch dargestellt werden kann.

I. Die bei der Totalreflexion auftretende Lichtbewegung der gebrochenen Welle.

Die allgemeinste Bewegung eines Aethertheilchens, die wir kennen, findet in einer Ellipse statt. Demgemäss setzt Mac Cullagh für ein Aethertheilchen, welches von der bei

1) Im Fall p, q die Halbaxen der Ellipse sind, ist diese Darstellung auch sonst wohl benutzt worden.

der totalen Reflexion entstehenden gebrochenen Welle in Bewegung gesetzt wird, an:

$$(1) \quad \begin{cases} \xi = \varepsilon(p \cos \alpha \sin \varphi + q \cos \alpha' \cos \varphi) \\ \eta = \varepsilon(p \cos \beta \sin \varphi + q \cos \beta' \cos \varphi) \\ \zeta = \varepsilon(p \cos \gamma \sin \varphi + q \cos \gamma' \cos \varphi). \end{cases}$$

Hierin bedeuten wieder εp , εq irgend welche conjugirte Halbmesser der Ellipse, α , β , γ , α' , β' , γ' ihre Richtungswinkel gegen die x , y , z -Axe. Der Coordinatenanfangspunkt von ξ , η , ζ (parallel zu x , y , z) befindet sich im Mittelpunkt der Ellipse, ferner sei gesetzt:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(lx + my + nz - st),$$

$$\varepsilon = e^{-\frac{2\pi}{\lambda}r(fx + gy + hz)}.$$

Die Lage der gebrochenen Wellenebene ist also gegeben durch $lx + my + nz = 0$, ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch s , ihre Wellenlänge durch λ . Der durch ε bezeichnete Exponentialfactor tritt hinzu, da erfahrungsgemäss bei der totalen Reflexion schon in geringer Tiefe die gebrochene Lichtbewegung völlig erloschen ist; es bedeutet darin r eine in jedem Fall näher zu bestimmende Grösse, wie später durchgeführt werden wird. Ohne der Entwicklung der Materie vorzugreifen, bezeichnen wir schon hier die Ebene:

$$fx + gy + hz = 0$$

als Grenzebene des Mediums, sowie die durch die Richtungen l , m , n , f , g , h gelegte Ebene als Einfallsebene. Die bei dem eigentlichen Problem der totalen Reflexion später einzuführenden Grenzbedingungen werden diese Bezeichnungen rechtefertigen.

Der Ansatz für die Schwingungsellipse des Aethertheilchens ist darum von Mac Cullagh so glücklich gewählt, weil er ganz analog gebildet ist der gewöhnlichen Bewegung eines Aethertheilchens im linear-polarisirten Licht:

$$\begin{aligned} \xi &= p \cos \alpha \sin \varphi \\ \eta &= p \cos \beta \sin \varphi \\ \zeta &= p \cos \gamma \sin \varphi \end{aligned} \quad \varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(lx + my + nz - st).$$

Wir werden dadurch mit Leichtigkeit in den Stand gesetzt, bei jedem Schritt zu erkennen, welche Ausdrücke und Sätze bei der durch totale Reflexion veranlassten Lichtbewegung der gewöhnlichen Lichtbewegung in isotropen und anisotropen Medien entsprechen.

Einführung der Incompressibilitätsbedingung des Aethers.

Die Bedingung der Incompressibilität des Aethers lautet bekanntlich:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0.$$

Angewandt auf die Mac Cullagh'schen Ausdrücke für ξ , η , ζ , zerfällt dieselbe in die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} p(l \cos \alpha + m \cos \beta + n \cos \gamma) - r q (f \cos \alpha' + g \cos \beta' + h \cos \gamma') &= 0 \\ q(l \cos \alpha' + m \cos \beta' + n \cos \gamma') + r p (f \cos \alpha + g \cos \beta + h \cos \gamma) &= 0. \end{aligned}$$

Wir geben diesen Gleichungen eine für die Folge vielfach benutzte Form, nämlich:

$$(2) \quad \begin{cases} (p \cos \alpha + i q \cos \alpha')(l + i r f) + (p \cos \beta + i q \cos \beta')(m + i r g) \\ \quad + (p \cos \gamma + i q \cos \gamma')(n + i r h) = 0. \end{cases}$$

Es handelt sich nun darum, diese Bedingungsgleichungen für die Incompressibilität geometrisch zu deuten; zunächst ist ersichtlich, dass hier nicht mehr, wie bei der gewöhnlichen Lichtbewegung:

$$\begin{aligned} l \cos \alpha + m \cos \beta + n \cos \gamma &= 0 \\ l \cos \alpha' + m \cos \beta' + n \cos \gamma' &= 0. \end{aligned}$$

Die hier in Frage kommende Wellenbewegung findet also nicht mehr in der Wellenebene:

$$l x + m y + n z = 0$$

statt, sie ist nicht mehr transversal, sie wird es erst im Grenzfall der totalen Reflexion, denn dann ist $r = 0$, und dann gelten jene Gleichungen, welche die Transversalität der Lichtbewegung ausdrücken.

Wählen wir jetzt vorübergehend das x, y, z -System derart, dass x, y die Grenzebene, x, z die Einfallsebene wird, und bezeichnen den Winkel der Wellennormale mit dem Einfallslot — also den Brechungswinkel mit ω , dann wird:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (x \sin \omega + z \cos \omega - st), \quad \varepsilon = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} rz},$$

und die Bedingung der Incompressibilität liefert:

$$p \cos \alpha \sin \omega + p \cos \gamma \cos \omega - rq \cos \gamma' = 0,$$

$$q \cos \alpha' \sin \omega + q \cos \gamma' \cos \omega + rp \cos \gamma = 0$$

oder: $(p \cos \alpha + iq \cos \alpha') : (p \cos \gamma + iq \cos \gamma')$
 $= (\cos \omega + ir) : (-\sin \omega).$

In dieser Gleichung ist als unmittelbare Folge der Incompressibilitätsbedingung der Satz¹⁾ ausgesprochen:

Die Projection der Schwingungsellipse auf die Einfallsebene hat zu conjugirten Durchmesserlinien, welche parallel zur Grenzebene des Mediums und zur Wellenebene sind, ihre Längen verhalten sich wie $r:1$.

Auf das ursprüngliche allgemeine Coordinatensystem x, y, z zurückgehend, haben wir in der Gl. (2) den analytischen Ausdruck dieses Satzes, welchem wir behufs späterer Anwendung die Form geben können:

Alle ebenen Ellipsen:

$$(p \cos \alpha + iq \cos \alpha') : (p \cos \beta + iq \cos \beta') : (p \cos \gamma + iq \cos \gamma'),$$

welche auf dem vorhin beschriebenen Projectionscyliner liegen, müssen der Bedingung genügen:

$$(p \cos \alpha + iq \cos \alpha')(l + irf) + (p \cos \beta + iq \cos \beta')(m + irg) + (p \cos \gamma + iq \cos \gamma')(n + irh) = 0.$$

Wir haben bis jetzt nur mit Licht zu thun gehabt, bei dem die Aethertheilchen in Ellipsen schwingen, und die Incompressibilitätsbedingung hat uns gelehrt, auf welchem Cylinder die Schwingungsellipsen stets liegen müssen. Es entsteht nun die Frage, ob für die hier in Betracht kommende Bewegung auch linear polarisirte Lichtbewegung möglich ist. Der Satz vom Projectionscyliner weist darauf hin, dass eine solche nur senkrecht zur Einfallsebene stattfinden kann, denn nur in diesem Falle liefert der Schnitt einer Ebene mit dem Projectionscyliner keine Ellipsen, sondern gerade Linien.

1) Mac Cullagh, Coll. Works, p. 192.

Wir können auch analytisch diese Folgerung verificiren. setzen wir die Ausdrücke für linear polarisirtes Licht:

$$\xi = \varepsilon p \cos \alpha \sin \varphi, \quad \eta = \varepsilon p \cos \beta \sin \varphi, \quad \zeta = \varepsilon p \cos \gamma \sin \varphi.$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (lx + my + nz - st), \quad \varepsilon = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} r (fx + gy + hz)}$$

in die Incompressibilitätsbedingung:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0$$

ein, so muss: $l \cos \alpha + m \cos \beta + n \cos \gamma = 0$,

$$f \cos \alpha + g \cos \beta + h \cos \gamma = 0,$$

das heisst: Bei der totalen Reflexion ist für die gebrochene Welle linear polarisirtes Licht nur senkrecht zur Einfallsebene möglich.

Einführung der Differentialgleichungen für die Aetherbewegung.

Die Gleichungen (1) müssen nun den allgemeinen Differentialgleichungen genügen, welche für die Bewegung eines Aethertheilchens in einem optisch zweiaxigen Krystall aufgestellt sind. Wir beziehen jetzt das x, y, z -System auf die Hauptaxen des anisotropen Mediums. Bisher war die Wahl des x, y, z -Systems ganz gleichgültig. Es seien a, b, c die drei Hauptlichtgeschwindigkeiten des Krystalles, so gelten bekanntlich die Gleichungen:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) - b^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right), \\ \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) - c^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = b^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right) - a^2 \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right). \end{array} \right.$$

Setzen wir den Ausdruck für ξ aus den Gleichungen (1) in die erste der Gleichungen (3), so erhalten wir:

$$\begin{aligned} -s^2 \cos \alpha &= -c^2 (m^2 \cos \alpha - ml \cos \beta) + b^2 (nl \cos \gamma - n^2 \cos \alpha) \\ &\quad + c^2 r^2 (g^2 \cos \alpha - gf \cos \beta) - b^2 r^2 (hf \cos \gamma - h^2 \cos \alpha) \\ &\quad + r q / p [c^2 \{2gm \cos \alpha' - (fm + gl) \cos \beta'\}] \\ &\quad - b^2 \{(hl + fn) \cos \gamma' - 2hn \cos \alpha'\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -s^2 \cos \alpha' &= -c^2(m^2 \cos \alpha' - ml \cos \beta') + b^2(nl \cos \gamma' - n^2 \cos \alpha') \\
 &\quad + c^2 r^2(g^2 \cos \alpha' - gf \cos \beta') - b^2 r^2(hf \cos \gamma' - h^2 \cos \alpha') \\
 &\quad - r q/p [c^2\{2gm \cos \alpha - (fm + gl) \cos \beta\} \\
 &\quad - b^2\{(hl + fn) \cos \gamma - 2hn \cos \alpha\}].
 \end{aligned}$$

Die Ausdrücke, welche sich ergeben, indem die Werthe für η und ζ aus (1) in die zweite, resp. dritte Gleichung von (3) gesetzt werden, folgen unmittelbar durch cyclische Vertauschung, wir schreiben sie daher nicht weiter hin.

Schreiben wir jetzt zur Abkürzung:

$$(4) \quad \begin{cases} A = p \cos \alpha + iq \cos \alpha', & \lambda = l + irf, \\ B = p \cos \beta + iq \cos \beta', & \mu = m + irg, \\ \Gamma = p \cos \gamma + iq \cos \gamma', & \nu = n + irh, \end{cases}$$

so folgt aus den für $s^2 \cos \alpha$ und $s^2 \cos \alpha'$ hingeschriebenen Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 s^2 A &= c^2[(Am^2 - Bml) + ir(2Agm - B(fm + gl)) - r^2(Ag^2 - Bgf)] \\
 &\quad - b^2[(\Gamma nl - An^2) + ir(\Gamma(hl + fn) - 2Ahn) - r^2(\Gamma hf - Ah^2)] \\
 &= c^2 \mu (A\mu - B\lambda) - b^2 \nu (\Gamma\lambda - A\nu).
 \end{aligned}$$

Durch cyclische Vertauschungen erhalten wir hieraus entsprechende Gleichungen für $s^2 B$ und $s^2 \Gamma$, und haben damit die Gleichungen gewonnen:

$$(5) \quad \begin{cases} s^2 A = c^2 \mu (A\mu - B\lambda) - b^2 \nu (\Gamma\lambda - A\nu), \\ s^2 B = a^2 \nu (B\nu - \Gamma\mu) - c^2 \lambda (A\mu - B\lambda), \\ s^2 \Gamma = b^2 \lambda (\Gamma\lambda - A\nu) - a^2 \mu (B\nu - \Gamma\mu). \end{cases}$$

Wir bemerken, dass durch das Factorensystem λ, μ, ν aus diesen Gleichungen die Incompressibilitätsbedingung (2) erhalten wird, welche sich jetzt schreibt:

$$A\lambda + B\mu + \Gamma\nu = 0.$$

Ordnen wir die Gl. (5) nach A, B, Γ :

$$\begin{aligned}
 A(s^2 - c^2 \mu^2 - b^2 \nu^2) + Bc^2 \lambda \mu &\quad + \Gamma b^2 \lambda \nu &= 0, \\
 Ac^2 \mu \lambda &\quad + B(s^2 - a^2 \nu^2 - c^2 \lambda^2) + \Gamma a^2 \mu \nu &= 0, \\
 Ab^2 \nu \lambda &\quad + Ba^2 \nu \mu &\quad + \Gamma(s^2 - b^2 \lambda^2 - a^2 \mu^2) = 0,
 \end{aligned}$$

und eliminiren hieraus oder in Verbindung mit:

$$A\lambda + B\mu + \Gamma\nu = 0,$$

A, B, Γ , dann erhalten wir eine bemerkenswerthe Relation, welche ihr völliges Analogon in der gewöhnlichen Lichtbewegung hat.

Wir finden:

$$\begin{vmatrix} \lambda & \mu & \nu \\ s^2 - c^2 \mu^2 - b^2 \nu^2 & c^2 \lambda \mu & b^2 \lambda \nu \\ c^2 \mu \lambda & s^2 - a^2 \nu^2 - c^2 \lambda^2 & a^2 \mu \nu \end{vmatrix} = 0$$

oder umgeformt:

$$(s^2 - c^2 \mu^2 - b^2 (\nu^2 + \lambda^2)) (s^2 - a^2 (\mu^2 + \nu^2) - c^2 \lambda^2) - (c^2 - a^2) (c^2 - b^2) \mu^2 \lambda^2 = 0$$

und endlich:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} s^4 - s^2 [\lambda^2 (b^2 + c^2) + \mu^2 (c^2 + a^2) + \nu^2 (a^2 + b^2)] \\ + (\lambda^2 b^2 c^2 + \mu^2 c^2 a^2 + \nu^2 a^2 b^2) (\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) = 0. \end{array} \right.$$

Diese Gleichung ist ganz analog der Gleichung in der Theorie der gewöhnlichen Lichtbewegung, welche bei gegebener Wellennormale die Geschwindigkeiten liefert, mit denen sich die zugehörnde ordinäre und extraordinäre Welle in optisch zweiachsigem Medien bewegen, wir haben nur in den Ausdrücken für λ, μ, ν in (4) $r = 0$ zu setzen, wodurch dieselben in l, m, n übergehen, und zu berücksichtigen, dass $l^2 + m^2 + n^2 = 1$ ist.

Indem wir die Gl. (6) in ihren reellen und imaginären Bestandtheil zerfallen, erhalten wir die Gleichungen:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = s^4 - s^2 [(l^2 - r^2 f^2)(b^2 + c^2) + (m^2 - r^2 g^2)(c^2 + a^2) \\ + (n^2 - r^2 h^2)(a^2 + b^2)] + (1 - r^2) [(l^2 - r^2 f^2)b^2 c^2 + (m^2 - r^2 g^2)c^2 a^2 \\ + (n^2 - r^2 h^2)a^2 b^2] - 4r^2 [lf b^2 c^2 + mg c^2 a^2 + nh a^2 b^2], \end{array} \right.$$

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = -s^2 [lf(b^2 + c^2) + mg(c^2 + a^2) + nh(a^2 + b^2)] \\ + (1 - r^2) [lf b^2 c^2 + mg c^2 a^2 + nh a^2 b^2] + [(l^2 - r^2 f^2)b^2 c^2 \\ + (m^2 - r^2 g^2)c^2 a^2 + (n^2 - r^2 h^2)a^2 b^2] (lf + mg + nh). \end{array} \right.$$

Es soll auf diese Gleichungen hier nicht näher eingegangen werden. Es sind in denselben die Beziehungen zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtwelle s , der in dem Exponentialfactor vorkommenden Grösse r und dem Brechungswinkel ω enthalten. Es sei aber hervorgehoben, dass abweichend von der Fresnel'schen Lichttheorie die

Geschwindigkeit s hier nicht ohne weiteres durch die Wellennormale gegeben ist, dazu ist erst noch die Kenntniss des Einfallswinkels, unter dem die totale Reflexion stattfindet, nothwendig, wie aus dem Späteren hervorgehen wird.

Die Grösse r wird 0 im Grenzfall der totalen Reflexion. Wir erhalten dann für (7) die bekannte Gleichung der Fresnel'schen Theorie:

$$0 = s^4 - s^2 [l^2 (b^2 + c^2) + m^2 (c^2 + a^2) + n^2 (a^2 + b^2)] \\ + l^2 b^2 c^2 + m^2 c^2 a^2 + n^2 a^2 b^2$$

und für (8):

$$0 = -s^2 (lf(b^2 + c^2) + mg(c^2 + a^2) + nh(a^2 + b^2)) \\ + lf b^2 c^2 + mg c^2 a^2 + nh a^2 b^2 \\ + (l^2 b^2 c^2 + m^2 c^2 a^2 + n^2 a^2 b^2) (lf + mg + nh) = 0.$$

An diese Formeln wird man anzuknüpfen haben, wenn man, ausgehend von der Theorie der totalen Reflexion, die Grenzwinkel für dieselben bestimmen will.¹⁾

Im Falle optisch einaxiger Krystalle (es sei $b = c$) wird die Gl. (6):

$$(6_a) \quad [s^2 - (a^2(\mu^2 + \nu^2) + c^2\lambda^2)] [s^2 - c^2(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2)] = 0.$$

Der erste Factor hat sein Analogon zu der extraordinären, der zweite zu der ordinären Welle der gewöhnlichen Lichtbewegung.

Behandeln wir zuerst die extraordinäre Welle, also den Factor:

$$s^2 - [a^2(\mu^2 + \nu^2) + c^2\lambda^2] = 0,$$

so zerlegt sich derselbe durch Zerfällen in den reellen und imaginären Bestandtheil in:

$$(7_a) \quad s^2 = a^2(m^2 + n^2) + c^2l^2 - r^2 [a^2(g^2 + h^2) + c^2f^2],$$

$$(8_a) \quad 0 = a^2(mg + nh) + c^2lf.$$

Die letzte Gleichung bestimmt den Brechungswinkel der totalen Reflexion für die extraordinäre Welle. Danach bilden das Einfallslot und die extraordinäre Wellennormale con-

1) Ausgehend von der Theorie der partiellen Reflexion ist dies von Hrn. Th. Liebisch geschehen. Neues Jahrb. f. Mineral. 1. p. 245. 1885 u. 2. p. 181. 1885.

jugirte Durchmesser der Ellipse, in welcher die Indexfläche¹⁾ durch die Einfallsebene geschnitten wird. Es geht daraus hervor, dass bei totaler Reflexion an einaxigen Medien der Brechungswinkel derselbe bleibt für beliebige Einfallswinkel innerhalb derselben Einfallsebene; der Brechungswinkel ist also auch derselbe, wie er durch den Grenzfall der totalen Reflexion gegeben ist.

In Verbindung von (8_a) mit $lf + mg + nh = \cos \omega$ finden wir leicht die bekannten Formeln²⁾:

$$\cos \omega = \frac{a^2 - c^2}{a^2} lf \quad \text{tg } \omega = \frac{a^2 + (c^2 - a^2) f^2}{(c^2 - a^2) f \sqrt{1 - f^2} \cos \delta},$$

wo δ das Azimut der Einfallsebene gegen den Hauptschnitt bedeutet.

Behandeln wir jetzt die ordinäre Welle bei optisch einaxigen Medien, also:

$$(6_b) \quad s^2 = c^2(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2),$$

so erkennen wir, dass dieser Fall sich mit den in isotropen Medien stattfindenden Wellen deckt. Durch Zerfällen in den reellen und imaginären Bestandtheil erhalten wir:

$$(7_b) \quad s^2 = c^2(1 - r^2),$$

$$(8_b) \quad lf + mg + nh = 0.$$

Die gebrochene Wellennormale fällt danach in allen Fällen der totalen Reflexion in die Grenzebene.

Wir kehren jetzt zu den Gleichungen (5) zurück und eliminiren aus denselben die Grösse s^2 .³⁾ Wir erhalten z. B. aus den beiden ersten Gleichungen:

$$a^2 \nu (A B \nu - A \Gamma \mu) + b^2 \nu (B \Gamma \lambda - A B \nu) - c^2 (A^2 \lambda \mu - A B \lambda^2 + A B \mu^2 - B^2 \lambda \mu) = 0.$$

1) Mac Cullagh, Coll. Works, p. 192. Die Indexfläche ist gegeben durch:

$$\frac{x^2}{a^2 - \frac{1}{r^2}} + \frac{y^2}{b^2 - \frac{1}{r^2}} + \frac{z^2}{c^2 - \frac{1}{r^2}} = 0, \quad \text{wo } r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

2) Th. Liebisch, Neues Jahrb. f. Mineral. 2. p. 205. 1885.

3) In Bezug auf das Folgende cf. Mac Cullagh, Coll. Works. p. 250. 251.

Der Coëfficient von $-c^2$ wird:

$$\begin{aligned} A\mu(A\lambda + B\mu) - B\lambda(A\lambda + B\mu) &= (A\lambda + B\mu)(A\mu - B\lambda) \\ &= -\Gamma\nu(A\mu - B\lambda) \end{aligned}$$

nach der Incompressibilitätsbedingung. Wir erhalten so mit Hinweglassung des Factors ν :

$$(9) \quad a^2 A(B\nu - \Gamma\mu) + b^2 B(\Gamma\lambda - A\nu) + c^2 \Gamma(A\mu - B\lambda) = 0.$$

Dieselbe Gleichung hätten wir durch Combination irgend zweier der Gleichungen (5) erhalten.

Die Gleichung (9) in Verbindung mit der Incompressibilitätsbedingung (2):

$$A\lambda + B\mu + \Gamma\nu = 0$$

liefert die analytischen Ausdrücke für die Lage und Form der Schwingungsellipse der beiden gebrochenen Wellen, dementsprechend hängen dieselben von einer quadratischen Gleichung ab. Es folgen:

$$(10) \quad \begin{cases} A[\mu^2(c^2 - a^2) - F] = \Gamma\lambda\nu(b^2 - c^2) \\ B[\nu^2(a^2 - b^2) - F] = A\mu\lambda(c^2 - a^2) \\ \Gamma[\lambda^2(b^2 - c^2) - F] = B\nu\mu(a^2 - b^2). \end{cases}$$

Hierin ist F die Wurzel der quadratischen Gleichung:

$$\begin{aligned} F^2 - F[\lambda^2(b^2 - c^2) + \mu^2(c^2 - a^2) + \nu^2(a^2 - b^2)] \\ + \mu^2\nu^2(c^2 - a^2)(a^2 - b^2) + \nu^2\lambda^2(a^2 - b^2)(b^2 - c^2) + \lambda^2\mu^2(b^2 - c^2)(c^2 - a^2) = 0, \end{aligned}$$

also:

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} [\lambda^2(b^2 - c^2) + \mu^2(c^2 - a^2) + \nu^2(a^2 - b^2)] \\ &\pm \frac{1}{2} \sqrt{\lambda^4(b^2 - c^2)^2 + \mu^4(c^2 - a^2)^2 + \nu^4(a^2 - b^2)^2 \\ &\quad - 2\mu^2\nu^2(c^2 - a^2)(a^2 - b^2) - 2\nu^2\lambda^2(a^2 - b^2)(b^2 - c^2) - 2\lambda^2\mu^2(b^2 - c^2)(c^2 - a^2)}. \end{aligned}$$

Bezeichnen wir zur Unterscheidung auch bei optisch zweiaxigen Medien die beiden gebrochenen Wellen als ordinäre und extraordinäre, obwohl diese Bezeichnung ja nur bei optisch einaxigen Medien Bedeutung hat, so würde bei der gewöhnlichen Lichtbewegung in dem entsprechenden Ausdruck für F das eine Zeichen der ordinären, das andere der extraordinären Welle entsprechen. Wir übertragen diese Bezeichnung auch auf die vorliegende Lichtbewegung.

Am übersichtlichsten gestattet die Gleichung (9), zu der gewöhnlichen Lichtbewegung zurückzukehren, wir haben nur

in den Grössen $A, B, \Gamma, q = 0, r = 0$ zu setzen. Die Gleichung (9) wird dann:

$$a^2 \cos \alpha (n \cos \beta - m \cos \gamma) + b^2 \cos \beta (l \cos \gamma - n \cos \alpha) + c^2 \cos \gamma (m \cos \alpha - l \cos \beta) = 0.$$

Diese Gleichung enthält in sich die Fresnel'sche Regel, nach der bei gegebener Wellennormale das Licht linear polarisirt sein kann — eine Regel, welche ebenso auf das Constructionsellipsoid:

$$x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$$

wie auf das Indexellipsoid (Elasticitätse ellipsoid):

$$a^2 x^2 + b^2 y^2 + c^2 z^2 = 1$$

begründet werden kann.

Es handelt sich nun darum, in unserem Falle eine entsprechende geometrische Deutung der Gleichung (9) zu suchen, die hier auf eine Construction der Lage der Schwingungsebene hinauskommen wird, und es liegt schon des Analogon wegen nahe, dabei gleichfalls an das Indexellipsoid anzuknüpfen.

Nach der Vorschrift von Mac Cullagh suchen wir zunächst die Schnittellipsen auf, welche sich aus den Kreisschnitten des Indexellipsoids in Verbindung mit dem Projectionscyliner ergeben. Es seien diese Schnittellipsen gegeben durch:

$$(A_1):(B_1):(\Gamma_1), \quad (A_2):(B_2):(\Gamma_2),$$

$$\begin{aligned} \text{wo: } A_1 &= p_1 \cos \alpha_1 + iq_1 \cos \alpha_1' & A_2 &= p_2 \cos \alpha_2 + iq_2 \cos \alpha_2' \\ B_1 &= p_1 \cos \beta_1 + iq_1 \cos \beta_1' & B_2 &= p_2 \cos \beta_2 + iq_2 \cos \beta_2' \\ \Gamma_1 &= p_1 \cos \gamma_1 + iq_1 \cos \gamma_1' & \Gamma_2 &= p_2 \cos \gamma_2 + iq_2 \cos \gamma_2'. \end{aligned}$$

Die Kreisschnitte des Indexellipsoids sind gegeben durch:

$$\frac{x}{z} = \mp \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}},$$

daher ist symbolisch:

$$\frac{\Gamma_1}{A_1} = - \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}} \quad \frac{\Gamma_2}{A_2} = + \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}}.$$

Die durch die Kreisschnitte des Indexellipsoids erhaltenen Schnittellipsen sollen aber auch auf dem Projectionscyliner liegen, daher muss nach früheren Bemerkungen:

$$A_1 \lambda + B_1 \mu + \Gamma_1 \nu = 0, \quad A_2 \lambda + B_2 \mu + \Gamma_2 \nu = 0,$$

$$\text{also: } \frac{B_1}{A_1} = -\frac{\lambda}{\mu} - \frac{\Gamma_1}{A_1} \frac{\nu}{\mu} = \frac{\nu \sqrt{a^2 - b^2} - \lambda \sqrt{b^2 - c^2}}{\mu \sqrt{b^2 - c^2}},$$

$$\frac{B_2}{A_2} = -\frac{\lambda}{\mu} - \frac{\Gamma_2}{A_2} \frac{\nu}{\mu} = -\frac{\nu \sqrt{a^2 - b^2} + \lambda \sqrt{b^2 - c^2}}{\mu \sqrt{b^2 - c^2}}.$$

Es folgen:

$$A_1 = \mu \sqrt{b^2 - c^2} \qquad A_2 = \mu \sqrt{b^2 - c^2},$$

$$B_1 = \nu \sqrt{a^2 - b^2} - \lambda \sqrt{b^2 - c^2} \qquad B_2 = -(\nu \sqrt{a^2 - b^2} + \lambda \sqrt{b^2 - c^2}).$$

$$\Gamma_1 = -\mu \sqrt{a^2 - b^2} \qquad \Gamma_2 = \mu \sqrt{a^2 - b^2}.$$

Die Quadrate der conjugirten Halbmesser werden:

$$\frac{p_1^2}{p_2^2} \{ = l^2(b^2 - c^2) + m^2(a^2 - c^2) + n^2(a^2 - b^2) \mp 2nl\sqrt{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)},$$

$$\frac{q_1^2}{q_2^2} \{ = r^2\{f^2(b^2 - c^2) + g^2(a^2 - c^2) + h^2(a^2 - b^2) \mp 2hf\sqrt{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)}\}$$

und:

$$\frac{p_1^2 - q_1^2}{p_2^2 - q_2^2} \{ = (l^2 - r^2f^2)(b^2 - c^2) + (m^2 - r^2g^2)(a^2 - c^2) + (n^2 - r^2h^2)(a^2 - b^2) \\ \mp 2(nl - r^2hf)\sqrt{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)}.$$

Die Bedingung, dass die conjugirten Durchmesser Axen werden, ist:

$$lf(b^2 - c^2) + mg(a^2 - c^2) + nh(a^2 - b^2) \\ \mp (nf + lh)\sqrt{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)} = 0.$$

In diesem Falle erhalten wir daher:

$$\frac{p_1^2 - q_1^2}{p_2^2 - q_2^2} \{ = \lambda^2(b^2 - c^2) + \mu^2(a^2 - b^2) + \nu^2(a^2 - b^2) \\ \mp 2\lambda\nu\sqrt{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)}.$$

Wir verbinden jetzt die Endpunkte der beiden grossen Halbaxen und die Endpunkte der beiden kleinen Halbaxen und untersuchen, wie diese Verbindungslinien getheilt werden müssen, damit die Theilungspunkte in die Ebene der Schwingungsellipse zu liegen kommen.

Es mögen die Verbindungslinien im Verhältniss von $x:y$ getheilt werden, das kann ebenso durch einen äusseren, wie durch einen inneren Schnitt erfolgen, dann sind unter Berücksichtigung von:

$A_1 - A_2 = 0$, $B_1 - B_2 = 2\nu\sqrt{a^2 - b^2}$, $\Gamma_1 - \Gamma_2 = -2\mu\sqrt{a^2 - b^2}$
die Coordinaten der Theilungspunkte gegeben durch:

$$\begin{aligned} & \mu \sqrt{b^2 - c^2}, \\ & \nu \sqrt{a^2 - b^2} \left(1 - \frac{2x}{x \mp y}\right) - \lambda \sqrt{b^2 - c^2}, \\ & -\mu \sqrt{a^2 - b^2} \left(1 - \frac{2x}{x \mp y}\right). \end{aligned}$$

Es soll nun identisch sein:

$$AA + BB + C\Gamma = 0.$$

$$\begin{aligned} A\mu \sqrt{b^2 - c^2} + B \left(\nu \sqrt{a^2 - b^2} \left(1 - 2 \frac{x}{x \mp y}\right) - \lambda \sqrt{b^2 - c^2} \right) \\ - C\mu \sqrt{a^2 - b^2} \left(1 - 2 \frac{x}{x \mp y}\right) = 0. \end{aligned}$$

Es ist also:

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{\nu}{\mu} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}} \left(1 - 2 \frac{x}{x \mp y}\right) - \frac{\lambda}{\mu}, \\ \frac{\Gamma}{A} &= - \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}} \left(1 - 2 \frac{x}{x \mp y}\right). \end{aligned}$$

Aus der ersten Gleichung (10) folgt aber:

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma}{A} &= - \frac{1}{(b^2 - c^2)\lambda\nu} \left[\frac{1}{2} \{ \lambda^2 (b^2 - c^2) + \mu^2 (a^2 - c^2) + \nu^2 (a^2 - b^2) \} \right. \\ & \left. \pm \frac{1}{2} \sqrt{ \{ \lambda^2 (b^2 - c^2) + \mu^2 (a^2 - c^2) + \nu^2 (a^2 - b^2) \}^2 - 4\lambda^2 \nu^2 (a^2 - b^2)(b^2 - c^2) } \right] \\ &= - \frac{1}{(b^2 - c^2)\lambda\nu} \left[\frac{1}{2} \{ (p_1^2 - q_1^2) + (p_2^2 - q_2^2) \} \pm \frac{1}{2} \sqrt{ (p_1^2 - q_1^2)(p_2^2 - q_2^2) } \right] \\ \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}} \frac{\Gamma}{A} &= \frac{(V_{p_1^2 - q_1^2} \pm V_{p_2^2 - q_2^2})^2}{(p_1^2 - q_1^2) - (p_2^2 - q_2^2)} = -1 + 2 \frac{x}{x \mp y}. \end{aligned}$$

Insofern hieraus unter Benutzung beider Vorzeichen in gleicher Weise:

$$x : y = \sqrt{p_1^2 - q_1^2} : \sqrt{p_2^2 - q_2^2}$$

folgt, sind die doppelten Vorzeichen richtig zugeordnet. Das obere Zeichen entspricht der ordinären Welle und einer äusseren Theilung der Verbindungslinie, das untere Zeichen der extraordinären Welle und einer inneren Theilung der Verbindungslinie. Wir präcisiren dementsprechend Mac Cullagh's Regel zur Construction der Ebene der Schwingungsellipse der gebrochenen Wellen:

Man suche die Schnittellipsen der Kreisschnitte des In-

dexellipsoids mit dem durch die Grössen r, l, m, n, f, g, h bekannten Projectionscyliner; es seien p_1, p_2 die grossen, q_1, q_2 die kleinen Halbachsen derselben. Nun verbinde man die Endpunkte P_1, P_2 der grossen und Q_1, Q_2 der kleinen Halbachsen und theile jede dieser Verbindungslinien von P_1 und Q_1 aus — im Fall einer ordinären Welle in dem äusseren Verhältniss von $\sqrt{p_1^2 - q_1^2} : \sqrt{p_2^2 - q_2^2}$, im Falle einer extraordinären Welle in dem inneren Verhältniss von $\sqrt{p_1^2 - q_1^2} : \sqrt{p_2^2 - q_2^2}$. Die Ebene, welche durch diese Theilungspunkte und durch den Mittelpunkt der ersten Schnittellipsen gelegt wird, hat die Lage der Ebene der Schwingungsellipse.

Wenn Mac Cullagh bei der Anwendung dieser Regel einige Vorsicht empfiehlt ¹⁾, so bezieht sich diese Mahnung wohl auf die Auseinanderhaltung der beiden verschieden zu behandelnden Wellen auch an der Indexfläche.

Gehen wir jetzt zu dem optisch einaxigen Medium über, so haben wir $b = c$ zu setzen; wir bemerken, dass dann:

$$\sqrt{p_1^2 - q_1^2} = \sqrt{p_2^2 - q_2^2}.$$

Mac Cullagh's Regel wird im Fall der ordinär gebrochenen Welle hier unbestimmt, im Fall der extraordinär gebrochenen Welle dagegen fällt die Schwingungsebene in den Hauptkreisschnitt des Indexellipsoids, liegt also senkrecht zur optischen Axe.

Zur Aufstellung der analytischen Ausdrücke für die Lage und Form der Schwingungsellipse der beiden gebrochenen Wellen gehen wir am einfachsten auf die Gleichung (9) zurück, dieselbe wird für $b = c$:

$$(a^2 - c^2) A (B\nu - \Gamma\mu) = 0,$$

also: $B\nu - \Gamma\mu = 0, \quad A = 0.$

Die erste Gleichung gibt Aufschluss über die Lage der Ebene der Schwingungsellipse in der ordinär gebrochenen Welle, dieselbe hat im Bezug auf den Krystall allein keine feste Lage ²⁾; sie ist durch die Grenz-, die Einfallsebene und r

1) Mac Cullagh, Coll. Works p. 251.

2) Mac Cullagh, Coll. Works, p. 220.

gegeben. Des Näheren ergibt sich die Lage und Form der Schwingungsellipse hier aus:

$$A\lambda + B\mu + \Gamma\nu = 0, \quad B\nu - \Gamma\mu = 0,$$

also aus: $A : B : \Gamma = -(\mu^2 + \nu^2) : \lambda\mu : \lambda\nu.$

Die zweite Gleichung $A = 0$ bezieht sich auf die extraordinäre Welle und liefert das schon oben erhaltene Resultat, wonach also die zugehörige Schwingungsebene senkrecht zur optischen Axe steht. Des näheren ergibt sich die Form der Schwingungsellipse aus:

$$A : B : \Gamma = 0 : -\nu : \mu.$$

Im Falle eines isotropen Mediums endlich kann über die Lage der Schwingungsebene der gebrochenen Welle erst etwas gesagt werden, wenn auch noch der Schwingungszustand des einfallenden Lichtes gegeben ist.

II. Das Problem der totalen Reflexion.

Einführung der Grenzbedingungen. — Die Grenzbedingungen von Mac Cullagh fallen analytisch vollkommen mit den Neumann-Kirchhoff'schen Grenzbedingungen zusammen, wonach also kurz zu sagen: die Gleichheit der Verrückungscomponenten zu beiden Seiten der Grenzfläche, sowie die Erhaltung der lebendigen Kraft der Lichtbewegung für den Act der Reflexion und Brechung angenommen wird. Mac Cullagh hat das Neumann-Kirchhoff'sche Princip ersetzt durch zwei andere analytische Gleichungen, und zwar auf zwei verschiedene Arten¹⁾, wodurch im ganzen scheinbar fünf Grenzbedingungen aufgestellt werden; er weist²⁾ jedoch nach, dass im Falle der Fresnel'schen Lichtbewegung dann immer eine identisch durch die übrigen erfüllt wird. Dieser Beweis lässt sich jedoch ganz unabhängig von der für die Art der Schwingung angenommenen Form führen³⁾, er gilt also ebenso im Falle der partiellen, wie der totalen Reflexion.

1) Mac Cullagh, Coll. Works, p. 169 u. 189.

2) Mac Cullagh, Coll. Works, p. 175.

3) cf. Kirchhoff, Ges. Abhandl. 1882. p. 368.

Auch im Falle der totalen Reflexion werden wir an der Grenze eines anisotropen Mediums eine Doppelbrechung anzunehmen haben. Dieselbe beruht einmal auf Gl. (7), welche in Bezug auf s^2 vom zweiten Grade ist, sodann auch auf der directen Erfahrung, dass es innerhalb eines isotropen Mediums an der Grenze eines anisotropen zwei Grenzwinkel der totalen Reflexion gibt.

Die drei ersten Grenzbedingungen, welche die Gleichheit der Verrückungscomponenten aussprechen, wenden wir zunächst an; wir setzen für die einfallende und reflectirte Lichtbewegung an die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \xi_e &= p_e \cos \alpha_e \sin \varphi_e + q_e \cos \alpha_e' \cos \varphi_e, & \xi_r &= p_r \cos \alpha_r \sin \varphi_r + q_r \cos \alpha_r' \cos \varphi_r, \\ \eta_e &= p_e \cos \beta_e \sin \varphi_e + q_e \cos \beta_e' \cos \varphi_e, & \eta_r &= p_r \cos \beta_r \sin \varphi_r + q_r \cos \beta_r' \cos \varphi_r, \\ \zeta_e &= p_e \cos \gamma_e \sin \varphi_e + q_e \cos \gamma_e' \cos \varphi_e, & \zeta_r &= p_r \cos \gamma_r \sin \varphi_r + q_r \cos \gamma_r' \cos \varphi_r, \end{aligned}$$

für die beiden gebrochenen Lichtwellen:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \varepsilon_1 (p_1 \cos \alpha_1 \sin \varphi_1 + q_1 \cos \alpha_1' \cos \varphi_1), & \xi_2 &= \varepsilon_2 (p_2 \cos \alpha_2 \sin \varphi_2 + q_2 \cos \alpha_2' \cos \varphi_2), \\ \eta_1 &= \varepsilon_1 (p_1 \cos \beta_1 \sin \varphi_1 + q_1 \cos \beta_1' \cos \varphi_1), & \eta_2 &= \varepsilon_2 (p_2 \cos \beta_2 \sin \varphi_2 + q_2 \cos \beta_2' \cos \varphi_2), \\ \zeta_1 &= \varepsilon_1 (p_1 \cos \gamma_1 \sin \varphi_1 + q_1 \cos \gamma_1' \cos \varphi_1), & \zeta_2 &= \varepsilon_2 (p_2 \cos \gamma_2 \sin \varphi_2 + q_2 \cos \gamma_2' \cos \varphi_2), \end{aligned}$$

$$\text{wo:} \quad \varepsilon_1 = e^{-\frac{2\pi r_1}{\lambda_1} (f_1 x + g_1 y + h_1 z)}, \quad \varepsilon_2 = e^{-\frac{2\pi r_2}{\lambda_2} (f_2 x + g_2 y + h_2 z)}.$$

Es soll nun nach den drei ersten Grenzbedingungen:

$$\overline{\xi_e + \xi_r} = \overline{\xi_1 + \xi_2}, \quad \overline{\eta_e + \eta_r} = \overline{\eta_1 + \eta_2}, \quad \overline{\zeta_e + \zeta_r} = \overline{\zeta_1 + \zeta_2}.$$

Es folgt daraus, dass einmal für die Grenzebene $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ sein müssen, anderenfalls die Bewegung abhängig von der Wahl des Anfangspunktes des Coordinatensystems wäre. Die Gleichung:

$$f_1 x + g_1 y + h_1 z = f_2 x + g_2 y + h_2 z = 0$$

ist also in der That nichts anderes, als die Grenzebene der beiden Medien.

Sodann folgt die Gleichheit der Winkel:

$$\varphi_e = \varphi_r = \varphi_1 = \varphi_2.$$

Das liefert einmal das bekannte Reflexionsgesetz, sodann analog dem Brechungsgesetz der partiellen Reflexion:

$$\sin \omega = s \sin i_e,$$

wo i_e der Einfallswinkel, ω der Brechungswinkel, s die Geschwindigkeit der gebrochenen Welle im Verhältniss zur einfallenden Welle, welche gleich Eins gesetzt werden möge, bedeutet. Die einfallende und gebrochene Wellennormale liegt danach in einer Ebene mit dem Einfallslot. Die Bezeichnung der durch die Richtungen l, m, n, f, g, h gelegten Ebene als Einfallsebene findet dadurch ihre Berechtigung.

Diese Gleichung wäre in Verbindung mit (7) und (8) zu bringen, zur Bestimmung von s und r . Im Falle optisch einaxiger Medien war uns für die extraordinär gebrochene Welle ω aus (8_a) bekannt, woraus Gleichungen für $\cos \omega$ und $\operatorname{tg} \omega$ unmittelbar abgeleitet waren, die Gleichung $s = \sin \omega / \sin i_e$ liefert dann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle bei gegebenem Einfallswinkel i_e und die zugehörige Constante r folgt nach (7_a) dann aus:

$$r = \sqrt{\frac{a^2(m^2 + n^2) + c^2l^2 - \frac{\sin^2 \omega}{\sin^2 i_e}}{a^2(g^2 + h^2) + c^2f^2}}$$

Für die ordinär gebrochene Welle und im Falle eines isotropen Mediums wird $\omega = \pi/2$, $s = 1/\sin i_e$, $r = \sqrt{1 - (1/c^2 \sin^2 i_e)^2}$, wo dann c der Brechungsindex für den Uebergang des Lichtes vom optisch dünneren zum optisch dichteren Medium ist.

Mac Cullagh schlägt zur Bestimmung der Grössen ω und r einen anderen Weg ein, der an die Construction²⁾ der partiell reflectirten und gebrochenen Wellennormalen mit Hülfe der Indexfläche unmittelbar anknüpft und auf die totale Reflexion übertragen³⁾ wird. Es sei z' das Einfallslot, $x'z'$ die Einfallsebene, setzen wir $x' = \sin i_e$, dann ist die Curvengleichung, welche durch den Schnitt der Einfallsebene mit der Indexfläche erhalten wird, in Bezug auf z' vom vierten Grade. Die Wurzeln dieser Gleichung seien — wir denken uns die Gleichung etwa durch Probiren aufgelöst:

$$u \pm v\sqrt{-1}, \quad u' \pm v'\sqrt{-1}.$$

Es kann dann ω und r durch u und v bestimmt werden.

1) Mac Cullagh, Coll. Works, 1880. p. 218.

2) W. Hamilton, Trans. Roy. Irish Acad. 17. p. 144. 1833. Mac Cullagh, ibid. 17. p. 252. 1833; Coll. Works, p. 36.

3) Mac Cullagh, Coll. Works, p. 191.

Mac Cullagh gibt ohne nähere Andeutung der Ableitung die Formeln:

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{\sin i_e}{u}, \quad r = sv, \quad \operatorname{tg} \omega' = \frac{\sin i_e}{u}, \quad r' = s'v'.$$

Ich leite diese Ausdrücke auf einem Wege ab, der zugleich die völlige Uebereinstimmung der Theorien von Mac Cullagh und Neumann-Kirchhoff zeigen wird. Wir knüpfen an die Darstellung Kirchhoff's¹⁾ an und setzen für die bei ihm vorkommende Function:

$$f\left(\frac{x}{h} + \frac{z}{h \operatorname{tg} \varphi} - t\right) = \frac{\sin\left(\frac{x}{h} + \frac{z}{h \operatorname{tg} \varphi} - t\right) \frac{2\pi}{T}}{\cos\left(\frac{x}{h} + \frac{z}{h \operatorname{tg} \varphi} - t\right) \frac{2\pi}{T}}.$$

Im Falle der totalen Reflexion wird hierin in unserer Bezeichnung: $\operatorname{tg} \varphi = \sin i_e / (u + iv)$, und die Function f verwandelt sich bei der Kirchhoff'schen Darstellung in:

$$e^{-\frac{2\pi z}{hT} \cdot \frac{v}{\sin i_e}} \frac{\sin\left(\frac{x}{h} + \frac{zu}{h \sin i_e} - t\right) \frac{2\pi}{T}}{\cos\left(\frac{x}{h} + \frac{zu}{h \sin i_e} - t\right) \frac{2\pi}{T}}.$$

Dieser Ausdruck muss identisch sein mit dem bei Mac Cullagh vorkommenden Ausdruck:

$$e^{-\frac{2\pi z}{\lambda} r} \frac{\sin\left(x \sin \omega + z \cos \omega - st\right) \frac{2\pi}{\lambda}}{\cos\left(x \sin \omega + z \cos \omega - st\right) \frac{2\pi}{\lambda}},$$

wo: $s = \frac{\sin \omega}{\sin i_e}$ und $\lambda = sT$.

Die Vergleichung liefert die Relationen:

$$hT = \frac{\lambda}{\sin \omega}, \quad \frac{hT \sin i_e}{u} = \frac{\lambda}{\cos \omega}, \quad \frac{v}{hT \sin i_e} = \frac{r}{\lambda},$$

und aus diesen folgt unmittelbar:

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{\sin i_e}{u}, \quad r = v \frac{\sin \omega}{\sin i_e} = vs.$$

Wir können im Falle optisch einaxiger Medien diese Ausdrücke auch unmittelbar aus der Theorie von Mac Cullagh herleiten. Im Falle $b = c$, wird die Indexfläche bezogen auf die Hauptaxen des Mediums:

$$(c^2(x^2 + y^2 + z^2) - 1)(c^2x^2 + a^2(y^2 + z^2) - 1) = 0.$$

1) Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 371 u. 373.

Wir führen für den Theil:

$$c^2 x^2 + a^2 (y^2 + z^2) - 1$$

ein Coordinatensystem $x' y' z'$ ein, wo $x' y'$ mit der Grenzebene, $x' z'$ mit der Einfallsebene zusammenfallen möge, es ist dann:

$$\begin{aligned} x' &= f_0 x + g_0 y + h_0 z, & x &= f_0 x' + f_1 y' + f_2 z', \\ y' &= f_1 x + g_1 y + h_1 z, & y &= g_0 x' + g_1 y' + g_2 z', \\ z' &= f_2 x + g_2 y + h_2 z, & z &= h_0 x' + h_1 y' + h_2 z', \end{aligned}$$

$$\text{wo: } \begin{aligned} f_0 \sin \omega &= l - f \cos \omega, & f_1 \sin \omega &= gn - hm, \\ g_0 \sin \omega &= m - g \cos \omega, & g_1 \sin \omega &= hl - fn, \\ h_0 \sin \omega &= n - h \cos \omega, & h_1 \sin \omega &= fm - gl. \end{aligned}$$

Der Schnitt der Einfallsebene (also $y' = 0$) mit dem zu betrachtenden Theil der Indexfläche liefert dann:

$$z'^2 (f_0^2 c^2 + (g_0^2 + h_0^2) a^2) + 2z' x' (f_0 f c^2 + (g_0 g + h_0 h) a^2) + x'^2 (f_0^2 c^2 + (g_0^2 + h_0^2) a^2) - 1 = 0.$$

Hierin $x' = \sin i_e$ gesetzt und die Gleichungen (7_a) und (8_a) berücksichtigt, erhalten wir die Gleichung:

$$z'^2 - 2z' \sin i_e \operatorname{ctg} \omega + \sin^2 i_e \operatorname{ctg}^2 \omega + r^2 \frac{\sin^2 i_e}{\sin^2 \omega} = 0,$$

es müssen also: $u = \sin i_e \operatorname{ctg} \omega$,

$$u^2 + v^2 = \sin^2 i_e \operatorname{ctg}^2 \omega + r^2 \frac{\sin^2 i_e}{\sin^2 \omega} \text{ sein, also } v = \frac{r}{s}.$$

Die Grenzbedingungen lassen es überhaupt jetzt als zweckmässig erscheinen, dem Coordinatensystem die Einfallsebene ($x' z'$) und die Grenzebene ($x' y'$) zu Grunde zu legen, wie es auch Kirchhoff¹⁾ thut. Das auf die Hauptaxen des Krystalles bezogene Coordinatensystem werde zum Unterschied von diesem wie früher mit $x y z$ bezeichnet.

Bezeichnen wir die Winkel, welche die conjugirten Axen der Schwingungsellipse pq mit $x' y' z'$ machen, durch $a b c$, so haben wir:

1) Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 364 u. f.

2) Eine Verwechslung der Winkel $a b c$ mit den Hauptlichtgeschwindigkeiten des Krystalles $a b c$ wird nicht zu befürchten sein.

$$\cos a = f_0 \cos \alpha + g_0 \cos \beta + h_0 \cos \gamma$$

$$\cos b = f_1 \cos \alpha + g_1 \cos \beta + h_1 \cos \gamma$$

$$\cos c = f \cos \alpha + g \cos \beta + h \cos \gamma.$$

Die Schwingungsellipse für eine gebrochene Welle sei dann gegeben durch:

$$\xi = \varepsilon (p \cos a \sin \varphi + q \cos a' \cos \varphi)$$

$$\eta = \varepsilon (p \cos b \sin \varphi + q \cos b' \cos \varphi)$$

$$\zeta = \varepsilon (p \cos c \sin \varphi + q \cos c' \cos \varphi),$$

wo:
$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (x' \sin \omega + z' \cos \omega - st)$$

$$\varepsilon = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} r_2'}$$

Das Licht falle innerhalb eines isotropen Mediums auf.

Wir behandeln zunächst den Fall, dass Licht in einem isotropen, stärker brechenden Medium auf ein anisotropes Medium auffällt und totale Reflexion erleidet.

Dieser Fall ist der verhältnissmässig verwickeltere. Wir verfahren analog, wie Mac Cullagh bei dem entsprechenden Problem der partiellen Reflexion.¹⁾ Wir suchen diejenigen Schwingungen für das bei gegebenem Einfallswinkel auffallende Licht auf, bei welchen die eine der beiden gebrochenen Wellen verschwindet — in der Bezeichnung von Mac Cullagh die uniradialen Schwingungen. Die der uniradial einfallenden Schwingung entsprechende reflectirte wird gleichfalls als uniradial bezeichnet.

Kennt man die uniradial einfallenden und reflectirten Schwingungen, so ist nur die gegebene einfallende Schwingung nach den uniradial einfallenden zu zerlegen; es folgen dann die uniradial reflectirten Schwingungen auch der Grösse nach, und diese sind nur zusammen zu setzen, um die Schwingung der reflectirten Welle zu erhalten.

Die Schwingungsellipse einer uniradial einfallenden Welle sei:

$$\xi_e = p_e \cos a_e \sin \varphi_e + q_e \cos a'_e \cos \varphi_e$$

$$\eta_e = p_e \cos b_e \sin \varphi_e + q_e \cos b'_e \cos \varphi_e$$

$$\zeta_e = p_e \cos c_e \sin \varphi_e + q_e \cos c'_e \cos \varphi_e,$$

1) Mac Cullagh, Coll. Works, 1880. p. 87. 145.

$$\text{wo: } q_e = \frac{2\pi}{\lambda_e} (x' \sin i_e + z' \cos i_e - s_e t).$$

Die Schwingungsellipse der entsprechenden uniradial reflectirten Welle sei:

$$\xi_r = p_r \cos a_r \sin q_r + q_r \cos a'_r \cos q_r$$

$$\eta_r = p_r \cos b_r \sin q_r + q_r \cos b'_r \cos q_r$$

$$\zeta_r = p_r \cos c_r \sin q_r + q_r \cos c'_r \cos q_r$$

$$\text{wo: } q_r = \frac{2\pi}{\lambda_e} (x' \sin i_e - z' \cos i_e - s_e t).$$

Setzen wir jetzt zur Abkürzung:

$$A_e = p_e \cos a_e + i q_e \cos a'_e \quad A_r = p_r \cos a_r + i q_r \cos a'_r$$

$$B_e = p_e \cos b_e + i q_e \cos b'_e \quad B_r = p_r \cos b_r + i q_r \cos b'_r$$

$$C_e = p_e \cos c_e + i q_e \cos c'_e \quad C_r = p_r \cos c_r + i q_r \cos c'_r$$

$$A = p \cos a + i q \cos a'$$

$$B = p \cos b + i q \cos b'$$

$$C = p \cos c + i q \cos c'$$

so liefern die Grenzbedingungen von der Gleichheit der Verrückungscomponenten:

$$\overline{\xi_e + \xi_r} = \overline{\xi} \quad \overline{\eta_e + \eta_r} = \overline{\eta} \quad \overline{\zeta_e + \zeta_r} = \overline{\zeta}$$

für diese uniradial schwingenden Wellen die Gleichungen:

$$A_e + A_r = A$$

$$B_e + B_r = B$$

$$C_e + C_r = C.$$

Diese Gleichungen lassen folgende geometrische Deutung von Mac Cullagh¹⁾ zu: Es sei die Schwingungsellipse einer gebrochenen Welle an der gemeinsamen Grenze der Medien als Schnitt des Projectionscyllinders gegeben; es seien OP und OQ die Halbaxen des Schnittes, welche vom Einfallspunkt O mit ihren Längen und Richtungen gezogen seien. Man lege ferner durch O zwei Ebenen, welche die Lage der einfallenden und reflectirten Welle darstellen mögen. Man lege nun durch die Halbaxe OP eine Ebene und drehe dieselbe, bis der Winkel der Schnittgeraden dieser Ebene mit den die Lage der einfallenden und reflectirten Wellen darstellenden Ebenen halbirt wird. In dieser Lage zeichne

1) Mac Cullagh, Coll. Works. 1880. p. 219.

man aus den Schnittgeraden das Parallelogramm, zu dem OP die Diagonale ist. Es seien OA und OA' die entsprechenden Seiten desselben. Die gleiche Construction werde mit der Halbxaxe OQ gemacht, wodurch die Schnittgeraden OB und OB' erhalten werden. Es wird dann die einfallende Schwingung repräsentirt durch die Ellipse, zu der OA und OB conjugirte Halbmesser sind und die reflectirte Schwingung durch die Ellipse, zu der OA' und OB' conjugirte Halbmesser sind. Zugleich ist ersichtlich, dass die Punkte $AA'P$ gleichzeitig, ebenso wie die Punkte $BB'Q$ passirt werden.

Das Neumann-Kirchhoff'sche Princip, welches, wie Mac Cullagh¹⁾ und Kirchhoff²⁾ gezeigt haben, in zwei lineare Gleichungen zerfällbar ist, wird unter Rücksicht auf:

$$\frac{\partial \xi}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = 0:$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (\overline{\zeta_c + \zeta_r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\overline{\xi_c + \xi_r}) = a_{21} \frac{\partial \eta}{\partial z} - a_{23} \frac{\partial \eta}{\partial x} + a_{22} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} (\overline{\nu_c + \nu_r}) = a_{11} \frac{\partial \eta}{\partial z} - a_{13} \frac{\partial \eta}{\partial x} + a_{12} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right).$$

Die Lichtgeschwindigkeit im isotropen Medium ist hierin Eins gesetzt, und die a_{ik} hängen mit den drei Hauptlichtgeschwindigkeiten der Krystalle abc zusammen:

$$a_{11} = a^2 f_0^2 + b^2 g_0^2 + c^2 h_0^2 \quad a_{23} = a^2 f_1 f + b^2 g_1 g + c^2 h_1 h$$

$$a_{22} = a^2 f_1^2 + b^2 g_1^2 + c^2 h_1^2 \quad a_{31} = a^2 f f_0 + b^2 g g_0 + c^2 h h_0$$

$$a_{33} = a^2 f^2 + b^2 g^2 + c^2 h^2 \quad a_{12} = a^2 f_0 f_1 + b^2 g_0 g_1 + c^2 h_0 h_1$$

welche im Fall optisch einaxiger Medien ($b = c$) werden:

$$a_{11} = c^2 + (a^2 - c^2) f_0^2 \quad a_{23} = (a^2 - c^2) f_1 f$$

$$a_{23} = c^2 + (a^2 - c^2) f_1^2 \quad a_{31} = (a^2 - c^2) f f_0$$

$$a_{33} = c^2 + (a^2 - c^2) f^2 \quad a_{12} = (a^2 - c^2) f_0 f_1.$$

Die beiden Gleichungen, welche das Neumann-Kirchhoff'sche Princip umfassen, liefern die Gleichungen:

$$(A_c - A_r) \operatorname{ctg} i_e = A a_{22} \frac{\cos \omega + i r}{\sin \omega} + B \left(a_{23} - a_{21} \frac{\cos \omega + i r}{\sin \omega} \right) + C(1 - a_{22})$$

$$(B_c - B_r) \operatorname{ctg} i_e = -A a_{12} \frac{\cos \omega + i r}{\sin \omega} - B \left(a_{13} - a_{11} \frac{\cos \omega + i r}{\sin \omega} \right) + C a_{12}.$$

1) Mac Cullagh, Coll. Works. 1880. a. 169.

2) Kirchhoff, Ges. Abh. p. 367. 368.

Aus einer einfachen geometrischen Betrachtung folgen ferner:

$$\frac{C_e}{C_r} = \mp \operatorname{tg} i_e \frac{A_e}{A_r}.$$

Endlich sei hier die Incompressibilitätsbildung wiederholt:

$$A + C \frac{\cos \omega + ir}{\sin \omega} = 0.$$

Bei optisch zweiaxigen Medien sind hierin für ABC die Werthe zu setzen, welche sich in Verbindung mit:

$$\begin{aligned} A &= f_0 A + g_0 B + h_0 \Gamma \\ B &= f_1 A + g_1 B + h_1 \Gamma \\ C &= f A + g B + h \Gamma \end{aligned}$$

aus einer der Gleichungen (10) ergeben.

Die Ausführung der Rechnung ergibt im allgemeinen nicht sehr einfache Ausdrücke, dieselben sollen daher hier auch nicht weiter aufgestellt werden. Die Rechnung wird einfach, im Falle die Grenz- und Einfallsebene mit je zwei Hauptschnitten des Elasticitätsellipsoides zusammenfällt.

Fallen z. B. $x' y' z'$ mit $x y z$ vollständig zusammen, so werden:

$$\begin{aligned} f &= 0 & g &= 0 & h &= 1 & a_{11} &= a^2 & a_{23} &= 0 \\ f_0 &= 1 & g_0 &= 0 & h_0 &= 0 & a_{22} &= b^2 & a_{31} &= 0 \\ f_1 &= 0 & g_1 &= 1 & h_1 &= 0 & a_{33} &= c^2 & a_{12} &= 0 \\ \omega &= \frac{\pi}{2} & l &= 1 & m &= 0 & n &= 0. \end{aligned}$$

Die Gleichung (7) wird:

$$0 = (s^2 - b^2(1 - r^2))(s^2 - (c^2 - r^2 a^2)),$$

und wir erhalten für die ordinäre Welle:

$$r = \sqrt{1 - \frac{1}{b^2 \sin^2 i_e}},$$

für die extraordinäre Welle:

$$r = \sqrt{\frac{c^2}{a^2} - \frac{1}{a^2 \sin^2 i_e}}.$$

Indem hier:

$$\lambda = l + ir, f = 1 \quad \mu = m + ir, g = 0 \quad \nu = n + ir, h = ir$$

bestimmen sich die $AB\Gamma$, welche hier gleich den ABC sind, aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 -AF &= Cir(b^2 - c^2) \\
 B(-r^2(a^2 - b^2) - F) &= 0 \\
 C((b^2 - c^2) - F) &= 0.
 \end{aligned}$$

Es folgt für die ordinäre Welle:

$$F = b^2 - c^2 \quad A : B : C = -ir : 0 : 1,$$

für die extraordinäre Welle:

$$F = -r^2(a^2 - b^2) \quad A : B : C = 0 : 1 + i : 0.$$

Für die uniradialen Schwingungen, die der ordinär gebrochenen Welle zugehören, erhalten wir so:

$$\begin{aligned}
 A_e - A_r &= \operatorname{tg} i_e \{1 - b^2(1 - r^2)\} & B_e - B_r &= 0 \\
 A_e + A_r &= -ir & B_e + B_r &= 0 \\
 2 \frac{A_e}{A_r} &= \mp \operatorname{ctg} i_e - ir & 2 \frac{B_e}{B_r} &= 0.
 \end{aligned}$$

Für die uniradialen Schwingungen, die der extraordinär gebrochenen Welle zugehören:

$$\begin{aligned}
 A_e - A_r &= 0 & B_e - B_r &= \operatorname{tg} i_e a^2 r (-1 + i) \\
 A_e + A_r &= 0 & B_e + B_r &= (1 + i) \\
 2 \frac{A_e}{A_r} &= 0 & 2 \frac{B_e}{B_r} &= 1 \mp a^2 r \operatorname{tg} i_e + i(1 \pm a^2 r \operatorname{tg} i_e).
 \end{aligned}$$

Die Bezeichnung totale Reflexion findet in beiden Fällen ihre Rechtfertigung durch die unmittelbar hieraus folgende Relation:

$$p_r^2 + q_r^2 = p_e^2 + q_e^2.$$

Bei optisch einaxigen Medien war gefunden worden für die ordinäre Welle:

$$A : B : \Gamma = -(\mu^2 + \nu^2) : \lambda \mu : \lambda \nu;$$

für die extraordinäre Welle:

$$A : B : \Gamma = 0 : -\nu : \mu.$$

Es folgen also bis auf einen constanten Factor:

für die ordinäre Welle, unter Rücksicht, dass hier $\omega = \frac{1}{2}\pi$:

$$\begin{aligned}
 A &= -l(\mu^2 + \nu^2) + m\lambda\mu + n\lambda\nu \\
 B &= -(gn - hm)(\mu^2 + \nu^2) + (hl - fn)\lambda\mu + (fm - gl)\lambda\nu \\
 C &= -f(\mu^2 + \nu^2) + g\lambda\mu + h\lambda\nu.
 \end{aligned}$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\begin{aligned} A &= f_0 r^2 + irf & \text{wo } f_0 &= l \\ B &= -f_1 (1 - r^2) & f_1 &= gn - hm \\ C &= -f + irf_0 \end{aligned}$$

Für die extraordinäre Welle:

$$\begin{aligned} A &= -\frac{m - g \cos \omega}{\sin \omega} \nu + \frac{n - h \cos \omega}{\sin \omega} \mu \\ B &= -\frac{hl - fn}{\sin \omega} \nu + \frac{fm - gl}{\sin \omega} \mu \\ C &= -g \nu + h \mu. \end{aligned}$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\begin{aligned} A &= f_1 (\cos \omega + ir) & \text{wo } f_0 &= \frac{l - f \cos \omega}{\sin \omega} \\ B &= \frac{f - l \cos \omega}{\sin \omega} - irf_0 & f_1 &= \frac{ng - hm}{\sin \omega} \\ C &= f_1 \sin \omega \end{aligned}$$

Wir erhalten so nach einigen Nebenrechnungen für die uniradialen Schwingungen, die der ordinär gebrochenen Welle zugehören:

$$\begin{aligned} A_e - A_r &= (f - ir l) \operatorname{ctg} i_e \\ A_e + A_r &= lr^2 + irf, \end{aligned}$$

$$\text{woraus: } 2 \frac{A_e}{A_r} = lr^2 \pm f \operatorname{ctg} i_e + ir (f \mp l \operatorname{ctg} i_e)$$

$$\begin{aligned} B_e - B_r &= -irf_1 (1 - r^2) c^2 \operatorname{tg} i_e \\ B_e + B_r &= -f_1 (1 - r^2) \end{aligned}$$

$$\text{woraus: } 2 \frac{B_e}{B_r} = -f_1 (1 - r^2) [1 \pm ir c^2 \operatorname{tg} i_e].$$

Wir bemerken schon hier die Gültigkeit der Relationen:

$$\begin{aligned} A_e - A_r &= -(i/r) A \operatorname{ctg} i_e \\ B_e - B_r &= ir c^2 B \operatorname{tg} i_e, \end{aligned}$$

welche bei der totalen Reflexion an der Grenze zweier isotroper Medien wiederkehren werden.

Wir erhalten ebenso nach einigen Nebenrechnungen für die uniradialen Schwingungen, die der extraordinär gebrochenen Welle zugehören, unter Berücksichtigung der Gleichungen:

$$(7_a) \quad \frac{\sin^2 \omega}{\sin^2 i} = a^2 (m^2 + n^2) + c^2 l^2 - r^2 [a^2 (g^2 + h^2) + c^2 f^2].$$

$$(8_a) \quad 0 = a^2 (mg + nh) + c^2 lf$$

$$A_e - A_r = f_1 \sin \omega \operatorname{ctg} i_e$$

$$A_e + A_r = f_1 (\cos \omega + ir)$$

woraus:
$$2 \frac{A_e}{A_r} = f_1 (\cos \omega \pm \sin \omega \operatorname{ctg} i_e) + ir f_1$$

$$B_e - B_r = \left[lc^2 - f_0 \frac{\sin \omega}{\sin^2 i_e} \right] \operatorname{tg} i_e + ir f c^2 \operatorname{tg} i_e$$

$$B_e + B_r = \frac{f - l \cos \omega}{\sin \omega} - ir f_0$$

woraus:
$$2 B_r = \frac{f - l \cos \omega}{\sin \omega} \pm \left[lc^2 - f_0 \frac{\sin \omega}{\sin^2 i_e} \right] \operatorname{tg} i_e - ir f_0 \pm ir f c^2 \operatorname{tg} i_e.$$

Aus diesen Resultaten folgen für die uniradialen Schwingungen, welche der ordinär und extraordinär gebrochenen Welle zugehören, einzeln:

$$p_r^2 + q_r^2 = p_e^2 + q_e^2.$$

Für die uniradialen Schwingungen, welche der ordinär gebrochenen Welle zugehören, ist diese Relation ohne weiteres ersichtlich; für die der extraordinär gebrochenen Welle zugehörenden uniradialen Schwingungen lässt sich unter Anwendung der Gleichungen (7_a) und (8_a) nach einigen Nebenrechnungen zeigen, dass:

$$f_1^2 \cos \omega \sin \omega \operatorname{ctg} i_e (1 + \operatorname{tg}^2 i_e) + \frac{f - l \cos \omega}{\sin \omega} \left[lc^2 - f_0 \frac{\sin \omega}{\sin^2 i_e} \right] \operatorname{tg} i_e, \\ - f_0 f r^2 c^2 \operatorname{tg} i_e = 0,$$

womit dann gleichfalls die Richtigkeit der obigen Relation bewiesen ist.

Die Richtigkeit dieser Relation ist damit überhaupt für die totale Reflexion innerhalb eines isotropen Mediums an der Grenze eines optisch einaxigen Mediums bewiesen. Die Bezeichnung totale Reflexion findet darin ihre Rechtfertigung.

Nachdem so bei gegebenem Einfallswinkel für die totale Reflexion an der Grenze eines anisotropen Mediums die uniradial einfallenden und reflectirten Schwingungen ihrer Form nach gegeben sind, erübrigt es nur noch, aus der Grösse der einfallenden Schwingung auch die Grösse der uniradial einfallenden Schwingungen zu bestimmen, nach welchen jene zerlegt werden kann, um daraus auch die Grösse der uniradial reflectirten Schwingungen zu bestimmen,

aus denen die total reflectirte Schwingung zusammengesetzt werden kann.

Es sei die einfallende Schwingung gegeben durch:

$$\xi_e = p_e \cos a_e \sin q_e + q_e \cos a'_e \cos q_e$$

$$\eta_e = p_e \cos b_e \sin q_e + q_e \cos b'_e \cos q_e$$

$$\zeta_e = p_e \cos c_e \sin q_e + q_e \cos c'_e \cos q_e.$$

Bezeichnen wir die beiden uniradial einfallenden Schwingungen, nach denen diese zerlegt werden kann, durch die Indices e_1 (ordinär) und e_2 (extraordinär), so wird:

$$p_{e1} \cos a_{e1} + p_{e2} \cos a_{e2} = p_e \cos a_e \quad q_{e1} \cos a'_{e1} + q_{e2} \cos a'_{e2} = q_e \cos a_e$$

$$p_{e1} \cos b_{e1} + p_{e2} \cos b_{e2} = p_e \cos b_e \quad q_{e1} \cos b'_{e1} + q_{e2} \cos b'_{e2} = q_e \cos b_e$$

$$p_{e1} \cos c_{e1} + p_{e2} \cos c_{e2} = p_e \cos c_e \quad q_{e1} \cos c'_{e1} + q_{e2} \cos c'_{e2} = q_e \cos c_e$$

und es folgen:

$$p_{e1} = p_e \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta} \quad p_{e2} = p_e \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta}$$

$$q_{e1} = q_e \frac{\sin \theta_2'}{\sin \theta'} \quad q_{e2} = q_e \frac{\sin \theta_1'}{\sin \theta'}$$

hierin sind $\theta \theta_1 \theta_2$ die Winkel, welche $p_{e1} p_{e2}$, $p_e p_{e1}$, $p_e p_{e2}$ mit einander bilden — entsprechend ist die Bedeutung der $\theta' \theta_1' \theta_2'$. Es ist also z. B.:

$$\cos \theta = \cos a_{e1} \cos a_{e2} + \cos b_{e1} \cos b_{e2} + \cos c_{e1} \cos c_{e2}.$$

Nachdem so aus $p_e q_e$ die $p_{e1} q_{e1}$, $p_{e2} q_{e2}$ ihrer Grösse nach bestimmt sind, haben wir nur die Gleichungen für $p_{r1} q_{r1} p_{r2} q_{r2}$ mit einem Factor auf der rechten Seite zu multipliciren, um auch der Grösse nach diese Ausdrücke zu gewinnen.

Im Falle die totale Reflexion an der Grenze eines optisch einaxigen Mediums erfolgt, kann z. B. für die der ordinär gebrochenen Welle zugehörigen uniradialen Schwingungen derselbe:

$$= 2 \sqrt{\frac{p_{e1}^2 + q_{e1}^2}{f'^2 + r'^2} \frac{c^2 \sin^2 i_e}{c^2 - 1}},$$

also durch $p_e^2 + q_e^2$ ausgedrückt werden, einfacher geschieht es durch p_e und q_e selbst. So folgt derselbe z. B. für die der extraordinär gebrochenen Welle zugehörigen uniradialen Schwingung:

$$= \frac{2q_{e2} \cos a'_{e2}}{r f_1}.$$

Mit wenigen Worten mögen hier noch die Fälle erwähnt werden, in denen die Reflexion innerhalb eines isotropen Mediums an der Grenze einer anisotropen eine theils partielle, theils totale ist.¹⁾ Die eine gebrochene Welle befolgt dann die gewöhnlichen, die andere gebrochene Welle die von uns abgeleiteten Gesetze der Lichtbewegung.

Auch in diesen Fällen werden wir die uniradialen Schwingungen der einfallenden und reflectirten Wellen aufsuchen, die den beiden gebrochenen Wellen entsprechen. Es werden die uniradialen Schwingungen der einen Art linear polarisirt sein, dieselben ergeben sich u. a. aus Formeln von Mac Cullagh²⁾; die unradialen Schwingungen der anderen Art sind wenigstens bei optisch einaxigen Medien allgemein vorhin von mir aufgestellt.

Die gegebene einfallende Welle ist dann wieder nach diesen uniradialen Schwingungen zu zerlegen, um analog wie vorhin angedeutet daraus die uniradialen Schwingungen der reflectirten Welle zu erhalten, welche zu einer zusammensetzen sind.

Behandeln wir endlich den Fall der totalen Reflexion an der Grenze zweier isotroper Medien, so handelt es sich nur darum, die aus dem Vorhergehenden für die Schwingungsellipse der gebrochenen Welle folgenden Daten zu eliminiren, um direct den Schwingungszustand der total reflectirten Welle aus dem der einfallenden zu erhalten.

Es werden hier $a_{11} = a_{22} = a_{33} = c^2$, $a_{12} = a_{23} = a_{31} = 0$. Unter Berücksichtigung ferner der Incompressibilitätsgleichung, welche hier lautet:

$$A + irC = 0,$$

folgen dann die Gleichungen:

$$\begin{aligned} A_e - A_r &= -(i/r) \operatorname{ctg} i_e A, \\ B_e - B_r &= ic^2 r \operatorname{tg} i_e B, \end{aligned}$$

welche schon für die uniradialen Schwingungen der ordinär gebrochenen Welle im Falle optisch einaxiger Medien gefunden waren.

1) cf. Mac Cullagh, Coll. Works, 1880. p. 192 oben.

2) cf. Mac Cullagh, Coll. Works, 1880. p. 182 u. 183.

Aus denselben folgen in Verbindung mit:

$$\begin{aligned} A_e + A_r &= A, & B_e + B_r &= B, \\ A_r(r \operatorname{tg} i_e - i) &= A_e(r \operatorname{tg} i_e + i), \\ B_r(1 + ic^2 r \operatorname{tg} i_e) &= B_e(1 - ic^2 r \operatorname{tg} i_e), \\ A_r &= A_e \left(-\frac{1 - r^2 \operatorname{tg}^2 i_e}{1 + r^2 \operatorname{tg}^2 i_e} + i \frac{2r \operatorname{tg} i_e}{1 + r^2 \operatorname{tg}^2 i_e} \right), \\ B_r &= B_e \left(\frac{1 - a^4 r^2 \operatorname{tg}^2 i_e}{1 + a^4 r^2 \operatorname{tg}^2 i_e} - i \frac{2a^2 r \operatorname{tg} i_e}{1 + a^4 r^2 \operatorname{tg}^2 i_e} \right). \end{aligned}$$

Setzen wir:

$$r \operatorname{tg} i_e = \operatorname{tg} i', \quad a^2 r \operatorname{tg} i_e = \operatorname{tg} i'',$$

so folgt:

$$\begin{aligned} p_r \cos \alpha_r &= -\cos 2i' p_e \cos \alpha_e - \sin 2i' q_e \cos \alpha'_e, \\ q_r \cos \alpha'_r &= \sin 2i' p_e \cos \alpha_e - \cos 2i' q_e \cos \alpha'_e; \\ p_r \cos \beta_r &= \cos 2i'' p_e \cos \beta_e + \sin 2i'' q_e \cos \beta'_e, \\ q_r \cos \beta'_r &= -\sin 2i'' p_e \cos \beta_e + \cos 2i'' q_e \cos \beta'_e; \\ p_r \cos \gamma_r &= \cos 2i' p_e \cos \gamma_e + \sin 2i' q_e \cos \gamma'_e, \\ q_r \cos \gamma'_r &= -\sin 2i' p_e \cos \gamma_e + \cos 2i' q_e \cos \gamma'_e. \end{aligned}$$

Es ist hieraus unmittelbar wieder die Relation ersichtlich:

$$p_r^2 + q_r^2 = p_e^2 + q_e^2.$$

Diese Formeln befinden sich in vollständiger Uebereinstimmung mit den von Fresnel und F. E. Neumann aufgestellten (wo linear polarisirtes Licht auffällt), ihre Form ist nur eine andere.

Das Licht falle innerhalb eines anisotropen Mediums auf.

Es soll nun noch auf die Fälle eingegangen werden, in denen die totale Reflexion innerhalb eines anisotropen Mediums¹⁾ erfolgt. Hier kann von uniradialen Schwingungen im früheren Sinne nicht die Rede sein. Die einfallenden und reflectirten Wellen sind sämmtlich linear polarisirt anzusetzen, sie befolgen nach Richtung und Polarisation die schon von Fresnel gegebenen Gesetze, mit dem einzigen Unterschiede, dass beim Act der Reflexion eine Phasendifferenz entsteht; dieselbe kann jedoch, da die beiden reflectirten

1) cf. Mac Cullagh, Coll. Works, 1880. p. 193.

tirten Wellen sich nach verschiedenen Richtungen fortpflanzen und linear polarisirt sind, durch die Beobachtung nicht weiter controlirt werden. Die gebrochenen Wellen befinden sich dagegen in einem elliptischen Schwingungszustand und befolgen die früher von mir abgeleiteten Gesetze. Es handelt sich um die Intensitätsverhältnisse der total reflectirten Wellen.

Es werde im Folgenden der Fall behandelt, dass beide reflectirte Wellen total reflectirt sind. Zwischen diesem Falle und dem, dass beide reflectirte Wellen partiell reflectirt sind, liegt der Fall, dass die eine reflectirte Welle total, die andere partiell reflectirt ist. Auch dieser Fall ist im Folgenden enthalten, insofern nur eine der Phasendifferenzen $\delta = 0$ zu setzen und für die zugehörige gebrochene Welle $\epsilon = 1$ und $q = 0$ anzunehmen ist.

Es sei die einfallende Welle gegeben durch:

$$\xi_e = p_e \cos a_e \sin \varphi_e, \quad \eta_e = p_e \cos b_e \sin \varphi_e, \\ \zeta_e = p_e \cos c_e \sin \varphi_e,$$

wo:
$$\varphi_e = \frac{2\pi}{\lambda_e} (x' \sin i_e + z' \cos i_e - s_e t),$$

so werden die beiden reflectirten Wellen anzusetzen sein:

$$\xi_{r1} = p_{r1} \cos a_{r1} \sin (\varphi_{r1} + \delta_1), \quad \xi_{r2} = p_{r2} \cos a_{r2} \sin (\varphi_{r2} + \delta_2), \\ \eta_{r1} = p_{r1} \cos b_{r1} \sin (\varphi_{r1} + \delta_1), \quad \eta_{r2} = p_{r2} \cos b_{r2} \sin (\varphi_{r2} + \delta_2), \\ \zeta_{r1} = p_{r1} \cos c_{r1} \sin (\varphi_{r1} + \delta_1), \quad \zeta_{r2} = p_{r2} \cos c_{r2} \sin (\varphi_{r2} + \delta_2),$$

wo:
$$\varphi_{r1} = \frac{2\pi}{\lambda_{r1}} (x' \sin i_{r1} + z' \cos i_{r1} - s_{r1} t), \\ \varphi_{r2} = \frac{2\pi}{\lambda_{r2}} (x' \sin i_{r2} + z' \cos i_{r2} - s_{r2} t),$$

wo ferner der Index 1 sich auf die ordinäre, 2 auf die extraordinäre Welle beziehe.

Es können hierin gesetzt werden¹⁾:

$$\cos a = \cos \vartheta \cos i, \quad \cos b = \sin \vartheta, \quad \cos c = -\cos \vartheta \sin i,$$

und es folgen bei gegebenem i_e die $i_{r1} i_{r2}$ aus:

$$\left[a_{11} - 2a_{13} \operatorname{tg} i + \left(a_{33} - \frac{s_e^2}{\sin^2 i_e} \right) \operatorname{tg}^2 i \right] \left[a_{22} + \left(a_{22} - \frac{s_e^2}{\sin^2 i_e} \right) \operatorname{tg}^2 i \right] \\ - (a_{12} - a_{32} \operatorname{tg} i)^2 (1 + \operatorname{tg}^2 i) = 0,$$

1) cf. Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 370 u. 371.

und die zu den i gehörigen ϑ aus:

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{a_{12} + (s_e^2 / \sin^2 i) \sin^2 i}{a_{12} \cos i - a_{22} \sin i}.$$

Die beiden gebrochenen Wellen setzen wir wie früher an:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \varepsilon_1 (p_1 \cos a_1 \sin \varphi_1 + q_1 \cos a_1' \cos \varphi_1), \\ \eta_{11} &= \varepsilon_1 (p_1 \cos b_1 \sin \varphi_1 + q_1 \cos b_1' \cos \varphi_1), \\ \zeta_1 &= \varepsilon_1 (p_1 \cos c_1 \sin \varphi_1 + q_1 \cos c_1' \cos \varphi_1), \end{aligned}$$

wo: $\varepsilon_1 = e^{-\frac{2\pi}{\lambda_1} r_1 z'}$,

$$\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} (x' \sin \omega_1 + z' \cos \omega_1 - s_1 t),$$

$$\begin{aligned} \xi_2 &= \varepsilon_2 (p_2 \cos a_2 \sin \varphi_2 + q_2 \cos a_2' \cos \varphi_2), \\ \eta_{21} &= \varepsilon_2 (p_2 \cos b_2 \sin \varphi_2 + q_2 \cos b_2' \cos \varphi_2), \\ \zeta_2 &= \varepsilon_2 (p_2 \cos c_2 \sin \varphi_2 + q_2 \cos c_2' \cos \varphi_2), \end{aligned}$$

wo: $\varepsilon_2 = e^{-\frac{2\pi}{\lambda_2} r_2 z'}$.

$$\varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2} (x' \sin \omega_2 + z' \cos \omega_2 - s_2 t).$$

Setzen wir jetzt zur Abkürzung:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \cos \delta_1 + i \sin \delta_1, & \Delta_2 &= \cos \delta_2 + i \sin \delta_2, \\ A_1 &= p_1 \cos a_1 + i q_1 \cos a_1', & A_2 &= p_2 \cos a_2 + i q_2 \cos a_2', \\ B_1 &= p_1 \cos b_1 + i q_1 \cos b_1', & B_2 &= p_2 \cos b_2 + i q_2 \cos b_2', \\ C_1 &= p_1 \cos c_1 + i q_1 \cos c_1', & C_2 &= p_2 \cos c_2 + i q_2 \cos c_2'. \end{aligned}$$

so liefern die Grenzbedingungen von der Gleichheit der Ver-
rückungscomponenten:

$$\overline{\xi_e + \xi_{r1} + \xi_{r2}} = \overline{\xi_1 + \xi_2},$$

$$\overline{\eta_{1e} + \eta_{r1} + \eta_{r2}} = \overline{\eta_{11} + \eta_{21}},$$

$$\overline{\zeta_e + \zeta_{r1} + \zeta_{r2}} = \overline{\zeta_1 + \zeta_2}$$

die Gleichungen:

$$p_e = \cos a_e + \Delta_1 p_{r1} \cos a_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos a_{r2} = A_1 + A_2,$$

$$p_e = \cos b_e + \Delta_1 p_{r1} \cos b_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos b_{r2} = B_1 + B_2,$$

$$p_e = \cos c_e + \Delta_1 p_{r1} \cos c_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos c_{r2} = C_1 + C_2.$$

Das Neumann-Kirchhoff'sche Princip:

$$\frac{a_{21}}{a_{11}} \frac{\partial}{\partial z'} (\overline{\eta_{1e} + \eta_{r1} + \eta_{r2}}) - \frac{a_{23}}{a_{13}} \frac{\partial}{\partial x'} (\overline{\eta_{1e} + \eta_{r1} + \eta_{r2}})$$

$$+ \frac{a_{22}}{a_{12}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} (\overline{\zeta_e + \zeta_{r1} + \zeta_{r2}}) - \frac{\partial}{\partial z'} (\overline{\xi_e + \xi_{r1} + \xi_{r2}}) \right\}$$

$$= \frac{a'_{21}}{a'_{11}} \frac{\partial}{\partial z'} (\overline{\eta_1 + \eta_2}) - \frac{a'_{23}}{a'_{13}} \frac{\partial}{\partial x'} (\overline{\eta_1 + \eta_2}) + \frac{a'_{22}}{a'_{12}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} (\overline{\zeta_1 + \zeta_2}) - \frac{\partial}{\partial z'} (\overline{\xi_1 + \xi_2}) \right\}$$

liefert die Gleichungen:

$$\frac{a_{21}}{a_{11}} \left\{ p_e \cos b_e \operatorname{ctg} i_e + \Delta_1 p_{r1} \cos b_{r1} \operatorname{ctg} i_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos b_{r2} \operatorname{ctg} i_{r2} \right\}$$

$$- \frac{a_{23}}{a_{13}} \left\{ p_e \cos b_e + \Delta_1 p_{r1} \cos b_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos b_{r2} \right\}$$

$$+ \frac{a_{22}}{a_{12}} \left\{ p_e \cos c_e + \Delta_1 p_{r1} \cos c_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos c_{r2} \right\}$$

$$- \frac{a'_{22}}{a'_{12}} \left\{ p_e \cos a_e \operatorname{ctg} i_e + \Delta_1 p_{r1} \cos a_{r1} \operatorname{ctg} i_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos a_{r2} \operatorname{ctg} i_{r2} \right\}$$

$$= -A_1 \frac{a'_{22} \cos \omega_1 + i r_1}{a'_{12} \sin \omega_1} - B_1 \left(\frac{a'_{23}}{a'_{13}} - \frac{a'_{21} \cos \omega_1 + i r_1}{a'_{11} \sin \omega_1} \right) + C_1 \frac{a'_{22}}{a'_{12}}$$

$$- A_2 \frac{a'_{22} \cos \omega_2 + i r_2}{a'_{12} \sin \omega_2} - B_2 \left(\frac{a'_{23}}{a'_{13}} - \frac{a'_{21} \cos \omega_2 + i r_2}{a'_{11} \sin \omega_2} \right) + C_2 \frac{a'_{22}}{a'_{12}}.$$

Als Unbekannte sind hierin zu betrachten:

$$\Delta_1 p_{r1}, \Delta_2 p_{r2}, p_1, p_2,$$

indem die Verhältnisse $p_1/q_1, p_2/q_2$ nach dem Früheren ja bekannt sind.

Ist das angrenzende Medium ein isotropes, dann ist:

$$\frac{a_{11}}{a_{12}} = \frac{a'_{22}}{a'_{23}} = \frac{a'_{33}}{a'_{31}} = c'^2, \quad \omega = \frac{\pi}{2}, \quad r = \sqrt{1 - \frac{c'^2}{c'^2 \sin^2 i_e}},$$

und es existirt nur eine gebrochene Welle.

Wir setzen die Hauptlichtgeschwindigkeit in diesem isotropen Medium $c' = 1$, dann wird im Neumann-Kirchhoff'schen Princip die erste Gleichung auf der rechten Seite:

$$-irA + C = -(i/r)A(r^2 - 1) = (i/r)Ac^2/\sin^2 i_e,$$

die zweite Gleichung auf der rechten Seite:

$$irB.$$

In Verbindung mit den ersten beiden Gleichungen:

$$p_e \cos a_e + \Delta_1 p_{r1} \cos a_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos a_{r2} = A,$$

$$p_e \cos b_e + \Delta_1 p_{r1} \cos b_{r1} + \Delta_2 p_{r2} \cos b_{r2} = B$$

lassen sich dann A und B eliminiren.

Wir können setzen¹⁾:

$$\begin{aligned} \cos a_e &= \cos \vartheta_e \cos i_e, & \cos a_{r1} &= -\cos \vartheta_{r1} \cos i_{r1}, & \cos a_{r2} &= -\cos \vartheta_{r2} \cos i_{r2} \\ \cos b_e &= \sin \vartheta_e, & \cos b_{r1} &= \sin \vartheta_{r1}, & \cos b_{r2} &= \sin \vartheta_{r2}, \\ \cos c_e &= -\cos \vartheta_e \sin i_e, & \cos c_{r1} &= \cos \vartheta_{r1} \sin i_{r1}, & \cos c_{r2} &= \cos \vartheta_{r2} \sin i_{r2} \end{aligned}$$

und für $A_1 p_{r1}$, $A_2 p_{r2}$ folgen die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0 &= p_e \left[\left(\frac{a_{21}}{a_{11}} \operatorname{ctg} i_e - \frac{a_{23}}{a_{13}} \right) \sin \vartheta_e - \frac{a_{22} \cos \vartheta_e}{a_{12} \sin i_e} - i_r \frac{(1/r)(c^2/\sin^2 i_e) \cos i_e \cos \vartheta_e}{\sin \vartheta_e} \right] \\ + A_1 p_{r1} &\left[\left(\frac{a_{21}}{a_{11}} \operatorname{ctg} i_{r1} - \frac{a_{23}}{a_{13}} \right) \sin \vartheta_{r1} + \frac{a_{22} \cos \vartheta_{r1}}{a_{12} \sin i_{r1}} \pm i_r \frac{(1/r)(c^2/\sin^2 i_e) \cos i_{r1} \cos \vartheta_{r1}}{\sin \vartheta_{r1}} \right] \\ + A_2 p_{r2} &\left[\left(\frac{a_{21}}{a_{11}} \operatorname{ctg} i_{r2} - \frac{a_{23}}{a_{13}} \right) \sin \vartheta_{r2} + \frac{a_{22} \cos \vartheta_{r2}}{a_{12} \sin i_{r2}} \pm i_r \frac{(1/r)(c^2/\sin^2 i_e) \cos i_{r2} \cos \vartheta_{r2}}{\sin \vartheta_{r2}} \right] \end{aligned}$$

Wir wollen diese Formeln auf den Fall anwenden, dass die totale Reflexion innerhalb eines optisch einaxigen Mediums erfolgt ($b = c$).

Fällt eine ordinäre Welle auf, dann ist:

$$\frac{\sin^2 i_e}{c^2} = \frac{\sin^2 i_{r1}}{c^2} = \frac{\sin^2 i_{r2}}{a^2 - (a^2 - c^2) l_{r2}^2},$$

und wir können setzen, wenn χ das Azimut des Hauptschnittes gegen die Einfallsebene ist:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_e &= \frac{h \sin i_e - f \cos i_e \cos \chi}{\sqrt{1 - l_e^2}}, & \sin \vartheta_e &= \frac{h \sin \chi}{\sqrt{1 - l_e^2}}, \\ -\cos \vartheta_{r1} &= \frac{h \sin i_{r1} + f \cos i_{r1} \cos \chi}{\sqrt{1 - l_{r1}^2}}, & \sin \vartheta_{r1} &= \frac{h \sin \chi}{\sqrt{1 - l_{r1}^2}}, \\ \sin \vartheta_{r2} &= \frac{h \sin i_{r2} + f \cos i_{r2} \cos \chi}{\sqrt{1 - l_{r2}^2}}, & \cos \vartheta_{r2} &= \frac{h \sin \chi}{\sqrt{1 - l_{r2}^2}}. \end{aligned}$$

Vernachlässigen wir den Unterschied der Electricitätsaxen, dann können wir setzen:

$$\begin{aligned} a_{11} &= a_{22} = a_{33} = c^2, \\ a_{12} &= a_{23} = a_{31} = 0, \\ \vartheta_{r1} &= \vartheta_r & \vartheta_{r2} &= \vartheta_r - \pi/2, \\ i_{r1} &= i_{r2} = i_r = \pi - i_e, \end{aligned}$$

1) Die Ansätze für die reflectirten Wellen sind hier anders als p. 295 getroffen, um später eine Vergleichung mit F. E. Neumann'schen Formeln besser zur Anwendung bringen zu können.

und erhalten:

$$\begin{aligned} A_1 p_{r1} \cos \vartheta_r + A_2 p_{r2} \sin \vartheta_r &= p_e \cos \vartheta_e \frac{r + i \operatorname{ctg} i_e}{r - i \operatorname{ctg} i_e}, \\ A_1 p_{r1} \sin \vartheta_r - A_2 p_{r2} \cos \vartheta_r &= p_e \sin \vartheta_e \frac{c^2 \operatorname{ctg} i_e - ir}{c^2 \operatorname{ctg} i_e + ir}. \end{aligned}$$

Daraus folgen die schon von F. E. Neumann¹⁾ — aber auf Grund des Fresnel'schen Raisonnements (Deutung des Imaginären) — gegebenen Formeln:

$$\begin{aligned} p_{r1}^2 &= p_e^2 [\cos^2(\vartheta_e - \vartheta_r) + L_1 \sin 2\vartheta_e \sin 2\vartheta_r], \\ p_{r2}^2 &= p_e^2 [\sin^2(\vartheta_e - \vartheta_r) - L_1 \sin 2\vartheta_e \sin 2\vartheta_r], \end{aligned}$$

wo:

$$L_1 = \frac{\sin^4 i_e}{c^2 - (1 + c^2) \sin^2 i_e}.$$

Fällt dagegen eine extraordinäre Welle auf, so ist:

$$\frac{\sin^2 i_e}{a^2 - (a^2 - c^2) l_e^2} = \frac{\sin^2 i_{r1}}{c^2} = \frac{\sin^2 i_{r2}}{a^2 - (a^2 - c^2) l_{r2}^2}.$$

Wir können setzen:

$$-\sin \vartheta'_e = \frac{h \sin i_e - f \cos i_e \cos \chi}{\sqrt{1 - l_e^2}}, \quad \cos \vartheta'_e = \frac{h \sin \chi}{\sqrt{1 - l_e^2}}.$$

Vernachlässigen wir wieder den Unterschied der Elasticitätsachsen, so können wir die hier folgenden Formeln direct hinschreiben, wenn wir in den vorigen Formeln $\vartheta_e = \vartheta'_e + \pi/2$ einsetzen, wo ϑ'_e das Polarisationsazimut der extraordinär auffallenden Welle ist, und haben²⁾:

$$\begin{aligned} p_{r1}^{\prime 2} &= p_e^{\prime 2} [\cos^2(\vartheta'_e - \vartheta_r) - L_1 \sin 2\vartheta'_e \sin 2\vartheta_r], \\ p_{r2}^{\prime 2} &= p_e^{\prime 2} [\cos^2(\vartheta'_e - \vartheta_r) + L_1 \sin 2\vartheta'_e \sin 2\vartheta_r]. \end{aligned}$$

Diese Formeln zeigen wieder, wie zu erwarten stand, die für die totale Reflexion charakteristischen Relationen:

$$p_e^2 = p_{r1}^2 + p_{r2}^2, \quad p_e^{\prime 2} = p_{r1}^{\prime 2} + p_{r2}^{\prime 2}.$$

1) F. E. Neumann, Abh. d. Berl. Acad. 1835. p. 73. Ich habe mich durch Nachrechnen aus den Formeln (7) und (8) p. 71 daselbst überzeugt, dass die Neumann'schen Formeln durch zwei Druckfehler entstellt sind, die auch aus dem Obigen sich ergeben. Neumann's $\frac{y'}{z}$ ist gleich $\frac{\vartheta'_e}{\vartheta_e}$.

2) Neumann's $\frac{y''}{z}$ ist unser $\frac{\vartheta_e}{\vartheta_{r2}} = \vartheta_r - \pi/2$.

Im übrigen rechtfertigen sie die Erweiterung der Fresnel'schen Betrachtungen — betreffend die Deutung des Imaginären bei totaler Reflexion — auf einaxige Medien, welche bis dahin nur für isotrope Medien bewiesen worden sind.

Königsberg i. Pr., 1885/86.

VI. *Potentialverstärker für Messungen;* *von W. Hallwachs.*

(Hierzu Taf. II Fig. 16.)

§ 1.

Electrometrische Messungen kleinerer Potentiale etwa von der Grössenordnung eines Volt lassen sich nicht wohl direct mit dem Electrometer ohne weitere Hilfsapparate bewerkstelligen. Der Versuch hierzu ausreichende Electrometer zu construiren, scheidert daran, dass die electrostatischen Kräfte, welche die Electrometertheile bei der Ladung auf Potentiale von der genannten Grössenordnung ausüben würden, zu klein sind, um zur Messung gelangen zu können. Man hat daher seine Zuflucht entweder zu Hilfsladungen oder zu Condensatoren genommen, ist jedoch nicht dazu gelangt, diese Apparate so einzurichten, dass man genauere Messungen unter hinreichend constanter Empfindlichkeit ausführen kann, wie es für viele Zwecke wünschenswerth ist. Die Hilfsladungen leiden, auch wenn sie von galvanischen Säulen geliefert werden, an Inconstanz und veranlassen eine Reihe von fortlaufenden Controlmessungen. Bei der Anwendung eines Condensators ist man erstens von den Capacitätsverhältnissen abhängig: man muss, um auch bei Anwendung kleinerer Ladungspotentiale genügende Ladungen zu erhalten, die Dimensionen des Condensators entweder unbehülflich gross wählen, oder aber die Platten bei der Ladung in solche Nähe bringen, dass eine Constanz der Verstärkungszahl des Apparates nicht mehr zu erreichen ist.

Gerade die empfindlichsten Instrumente, die Quadrantelectrometer, weisen eine so grosse Capacität auf, dass sich die Anwendung eines einfachen Condensators aus den gegebenen Gründen zur Verstärkung der Ladung bei Messungen nicht eignet. Dazu kommt noch zweitens, dass der Electricitätsverlust, welchen die Anwendung des Condensators mit sich bringt, bei der grossen Schwingungsdauer der Quadrantelectrometer zu erheblich wird.

Wendet man aber den Condensator wiederholt an, indem man den Collector nach der Verbindung mit dem Electrometer immer wieder der Condensatorplatte gegenüberstellt, ladet und mit dem Electrometer in Berührung bringt, so wird bei genügend schnellem Tempo dieses Vorgangs der Einfluss des Electricitätsverlustes verschwinden. Ausserdem erreicht dann das Potential auf dem Electrometer schliesslich denselben Werth, wie auf der freien Collectorplatte, wird also gleich dem zur Ladung verwendeten Potential multiplicirt mit der Verstärkungszahl des Condensators. Auf diese Weise macht man sich in weiten Grenzen unabhängig von der Capacität des Electrometers und kann daher für den Condensator kleinere Dimensionen und kleinere Verstärkungszahl wählen, wodurch sich die Constanz des letzteren sichern lässt.

Nach diesem Princip, bei dessen Auffindung mich eine Bemerkung des Hrn. F. Kohlrausch sehr unterstützte, wurde ein im Folgenden beschriebener Potentialverstärker construirt. Derselbe soll im Verein mit dem vor kurzem beschriebenen Electrometer¹⁾ dazu dienen, Potentiale von der Grössenordnung eines Volt unter constanter und dabei genügend grosser Empfindlichkeit zu messen (ein Daniell gibt bei 3 m Abstand 300 Scalentheile Ausschlag beim Commutiren der Quadranten).

§ 2. Beschreibung des Apparates.

Der Potentialverstärker (s. Fig. 16) ist im wesentlichen ein Halbcylindercondensator, dessen Collector in Rotation versetzt

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

und so immer wieder von neuem der Condensatorplatte gegenüber gestellt und dann von ihr entfernt werden kann.

Zur Herstellung des Halbcylindercondensators dient ein Messingrohr *a*, welches an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen Längsausschnitte *b* erhält. Die Enden des Rohres werden durch Hartgummistücke *c* von der Form eines Systems von Radspeichen getragen, welche die Rotation um die feststehende stählerne Axe *d* vermitteln und die beiden durch Furchen *b* getrennten Theile des Messingrohrs sowohl voneinander, als auch von der Axe isoliren. Diese beweglichen Messinghalbcylinder laufen in ihrer tiefsten Stellung ganz in dem 6 mm breiten Zwischenraum zwischen zwei feststehenden Messinghalbcylindern *e* und *f*, deren innerer an die feststehende Axe angeschraubt ist, während der äussere auf dem den Apparat tragenden Brette ruht. Beide stehen mit der Erde in leitender Verbindung, gestatten also eine bedeutende electricische Ladung der beweglichen Halbcylinder, sobald dieselben, in ihre tiefste Stellung gelangt, mittelst seitlicher Fortsätze *g* die Contactfeder *h* berühren, welche die Zufuhr der Electricität von der Potentialquelle vermittelt. Von der aufgenommenen Ladung gibt die Collectorplatte in ihrer höchsten Stellung einen Theil an das Electrometer ab, indem sie die zu demselben führende Contactfeder *i* streift. Die beiden Contacte *h* und *i* bestehen aus Streifen von hartem Neusilberblech und werden von der oberen Kante der dreieckigen Messingfortsätze *g* nur leicht gestreift, sodass sie keine Aenderungen ihrer Stellung durch das Anschlagen erleiden, und die Capacität der Messinghalbcylinder innerhalb der Berührungsdauer constant bleibt. Die Contactfedern sind an harte, genügend dicke Messingdrähte angelöthet, welche von Hartgummisäulen *ku* und *l* gehalten werden und mit Klemmschrauben in Verbindung stehen.

Zur Drehung des Apparates läuft über die Rolle *o* eine Transmission von Messingdraht, welche durch eine ausserhalb des Apparates aufgestellte Rotationsvorrichtung in Bewegung gesetzt wird. Als solche diene meist eine neben dem Fernrohr aufgestellte, mit der Hand zu drehende Rolle mit Kurbel. Bei dieser Einrichtung lässt sich die Drehungs-

geschwindigkeit beliebig reguliren, sodass die Schwingungen des Electrometers schnell genügend beruhigt werden können. Ist es störend, die Rotation mit der Hand zu bewirken, so kann man sich eines geeigneten Motors bedienen; ein kleiner Griscom'scher electromagnetischer Motor erwies sich als geeignet.

Der ganze Apparat wird zur Abhaltung von äusserer Influenz und Vermeidung von Inconstanz der Verstärkungszahl in einen Messingkasten q eingesetzt, welcher bei genügender Höhe eine wesentliche Verminderung der Verstärkungszahl vermeiden lässt. Geeignete Einschnitte in demselben gestatten das Ueberschieben, auch ohne dass die Verbindungen mit den anderen Apparaten gelöst werden. Um die metallische Hülle zu vervollständigen, bedeckt auch die obere Fläche des Brettes, welches dem Apparat als Träger dient, ein Messingblech. Alle Metalltheile, mit Ausnahme der rotirenden Halbcylinder, stehen mit der Klemme r , zu welcher eine Erdleitung führt, in metallischer Verbindung.

Das Instrument ist von Hrn. Mechaniker W. Siedentopf in Würzburg hergestellt worden.

§ 3. Theorie des Apparates.

Im Folgenden soll gezeigt werden, in welcher Weise das Potential auf den mit dem Verstärker verbundenen Electrometertheilen ansteigt, secundäre Einflüsse mögen dabei zunächst unberücksichtigt bleiben (über dieselben s. § 5).

Wird an den Verstärker das Potential p angelegt, so nimmt der Collector eine gewisse Electricitätsmenge auf und hebt dieselbe während seines Ueberganges in die freie Lage auf das Potential P . Das Verhältniss $P:p$ ist der Verstärkungszahl v des Halbcylindercondensators gleich. Beim Berühren der oberen Contactfeder gibt der Collector einen Theil seiner Ladung PC , wenn C die Capacität in der freien Lage bedeutet, an das Electrometer von der Capacität γ ab, sodass auf demselben das Potential:

$$\psi_1 = P \frac{C}{C + \gamma}$$

entsteht. Gleich darauf führt der andere Halbcylinder, der in Bezug auf die Capacitätsverhältnisse dem ersten gleich

sein soll, von neuem die Electricitätsmenge PC heran. Bei der Berührung mit dem Electrometer, auf welchem sich schon die Ladung $\gamma\psi_1$ befindet, erhält das gemeinsame Potential den Werth ψ_2 , und es ist:

$$\psi_2(C + \gamma) = \gamma\psi_1 + CP,$$

woraus unter Benutzung des Werthes von ψ_1 folgt:

$$\psi_2 = P \frac{C}{C + \gamma} \left[1 + \frac{\gamma}{C + \gamma} \right].$$

Nach einer dritten Berührung des Electrometers mit dem Verstärker wird das Potential:

$$\psi_3 = P \frac{C}{C + \gamma} \left[1 + \frac{\gamma}{C + \gamma} + \left(\frac{\gamma}{C + \gamma} \right)^2 \right].$$

Schreiben wir einfacher:

$$\frac{\gamma}{C + \gamma} = v,$$

so wird das Potential ψ_n nach der n ten Berührung:

$$\psi_n = P(1 - v) [1 + v + v^2 + \dots + v^{n-1}] = P(1 - v^n).$$

Der Betrag, um welchen nach $\frac{1}{2}n$ Umläufen das Potential auf dem Electrometer noch hinter dem des freien Collectors zurückbleibt, ist also:

$$\frac{P - \psi_n}{P} = v^n.$$

Die Formel gibt die Anleitung dazu, wie gross die Capacität des Verstärkers und seine Umdrehungszahl gewählt werden müssen, damit bei den im Gebrauch befindlichen Electrometern das Potential genügend rasch zum Werthe P bis auf zu vernachlässigende Beträge ansteigt. Als genügend rasch ist es bei der Anwendung eines Quadrantelectrometers zu bezeichnen, wenn die Schwingungsdauer desselben durch die Art und Weise, wie hier geladen wird, keine erhebliche Vergrößerung erleidet, und innerhalb dieser Schwingungsdauer die Ladung bis auf zu vernachlässigende Beträge vollendet ist.

Den gestellten Anforderungen kann mit dem § 2 beschriebenen Apparate selbst bei Anwendung eines Quadrantelectrometers von ausnahmsweise grosser Capacität genügt werden, wie es bei den weiter unten mitzutheilenden Ver-

suchen benutzt und vor kurzem beschrieben worden ist.¹⁾ Ein Ueberblick über die gangbaren Constructionen des Quadrantelectrometers lehrt, dass der Verstärker in den einmal angenommenen Dimensionen bei allen anwendbar bleiben wird.

In unserem Fall war die Capacität des Electrometers in Doppelschaltung sechsmal so gross, wie die des freien Halbcylinders, sodass $\nu = \frac{6}{7}$ wird. Machte der Apparat, wie es gewöhnlich geschah, etwa 2,5 Umläufe in der Secunde, so war also nach 3; 6; 9, bezw. 12 Secunden die Ladung bis auf $\frac{1}{10}$; $\frac{1}{100}$; $\frac{1}{1000}$, bezw. $\frac{1}{10000}$ vollendet. Die Schwingungsdauer betrug wegen der gewünschten grossen Empfindlichkeit 22 Secunden, die Ladung war also innerhalb der Schwingungsdauer genügend vorgeschritten. Unter diesen Umständen verhielt sich das Electrometer gerade so, als ob es mit einem etwa neunmal so grossen Potential direct verbunden worden wäre, da die Verstärkungszahl etwa 9 betrug.

§ 4. Versuche.

Die Versuche mit dem Potentialverstärker, deren ausführlichere Mittheilung sogleich folgen wird, ergaben dessen Verstärkungszahl zu 9,355, sodass unter Anwendung des erwähnten Electrometers ein Daniell'sches Element bei 3 m Scalenabstand einen commutirten Ausschlag von 320 Scalentheilen lieferte. Die einzelnen Werthe der Verstärkungszahl wichen bei einer Reihe aufeinanderfolgender Bestimmungen im Maximum um 0,1 Proc. voneinander, um 0,06 Proc. vom Mittel ab. Im Laufe der Zeit trat keine wahrnehmbare Aenderung der erwähnten Grösse ein: dieselbe betrug z. B. am 8. März 9,355 (Mittel aus zehn Bestimmungen), am 23. März nach vielseitiger Benutzung des Apparates 9,354 (Mittel aus fünf Bestimmungen).

Zur Ermittlung der Verstärkungszahl wurden electrometrisch verschiedene Paare von Potentialen gemessen, deren grösseres bei directer Anlegung an das Electrometer etwa

1) Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886. (Dem Instrument wird eine zweite, kleinere Nadel beigegeben: $T = 8$ Sec., $k = 2,7$, welche $\frac{2}{3}$ der Empfindlichkeit gibt).

denselben Ausschlag ergab wie das andere kleinere bei Zwischenschaltung des Verstärkers, und deren Werth durch galvanometrische Bestimmungen festgelegt wurde. Das letztere geschah in der Weise, dass man von den Enden bekannter Widerstände zum Electrometer, resp. Verstärker abzweigte und den dieselben durchfliessenden Strom, welcher bei allen Versuchen nahe gleiche Stärke hatte, mit einem Wiedemann'schen Galvanometer mass. Bei den electrometrischen Messungen bediente man sich der Doppelschaltung¹⁾, da ja bei der Construction des Verstärkers die Absicht vorlag, eine electrometrische Messmethode für kleine Potentiale zu schaffen, welche nicht nur grosse, sondern hauptsächlich auch constante Empfindlichkeit aufwies, die letztere Forderung von dem benutzten Electrometer allein, bei der angegebenen Schaltungsweise aber erfüllt wurde. Zur Messung der einzelnen Potentiale ermittelte man die einseitigen Ausschläge für positive und negative Ladung aus Umkehrpunkten und nahm das Mittel, wodurch, wie die folgenden Versuche und die Betrachtungen des § 5 beweisen werden, secundäre Vorgänge ihren Einfluss auf das Resultat verloren. Der Verstärker stand durch eine Transmission von Messingdraht mit einer kleinen Drehvorrichtung in Verbindung, welche beim Fernrohr aufgestellt war. Das Umdrehen derselben geschah mit der Hand, wobei leicht eine geeignete Dämpfung der Schwingungen erzielt wurde. Der Verstärker machte etwa 2,5 Umdrehungen in der Secunde. Die Verbindungen zu demselben und dem Electrometer waren durch Messingröhren geführt, die Suspensionsröhre des Electrometers mit einem Drahtnetz umhüllt und sämtliche Hüllen zur Erde abgeleitet.

Um zunächst einen Anhalt über die bei Anwendung des Verstärkers zu erreichende Genauigkeit der Einzelmessung zu geben, sind in der folgenden Tabelle vergleichende Beobachtungen mit dem Electrometer und dem Galvanometer angeführt. n bedeutet den Electrometer-, N den Galvanometerauschlag, N/\sqrt{n} soll für jede der drei Reihen eine Constante sein.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 5. 1886.

n	N	$\frac{N}{\sqrt{n}}$	n	N	$\frac{N}{\sqrt{n}}$	n	N	$\frac{N}{\sqrt{n}}$
457,4	718,0	33,57	207,6	724,5	50,28	432,4	647,1	31,12
454,0	715,9	33,60	205,8	721,2	50,27	429,5	644,9	31,12
452,2	713,7	33,57	204,3	718,6	50,28	426,5	643,0	31,14
449,3	711,8	33,59	203,3	716,8	50,28	425,6	641,6	31,11
447,7	710,6	33,59	202,1	715,3	50,32	422,9	640,1	31,13
		33,58			50,29			31,12

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Abweichungen der Einzelmessungen vom jeweiligen Mittel im Maximum nur 0,06 Proc. erreichten.

Ferner ist zu erweisen, dass die Verstärkungszahl für verschiedene Ausschläge dieselbe bleibt; es wurde gefunden:

Electrometerrausschlag	450	205	
Verstärkungszahl	9,353	9,358	Mittel 9,355

Vierzehn Tage nach diesen Bestimmungen, während inzwischen der Verstärker vielfach benutzt worden war, ergab sich die Verstärkungszahl (bei einem Ausschlag von 430 Scalentheilen) zu 9,354, sodass eine Veränderung derselben in der angegebenen Periode nicht zu ermitteln war.

§ 5. Secundäre Einflüsse.

Die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Versuche weisen nach, dass die Messungen mit dem Verstärker eine Genauigkeit zulassen, welche nicht erheblich hinter der des Electrometers allein zurückbleibt.¹⁾ Dazu ist indess nöthig, für die Beseitigung secundärer Einwirkungen zu sorgen, welche theils electricischer, theils mechanischer Natur sind, und im Folgenden besprochen werden sollen.

a) Electricische Einflüsse. — Zunächst könnte man denken, dass wegen der Unmöglichkeit einer vollständigen Isolation das unter Anwendung des Verstärkers zu erreichende Maximalpotential etwas herabgedrückt werden könnte. Im § 3 wurde der Betrag, um welchen nach $\frac{1}{2}n$ Umdrehungen das Potential auf dem Electrometer noch hinter dem auf dem freien Collector zurückbleibt, hergeleitet, es war:

1) l. c. p. 32 u. p. 41.

$$\frac{P - \psi_n}{P} = v^n.$$

Verliert nun während einer halben Umdrehung der Collector ϵ , das Electrometer δ seiner Ladung, so findet sich durch eine einfache Rechnung:

$$\frac{P - \psi_n}{P} = v^n + \frac{\gamma}{C} \delta + \epsilon.$$

wo γ und C wie früher die Capacitäten des Electrometers und des Collectors sind. Es bleibt also, wenn auch v^n auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabgesunken ist, das Potential des Electrometers hinter dem des Collectors noch zurück. Indess werden bei den kleinen Potentialen, welche hier zur Messung gelangen, ϵ und δ sehr kleine Werthe haben. Versuche, bei denen die Isolationsverhältnisse absichtlich ungünstig gestaltet wurden, liessen kein Zurückbleiben des Potentials erkennen. Auch die aus den § 4 mitgetheilten Versuchen hervorgehende Constanz der Verstärkungszahl weist darauf hin, dass der Electricitätsverlust keinen merklichen Einfluss gewinnt.

Fassen wir einen anderen Vorgang ins Auge, dessen Wirkungen auf die Versuche nicht zu vernachlässigen sind. Im allgemeinen haben die rotirenden Halbcylinder auch bei Ableitung zur Erde schon eine kleine Potentialdifferenz gegen die feststehenden, welche, wenn die sämtlichen Halbcylinder nicht aus demselben Stück Blech geschnitten sind und nicht dieselbe Oberflächenbearbeitung erfahren haben, mehrere Hundertel Volt betragen kann. Dieselbe fügt sich zu dem zu messenden Potential hinzu, behält aber beim Commutiren des letzteren ihre Richtung bei, sodass sie bei genügender Kleinheit auf das Mittel der beiden durch Commutiren erhaltenen Ausschläge keinen Einfluss gewinnt. Bei dem von mir benutzten Instrument waren durch ein Missverständnis des Mechanikers die verschiedenen Theile des Verstärkers nicht aus demselben Blech gefertigt, wodurch zu Anfang erhebliche Differenzen der Einstellungen beim Commutiren des angelegten Potentials verursacht wurden; durch eine in vollkommen gleicher Weise vorgenommene Politur

sämmtlicher Halbcylinder wurden dieselben bedeutend herabgemindert, erreichten indess erst dann die wünschenswerthe Kleinheit als diejenigen Halbcylinder, welche bei Ableitung zur Erde das höhere Potential aufwiesen, auf ihrer Oberfläche etwas mit Wasser befeuchtet worden waren. Ihr Potential sank dann allmählich, und man konnte dem Betrag, um welchen es herunterging, durch Befeuchten eines grösseren oder kleineren Theiles der Oberfläche leicht die gewünschte Grösse geben. Auf diese Weise war es möglich, das Potential der feststehenden und rotirenden Halbcylinder abzugleichen. Während des Rotirens des Apparates schien dann die etwa noch vorhandene Potentialdifferenz Aenderungen zu erleiden, und zwar immer nach der gleichen Richtung hin, was sich aus kleinen Variationen der Ablenkungsdifferenz für positive und negative Ladung ergab, welche bei der quadratischen Empfindlichkeit des Instruments leicht zu erkennen waren. Diese Aenderungen gingen indess nicht so schnell vor sich, dass sie die Beobachtungen auch nur bis auf ein Tausendtel beeinflussen konnten. Ob dieselben indess wirklich einer Aenderung des Oberflächenpotentials der Halbcylinder während der Rotation oder anderen Ursachen, die sich noch zur Erklärung darbieten, zuzuschreiben sind, konnte nicht definitiv entschieden werden, da die Versuche eine Unterbrechung erleiden mussten.

Betrachten wir noch den Einfluss, welchen die Verstärkerhülle auf das Potential des freien Collectors ausübt. Setzen wir der Einfachheit halber voraus, dass die verschiedenen Halbcylinder keine Potentialdifferenz gegeneinander aufweisen, und dass die Verstärkerzuleitung mit der Erde in Verbindung steht. Beim Durchgang durch die Condensatorstellung verlieren dann die Halbcylinder ihre Ladung fast vollständig. Nachdem sie in die freie Stellung gelangt sind, herrscht auf ihnen ein Potential, welches durch die Beschaffenheit der inneren Oberfläche der Hülle bedingt ist. Stimmt diese mit derjenigen des freien Halbcylinders überein, so nimmt der letztere, wenn man ihn jetzt mit der Erde verbindet, keine Ladung auf; er thut dies aber, falls die erwähnte Gleichheit der Oberflächen nicht besteht. Wird

die Verbindung mit der Erde unterlassen, aber eine solche mit einem anderen Conductor, z. B. dem Electrometer, hergestellt, so wird dadurch auf diesem das Potential geändert: es muss von demselben Electricität zu dem freien Halbcylinder überströmen, welche bei der Rotation des Verstärkers weggeführt wird. Das Resultat der immer neuen Berührungen der freien Halbcylinder mit dem Electrometer besteht dann darin, dass auf letzterem das Potential um einen gewissen Betrag sinkt. Derselbe ist, wie eine detaillirte Rechnung des genaueren zeigt, gleich der Potentialabnahme, welche der bewegliche Halbcylinder nach dem Durchgang zwischen den festen Halbcylindern erleiden würde, wenn er mit der Erde in metallische Verbindung träte. Die durch den besprochenen Umstand verursachte Aenderung der Ladung des Electrometers bleibt dieselbe, wenn an den Verstärker noch ein zu messendes Potential angelegt wird. Dass dieselbe übrigens nur klein sein kann, ersieht man daraus, dass diejenigen Theile der Hülle, welche dem freien Halbcylinder zunächst liegen und daher für dessen Potential am meisten bestimmend sind, von den feststehenden Halbcylindern, also gleichem Metall, gebildet werden. Um weiter auch den Einfluss des gegen äussere Influenz schützenden, übersetzten Metallkastens herabzumindern, ist derselbe wie die Verstärkertheile aus Messing hergestellt worden.

b) Eliminirung der secundären electricischen Einflüsse bei der Messung. — Bei den Messungen mit dem Verstärker kann man sich leicht so einrichten, dass die erwähnten secundären Einflüsse das Resultat unberührt lassen. Da dieselben beim Commutiren des angelegten Potentials ihre Richtung behalten und im übrigen genügende Constanz besitzen, so wird ihre Wirkung einfach eliminirt, indem man das Mittel der Ablenkungen für positive und negative Ladung nimmt. Es tritt aber dadurch eine kleine Verwickelung ein, dass auch die im Electrometer selbst auftretenden Contactpotentialdifferenzen, wenigstens bei grösseren Ansprüchen an die Genauigkeit der Messung, zu berücksichtigen sind. Führt man mit Hülfe der früher gegebenen

Formeln ¹⁾ die Rechnung durch, so ergibt sich zunächst eine Messmethode, bei der sämtliche secundären Einflüsse, selbst wenn sie ziemlich erhebliche Beträge erreichen, soweit eliminiert werden, dass sie die Messung noch nicht bis auf ein Tausendtel beeinflussen. Dieselbe besteht darin, unter Commutiren des angelegten Potentials einseitige Ausschläge zu beobachten. Dabei darf aber, streng genommen, als Nullpunkt nicht die Einstellung gewählt werden, welche man bei directer Ableitung des Electrometers erhält, sondern diejenige, welche sich bei Verbindung mit dem zur Erde abgeleiteten Verstärker ergibt. Bei meinen Versuchen betrug die Abweichung zwischen beiden meist kaum 0,1 Scalentheile, war also dann zu vernachlässigen. Eine zweite Beobachtungsmethode besteht darin, das Vorzeichen des angelegten Potentials gleichzeitig mit den Quadrantenpaaren zu commutiren, wodurch Ausschläge nach entgegengesetzten Seiten gewonnen werden. Die Anwendung dieser Methode gibt aber bis auf ein Tausendtel genaue Resultate nur dann, wenn die Einstellung des mit dem abgeleiteten Verstärker verbundenen Electrometers sich bei Vertauschung der Quadranten nicht ändert. Auch kann hier, wie schon früher bemerkt worden ist ²⁾, die Ungleichheit der Quadrantenpaare eventuell eine kleine Correction verlangen, wenn eine Genauigkeit bis auf ein Tausendtel gewünscht wird. Im allgemeinen dürfte diese Versuchsanordnung etwa bis zu 0,001 Volt Fehler ergeben.

Das Vorhandensein der erwähnten secundären electrischen Einflüsse macht es unmöglich, bei der gewöhnlichen Art, unter Benutzung einer ladenden Hülfs säule, Potentiale zu messen, die Empfindlichkeit dadurch noch weiter zu steigern, dass man das zu messende Potential mit Hülfe des Verstärkers auf einen höheren Werth erhebt. Die zu verstärkenden Potentiale sind dann nicht gross genug gegen die, welche infolge der secundären Vorgänge auftreten.

1) l. c. p. 5. III.

2) l. c. p. 17. VIII.

c) Mechanischer Einfluss. — Man beobachtete noch eine kleine Abhängigkeit der Einstellung von der Umlaufzahl des Verstärkers. Bei der Steigerung der letzteren auf das Zehnfache (von 0,5 auf 5,2) ergaben sich die Potentiale um $\frac{1}{2}$ Proc. verschieden. Der Ausschlag war für kleinere Umlaufzahl grösser, konnte also nicht von einem Mangel an Isolation herrühren; ausserdem war er gleich für positive und negative Ladung, kann also auch nicht einer Electricitätsentwicklung seinen Ursprung verdanken. Die Aenderungen der Einstellung folgten der Aenderung der Drehungszahl unmittelbar und in constanter Weise. Dieselben müssen also wohl einer kleinen Veränderung der Verstärkungszahl des Apparates zugeschrieben werden, welche durch eine Gestaltsänderung des Apparates infolge der Drehung bedingt wird. Man gewöhnte sich unwillkürlich daran, den Verstärker ziemlich gleichmässig etwa 2,6mal in der Secunde, zu drehen. Nachdem einmal die verschiedenen Nebeneinflüsse erkannt, und die Messungen demgemäss auf die oben erwähnte Weise ausgeführt wurden, habe ich bei der Bestimmung desselben, galvanometrisch festgelegten Potentials nie Unterschiede erhalten, welche 0,1 Proc. überstiegen. Es war dabei nicht nöthig, den Verstärker gleich von dem Moment an, wo das Potential angelegt wurde, mit der Normalgeschwindigkeit zu drehen, sondern dieselbe braucht erst 2—3 Secunden vor Beobachtung des ersten Umkehrpunktes einzutreten. Man war daher nicht gehindert, die Schwingungen durch geeignete Handhabung der Transmissionskurbel zu dämpfen. Das letztere geschieht, falls der Verstärker durch einen Motor getrieben wird, mittelst des Commutators, welcher die Quadranten zu vertauschen gestattet.

§ 6.

Eine Potentialdifferenz zwischen den aus gleichem Material bestehenden Platten eines Condensators, wie sie p. 308 erwähnt worden ist, und zeitliche Aenderungen derselben hat schon R. Kohlrausch¹⁾ beobachtet und mit dem Namen

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 75. p. 96. 1848; 79. p. 190. 1850; 82. p. 9. 1851; 88. p. 469. 1853 u. a. a. O.

der Parteilichkeit des Condensators belegt. Derselbe hat zwar schliesslich die Erscheinung durch Influenzwirkungen zu erklären gesucht, wies jedoch auch schon darauf hin, dass „ein Grund derselben in dem bei beiden Platten nicht gleichzeitig erfolgenden allmählichen Oxydiren“ läge.¹⁾ Auch von anderer Seite sind Influenzwirkungen als Ursache der Erscheinung aufgefasst worden. Indess verschwand letztere nicht, als man die Influenzwirkungen durch Einschliessung der Apparate in zur Erde abgeleitete metallische Hüllen ausschloss.²⁾ Es blieb daher nur übrig, die Parteilichkeit durch äusserlich nicht merkbare Veränderungen der Oberfläche zu erklären. Dass dieselben wirklich darin bestehen, ging auch bei meinen Versuchen daraus hervor, dass, je mehr man sich bestrebte, die Oberflächen der Platten durch gleiche Behandlung auf gleichen Zustand zu bringen, um so mehr die Potentialdifferenzen sanken. Dieselben hatten dabei eine ähnliche Grösse, wie bei den Versuchen von R. Kohlrausch, bei denen sie unter verschiedenen Verhältnissen bis zu etwa 0,04 Volt anstiegen.³⁾ Hr. Schulze-Berge fand für einen vergoldeten Messingcondensator 0,01 Daniell. Sind die Condensatorplatten frisch polirt, so treten rasch Schwankungen der Potentialdifferenz ein, die Platten laufen mit der Zeit eine Spur an, und die Potentialdifferenz wird constanter. Gelindes Erwärmen, sowie geringes Befeuchten der Oberfläche drückt das Potential der Platte herab, und zwar nicht nur vorübergehend, sondern dauernd. Durch eine chemische Aenderung der Oberflächen, welche ja im Laufe der Zeit auftreten und bei verschiedenen Platten nicht gleich verlaufen wird, kann also die Erscheinung sich erklären lassen. Indess ist es immerhin möglich, dass auch die Gasbedeckung der Oberfläche nebenher eine Rolle spielt, und die Aenderung der Potentialdifferenz, welche bei der Rotation des Verstärkers auftritt (s. p. 309), weist darauf hin.

Würzburg u. Leipzig 1886.

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88. p. 469. 1853.

2) Schulze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293. 1881.

3) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 75. p. 96. 1848 u. 79. p. 190. 1850.

VII. *Ueber die Electricitätsleitung von festen Salzen unter hohem Druck*¹⁾; von L. Graetz.

1) So ausgebildet die Erfahrungen und Vorstellungen sind, welche wir von der Electricitätsleitung in gelösten Electrolyten, Salzen und Säuren auf Grund der ausgedehnten Untersuchungen der letzten Jahrzehnte haben, so gering sind unsere Kenntnisse über den entsprechenden Vorgang bei festen, resp. geschmolzenen Electrolyten. Von vornherein sollte man erwarten, dass die electricischen Vorgänge in einem homogenen Medium, z. B. in einem geschmolzenen Salze, einfachere seien, als in einem nicht homogenen, einer Lösung von Salz in Wasser. Die Erfahrung hat bisher das Gegentheil bewiesen. Für die Electricitätsleitung in Lösungen kennen wir einfache, vieles zusammenfassende Gesetze, für die Leitung in festen und geschmolzenen Salzen sind nur wenige, zerstreute Thatsachen bekannt, und alle unsere Kenntnisse darüber lassen sich durch die wenigen Zeilen zusammenfassen, welche G. Wiedemann²⁾ in seinem Werke darüber schreibt:

„Bei niederen Temperaturen leiten die festen Salze gar nicht, bei höheren beginnen sie schon weit unter ihrem Schmelzpunkt zu leiten, und ihre Leitungsfähigkeit wächst mit erhöhter Temperatur.“

Jedoch diese wenigen Erfahrungen rechtfertigen schon den Schluss, dass die Electricität in solchen festen Electrolyten ganz anders geleitet wird, als in Lösungen. Bei Lösungen kann man ja den electricischen Widerstand geradezu identificiren mit dem mechanischen Widerstand, der sich der Bewegung der electrolytischen Molecüle entgegensetzt. Damit würde übereinstimmen, dass geschmolzene Salze den Strom leiten, indem die Molecüle beweglich geworden sind, feste Salze aber nicht. Aber dass die blosse Temperaturerhöhung ein festes Salz leitend machen kann, noch lange

1) Aus den Sitzungsber. d. k. bair. Acad. vom 5. Juni 1886.

2) G. Wiedemann, *Electricität* 1. p. 558. 1882.

bevor es seinen Charakter als fester Körper verliert, macht die Uebertragung der Beweglichkeit als Grund oder Mittel der Electricitätsleitung auf solche Körper unmöglich. Dazu hat — obwohl es eines weiteren Grundes kaum bedarf — in der jüngsten Zeit W. Kohlrausch¹⁾ im Jodsilber einen Körper genauer untersucht, dessen electricischer Widerstand sich beim Erstarren, also beim Aufhören der Beweglichkeit, fast gar nicht ändert, und hat auch daraus den Schluss gezogen, dass ein Zusammenhang zwischen electrolytischer Leitungsfähigkeit und mechanischer Zähigkeit für Jodsilber undenkbar ist — ein Schluss, der aus der blossen Thatsache der Leitungsfähigkeit fester Salze mit derselben Nothwendigkeit zu ziehen war.

Es muss die Leitung der Electricität in solchen Körpern also auf andere Weise vermittelt werden, wie bei Lösungen, und da die Temperaturerhöhung einen so bedeutenden Einfluss auf die Leitungsfähigkeit hat, so schien die Hypothese berechtigt, dass die Wärmebewegung selbst mit bestimmend sei für die electricische Leitung. Erhöhung der Temperatur bewirkt nun — wenn man die allgemeinen Vorstellungen der kinetischen Gastheorie auf feste und flüssige Körper überträgt — einerseits eine Erhöhung der lebendigen Kraft, andererseits dadurch auch eine Vermehrung der Zahl der Zusammenstöße der Molecüle. Beide Verhältnisse könnten bestimmend sein für den Uebergang der Electricität. Stellt man sich jedoch den Process der Electricitätsleitung als einen molecularen vor — wie es die Electrolyse wahrscheinlich macht —, so wird man in der Zahl der Zusammenstöße den wesentlichen Factor sehen. Ist aber diese Ansicht berechtigt, so wird man auch ohne Temperaturerhöhung die festen Salze leitend machen können durch Erhöhung des Druckes, da auch die Druckerhöhung eine Vermehrung der Stosszahl hervorbringt. Die Stosszahl muss ja direct wie die Geschwindigkeit der Molecüle und wie die Dichte des Mediums wachsen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend habe ich versucht,

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 642. 1882.

ob man durch starke Erhöhung des Druckes bei der erwähnten Körperclassen dieselben Erscheinungen hervorbringen kann, wie durch Temperaturerhöhung, und dieser Versuch hat ein vollständiges, positives Resultat ergeben. Ist diese Thatsache, dass man durch Druckerhöhung feste Salze leitend machen kann, einmal constatirt, so lassen sich dieser Frage noch andere Seiten abgewinnen, die ausser Zusammenhang mit den angeführten Ueberlegungen sind.

Bekanntlich hat Hr. Spring¹⁾ in den letzten Jahren in einer Reihe von Arbeiten die Eigenschaften untersucht, welche feste Körper unter hohem Druck zeigen, und er fand, dass ausser der Vereinigung von gepulverten Stücken des Materials zu compacten Blöcken, auch durch Druck Legirungen von Metallen entstehen können, dass man Stoffe in allotrope Zustände überführen, chemische Verbindungen erzeugen, ja auch in gewissen Fällen Krystallisation hervorbringen könne. Diese Resultate wurden zwar von Jannetaz²⁾ und Friedel angezweifelt, aber dann von Friedel³⁾ selbst, nachdem Spring seine Versuche in dessen Laboratorium wiederholt hatte, voll bestätigt. Nur die Krystallbildung durch Druck hält Hr. Friedel noch nicht für streng bewiesen, obwohl er zugibt, dass Anzeichen davon vorhanden seien. Wenn nun durch Druck eine Polymerisation oder Allotropie oder gar Krystallbildung eintritt, so muss diese auf die electriche Leitungsfähigkeit einen deutlichen Einfluss haben, und dieser sich insbesondere dadurch zeigen, dass bei dieser Umwandlung die Zeit eine Rolle spielt, dass die Umwandlung nur allmählich vor sich geht.⁴⁾

Einige wenige Resultate, die bisher bekannt sind, lassen einen solchen Einfluss erkennen. So fand Beetz⁵⁾, dass rothes (quadratisch krystallisirendes) Quecksilberjodid den

1) Spring, Bull. de l'acad. roy. de Belg. (2) 45. 1878 bis (3) 7. 1884.

2) Jannetaz, Neel et Clermont Bull. de la société chim. de Paris. 40. p. 51. 1883.

3) Friedel, ebendas. p. 926. 1883.

4) Spring, Chem. Ber. 17. p. 1218. 1884.

5) Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 457. 1854.

Strom nicht leitet, aber schon bei 110° , wenn es in die gelbe octaëdrische Form übergeht, leitend wird. Foussereau¹⁾ fand den Widerstand von gelbem krystallinischem Phosphor 20000mal so gross, als von rothem, den Widerstand von octaëdrischem Schwefel grösser als von prismatischem. Auch bei Flüssigkeiten scheint eine Polymerisation der Molecüle deutlichen Einfluss auf die electricische Leitungsfähigkeit zu haben. So fand Grotrian²⁾, dass bei Cadmiumsalzen das moleculare Leitungsvermögen um so kleiner ist, je grösser die Concentration ist, was auf Polymerisation der Molecüle hinweist. Es könnten so auch durch hohen Druck sich Gruppen von Molecülen bilden, deren Leitungsfähigkeit eine bessere oder schlechtere sein könnte, als die der nicht polymerisirten Molecüle. Der Einfluss der Zeit, den ich bei einigen untersuchten Körpern feststellen konnte, lässt auf eine solche allmähliche Umlagerung in dem gepressten Salze schliessen.

Endlich will ich darauf hinweisen, dass die blossе Thatsache der starken Erhöhung der Leitungsfähigkeit von Salzen durch hohen Druck auch die Erklärung zulässt, dass der starke Druck den Uebergangswiderstand aufhebt, welcher sich bei der gewöhnlichen Beobachtung immer zwischen Electroden und Salz bilden kann. Es kann durch den blossen Uebergangswiderstand geschehen sein, dass bisher Salze bei niederen Temperaturen keine oder nur sehr schwache Leitung zeigten. Die Salze wurden gewöhnlich geschmolzen und dann um die Electroden herum erstarren gelassen, und man nahm an, dass dadurch genügender Contact hergestellt würde. In dieser Weise wurden z. B. die Versuche von E. Wiedemann³⁾ über Chlorblei und die erwähnten Versuche von W. Kohlrausch angestellt. Indess bilden sich beim Erstarren solcher Salze sicher häufig Risse und glatte Flächen, welche sich an die Electroden nicht unmittelbar anlegen und daher einen grossen Uebergangswiderstand erzeugen. Bei

1) Foussereau, Compt. rend. 97. p. 996. 1883.

2) Grotrian, Wied. Ann. 18. p. 177. 1883.

3) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1875.

Chlorblei z. B. hat Gross¹⁾ dieses Verhalten direct beobachtet. Auch die Contacte, wie sie Gross herstellt, durch einfach aufgegossenes Quecksilber, bieten keine Gewähr für den Ausschluss erheblicher Uebergangswiderstände. Es wäre daher möglich, dass der durch den Druck genügend gewordene Contact es ist, welcher die starke Erhöhung der Leitungsfähigkeit bedingt. Ich habe noch keinen entscheidenden Versuch anstellen können, welcher diese Möglichkeit bestätigte oder widerlegte. Die constatirte Thatsache verleihe dadurch nichts an Interesse. Es würde dadurch eben bewiesen sein, dass Salze bei gewöhnlicher Temperatur im festen Zustande die Electricität gut leiten, wenn man nur genügenden Contact herstellt.

Apparate und Beobachtungsmethode.

2) Der Apparat zum Pressen der Salze bestand aus einer starken Schraubenpresse, einem Presscylinder und einem Pressstempel.

Als Presscylinder benutzte ich zwei etwas verschieden construirte Apparate. Der meist benutzte Apparat bestand aus einem Hohlcylinder aus Gussstahl von 2,3 cm Wandstärke, 5,8 cm Höhe und einer genau ausgebohrten Cylinderhöhhlung von 1,9 cm Durchmesser. Der Cylinder war in der Mitte sorgfältig aufgeschnitten und die beiden Hälften konnten durch Dübel aneinander gepasst werden. An der äusseren Cylinderwand war oben und unten ein Schraubengewinde eingeschnitten. Das obere diente dazu, um einen Ring zum Zusammenhalten der beiden Hälften aufzuschrauben, das untere, um den Cylinder in die seitliche Wand einer Bodenplatte von Gussstahl einzuschrauben, die eine Dicke von 2,3 cm hatte. Man konnte durch Abschrauben des Ringes und Bodens und Auseinandernehmen der beiden Hälften des Cylinders die gepressten Salzblöcke leicht intakt herausnehmen.

Der andere Presscylinder war nicht aufgeschnitten, sondern bestand aus einem einzigen Stück, in welches von unten

1) Gross, Berl. Monatsber. 1877. p. 501.

her durch eine starke Schraube der Boden eingeschraubt wurde. Bei diesem Apparate mussten die Salzblöcke nach Abschraubung des Bodens durch Anwendung der Schraubepresse selbst herausgepresst werden.

In den Boden der Apparate war seitlich eine Klemmschraube für die Leitung eingesetzt.

Der Pressstempel bestand aus einem sorgfältig abgedrehten Eisencylinder, welcher in den Hohlraum des Cylinders passte, mit einem breiteren Kopf, auf welchem die Schraube der Presse durch ein zwischen gelegtes Metallstück wirkte. An dem Kopf des Stempels war die zweite Klemmschraube angebracht. Cylinder und Stempel mussten von einander isolirt werden. Ich benutzte dazu anfänglich Papier, dann aber, was weit sicherer und bequemer war, Glimmer. Aus der Glimmerfabrik von Raphael in Breslau erhielt ich Glimmerscheiben von ca. 0,1 mm Dicke, welche leicht cylinderförmig gebogen und an die Wand der Höhlung angelegt werden konnten. Die Ränder lagen noch 3—4 mm übereinander. Zu jedem Versuche wurde ein neues Glimmerblatt genommen. Selbstverständlich überzeugte ich mich von der genügenden Isolation, die stets ausgezeichnet war. Die Wand der Höhlung des Cylinders ebenso wie der Mantel des Stempels wurden ausserdem lackirt, und dies von Zeit zu Zeit wiederholt, sobald durch die Reibung die dünne Lackschicht gelitten hatte. In den Hohlraum des Presscylinders wurde das Salz gebracht, zuerst mit dem Stempel festgestampft und dann dem hohen Druck unterworfen. Um ein Maass für die Zusammendrückung zu haben, wurde durch einen Messingkeil, der zwischen die obere Fläche des Cylinders und den Kopf des Stempels eingeschoben wurde, die Höhe des Salzcyinders bestimmt. Ausserdem wurde nach Beendigung des Versuches die Höhe des Salzblockes direct gemessen. Die Schraubepresse (mit viereckigem Gewinde) war aus starkem Schmiedeeisen verfertigt. Der Schraubenumfang verhielt sich zur Höhe wie 11:1. An dem Schraubenkopfe wirkte ein eiserner zweiarmiger Hebel von je 50 cm Länge, der die Kraft um das 28 fache zu verstärken gestattete. Dieser Apparat gestattete natürlich nicht eine Messung

der Drucke, sondern nur eine Schätzung des Maximaldruckes. Unter der Annahme, dass die angewendete Maximalkraft 50 kg an den Enden des Hebels beträgt, berechnet sich der Maximalwerth (da die gepresste Fläche $2\frac{1}{2}$ qcm beträgt) zu:

$$\frac{50 \cdot 28 \cdot 11 \text{ kg}}{2,5 \text{ qcm}} = \text{ca. } 6200 \text{ Atmosphären.}$$

Indess wird dieser Druck sicher nicht erreicht wegen der Reibungswiderstände des Apparates. Wenn ich schätzungsweise annehme, dass diese 25—30 Proc. der Kraft absorbiren, so bliebe eine Maximaldruck von:

4000 — 4500 Atmosphären.

Dass dieses ungefähr die erreichte Grösse des effectiven Druckes ist, schliesse ich aus Folgendem. Hr. Spring¹⁾, der mit einem Apparate arbeitete, welcher Druckmessungen gestattete, gibt an, dass Kupfervitriol, welches als Pulver bekanntlich fast weiss ist, unter einem Druck von 3000 Atmosphären anfängt, zusammenzuwachsen und dabei nur an den Rändern blau ist. Bei einem Druck von 4000 Atmosphären ist es durch und durch blau, aber blasser als Kupfervitriolkrystalle. Bei einem Drucke von 6000 Atmosphären wird es wieder ganz dunkelblau. Mit meinem Apparate konnte ich nun dem gepulverten $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ eine durch und durch blaue, aber etwas blässere Farbe wiedergeben. Ich darf daraus schliessen, dass ich den Druck von etwa 4000 Atmosphären erreicht habe. Auch sonst konnte ich dieselben Erscheinungen hervorbringen, die Spring mit Drucken bis zu 4000 Atmosphären erreicht hat, Stoffe, die höhere Drucke, von 5000 Atmosphären an, zum Zusammenwachsen erfordern, konnte ich auch nicht in fester, nicht zerbröckelnder Form erhalten. Falls mir eine Fortsetzung dieser Versuche möglich sein wird, wird das wichtigste Erforderniss ein Pressapparat sein, der Druckmessungen gestattet, und eine Einrichtung, die gestattet, im Vacuum zu arbeiten.

Zur electricischen Messung wurde die Wheatstone'sche Brückencombination benutzt mit Anwendung von Wechsel-

1) Spring, Bull. de l'acad. de Belg. (2) 49. p. 360. 1880.

strömen, die durch einen Schlittenapparat erzeugt wurden. Die Stromunterbrechungen wurden durch eine kleine electromagnetische Maschine bewirkt, deren Axe ein Rad mit isolirenden und leitenden Scheiben trug, und die von einem Daniell getrieben wurde. In der Brücke war ein Electrodynamometer nach F. Kohlrausch. Die anderen Zweige wurden von einem Universalwiderstandskasten gebildet.

Die Contactflächen des Presscylinders und Stempels bestanden aus Platin. Dasselbe wurde zuweilen platinirt. Da aber die Platinirung bei dem starken Drucke sich gewöhnlich vom Platin löste und dann an dem Salze haftete, so wurde meistens ohne Platinirung der Electroden gearbeitet. Die Contactflächen hatten je $2\frac{1}{2}$ qcm Fläche, sodass jedenfalls nur eine sehr geringe Polarisation bestehen bleiben konnte. Platinirte und nicht platinirte Electroden gaben keine Differenz, die gegen die Unsicherheit der Druckbestimmung irgendwie ins Gewicht fallen konnte. Mit dieser Anordnung konnte ich noch bequem 5 Millionen S.-E. messen. Die Länge des durchströmten Salzcylinders machte ich im Minimum zu 0,6 mm, sodass ich, da der Querschnitt 2,5 qcm betrug, im Maximum specifische Widerstände (gegen Quecksilber) von:

$$2 \cdot 10^{12}$$

bestimmen konnte.

Die Vorbereitung der Substanzen und die Erkennung hygroscopischer Feuchtigkeit.

3) Die untersuchten Salze waren käuflich reine, nur von Chlorsilber habe ich mir selbst ausserdem eine Portion durch Fällen mit reiner Salzsäure aus salpetersaurem Silber hergestellt, die aber die gleichen Resultate gab, wie die käufliche. Die untersuchten Salze wurden entweder geschmolzen, im Exsiccator erkalten gelassen, dann sorgfältig aber rasch gepulvert und im Exsiccator aufbewahrt, oder sie wurden, soweit sie die Erhitzung ohne Zersetzung ertrugen, stark erhitzt, im Exsiccator aufbewahrt und kurz vor dem Gebrauch gepulvert. Die stark hygroscopischen Salze machten zuerst grosse Schwierigkeit; man konnte nicht sicher sein, ob sie nicht trotz dieser Vorbereitung Wasser

noch enthielten oder rasch wieder angezogen hatten. Der Versuch gibt aber selbst untrügliche Mittel, um diese Fehlerquelle, wo sie vorhanden ist, zu entdecken. Enthält nämlich ein Salz hygroskopische Feuchtigkeit, und wird es mit dieser dem starken Drucke ausgesetzt, so muss allmählich die Feuchtigkeit sich in die untersten Schichten des gebildeten Salzcyinders ziehen, und es muss daher, falls das trockene Salz schlechter leitet, als die Salzlösung, mit der Zeit eine Zunahme des Widerstandes sich bemerkbar machen, um so mehr, je mehr sich die gesammte Feuchtigkeit nach unten gezogen hat. Sobald man dann aber den Druck plötzlich aufhebt, muss die condensirte Feuchtigkeit rasch sich capillar in die Höhe ziehen, und man muss sofort nach dem Aufhören des Druckes eine grosse Abnahme des Widerstandes finden, während bei trockenen Salzen infolge des dann geringeren Contactes zwischen Stempel und Salz und aus anderen Gründen umgekehrt das Aufhören des Druckes von einer Zunahme des Widerstandes begleitet sein muss.

Der Versuch gibt genau diese Erscheinung. Von den vielfachen, in gleicher Weise verlaufenden Beobachtungen seien folgende angeführt.

Chlornatrium, bei etwa 130° getrocknet, gab, nachdem es durch den Maximaldruck gepresst war, zu folgenden Zeiten folgende Widerstände w :

t	11h 5m	11h 50m	12h 10m
w	7000	15500	17200 S.-E.

Nun wurde der Druck aufgehoben; eine sofortige Messung ergab:

t	12h 11m	w	6000 S.-E.
-----	---------	-----	------------

Der Widerstand nahm dann, bei aufgehobenem Drucke, noch weiter ab, bis:

t	12h 30m	w	2050 S.-E.
-----	---------	-----	------------

Nun wurde der Maximaldruck wieder angebracht, und es stieg der Widerstand:

t	12h 31m	12h 40m	1h 20m	4h
w	4820	6000	13000	33000 S.-E.

Der Druck wurde aufgehoben, und sofort fiel er auf:

t 4h 1m w 8700 S.-E.

Es ist dabei zu bemerken, dass dieses Salz, als es nur einfach zusammengestampft war, ohne Anwendung des hohen Druckes, trotz seiner relativ bedeutenden Feuchtigkeit mehr als 5 Millionen S.-E. Widerstand hatte.

Bei diesem Versuche war von vornherein sicher, dass Feuchtigkeit vorhanden war. Eine andere Probe von Chlor-natrium, bis zur Rothgluth erhitzt und im Exsiccator getrocknet, dann rasch gepulvert, gab aber auch folgende Resultate:

Maximaldruck —	$w = 120\ 000$ S.-E.
Druck 0 — sofort	95 000 „
Maximaldruck — nach 4 Stunden	450 000 „
Druck 0 — sofort	110 000 „

Das Salz hatte daher noch oder wieder Feuchtigkeit enthalten.

Von diesen beiden Erscheinungen ist namentlich die zweite charakteristisch und beweisend für vorhandene Feuchtigkeit. In anderen Fällen kam es vor, dass sich nur eine allmähliche Zunahme des Widerstandes ohne Zurückspringen von w nach aufgehobenem Drucke zeigte. Obwohl Gründe vorliegen, anzunehmen, dass die blossе Zunahme von w nicht durch einen Feuchtigkeitsgehalt bedingt ist, sondern von einer directen Wirkung des Druckes abhängt, schliesse ich doch aus dieser Mittheilung alle Versuche mit Substanzen aus, bei denen sich eine allmähliche Widerstandszunahme zeigte. Diese erfordern noch genauere Untersuchung, und der Verdacht eines Feuchtigkeitsgehaltes ist bei ihnen nicht ausgeschlossen.

Verlauf der Erscheinungen.

4) Bei den anderen Substanzen, die ich vorläufig genauer untersucht habe, ergab sich entweder, dass der spezifische Widerstand bei Anwendung des Maximaldruckes sofort stark fiel und den erreichten Werth beibehielt — mit kleinen Schwankungen, die sich aus Temperaturänderungen erklärten —, oder dass der Widerstand erst allmählich im Laufe meh-

rerer Stunden zu einem Minimalwerthe kam. Zu der ersten Klasse gehören Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber, zur zweiten Jodblei, Bromblei, Chlorblei und salpetersaures Natron. Nach Anwendung des Maximaldruckes muss man eine Zeit lang — gewöhnlich nahm ich eine Stunde — warten, bis die durch die Compression erzeugte Temperaturerhöhung sich ausgeglichen hat.

Die Versuche mit Körpern der ersten Klasse erfordern keine weitere Besprechung. Wenn z. B. eine Quantität Jodsilber, die einfach zusammengestampft einen Widerstand von 97000 S.-E. hatte, eine Stunde nach der Anwendung des Maximaldruckes einen Widerstand von 73,8 S.-E. zeigte, und im Laufe eines Tages bei mehreren Bestimmungen w zwischen 70 und 78 S.-E. schwankte, so ist eben durch die Druckerhöhung der specifiche Widerstand von $4500 \cdot 10^6$ auf $20,1 \cdot 10^6$ gefallen, also auf weniger als den zweihundertsten Theil des Anfangswerthes.

Bei den Körpern der zweiten Klasse treten aber mehrere Fragen auf. Der typische Verlauf des Versuches ist z. B. durch folgende Beobachtung am Bromblei gegeben.

Bromblei einfach zusammengestampft hatte:

$$w > 5 \text{ Millionen S.-E.}$$

Maximaldruck angebracht um 9^h 10^m.

Dann ergaben sich folgende zusammengehörige Werthe der Zeit t und des Widerstandes w :

t	10 ^h 8 ^m	10 ^h 25 ^m	10 ^h 55 ^m	11 ^h 40 ^m
w	450 000	312 000	263 000	250 000 S.-E.
t	2 ^h 30 ^m	4 ^h	6 ^h	nach 15 Stunden
w	220 000	220 000	219 000	219 000 S.-E.

In dieser Weise verliefen die Versuche alle, nur dass der Endzustand bald langsamer, bald rascher erreicht wurde.

Dieses Resultat kann entweder durch den Apparat bedingt oder in der Natur der Substanz begründet sein.

In der ersten Hinsicht könnte man annehmen, da die Contactflächen verhältnissmässig gross und nicht absolut eben sind, dass der Druck nicht sogleich an allen Stellen des Salzes derselbe ist, sondern dass eine allmähliche Verschiebung der Salzmoecüle stattfindet, bis der Druck ausgeglichen

ist. Doch sehe ich nicht ein, warum dann bei den Körpern erster Klasse nicht dieselbe Erscheinung auftreten sollte.

Man könnte auch annehmen, dass die Luftschichten, welche zwischen den einzelnen Salzpartikeln sich befinden, so lange es in Pulverform ist, sich verhältnissmässig langsam entfernen, sodass der Contact zwischen den einzelnen Partien allmählich ein besserer wird. Zur vollen Entscheidung dieser Frage müsste der Apparat so eingerichtet sein, dass man Compressionen im Vacuum vornehmen könnte. Doch spricht das Verhalten der Körper erster Klasse dagegen. Einen indirecten Beweis gegen diese Annahme führte ich auf folgende Weise. Wenn allmählich nach oben sich ziehende Lufttheilchen der Grund dieser Erscheinung sind, so müsste die Erscheinung compensirt werden können, wenn die Anzahl der Berührungspunkte zwischen Salz und Electrodenfläche sehr gering ist. Ich habe zu dem Zwecke sowohl die Boden- als die Stempoelectrode stark cannellirt und alle Vertiefungen durch Firniss isolirt, sodass der Strom nur in wenigen Punkten in das Salz eintreten konnte. Etwaige Luftschichten, die sich in die Höhe gezogen hätten, müssten die Anzahl der Contactpunkte verringern, also den Widerstand scheinbar grösser machen. Das war aber nie der Fall.

Es bleibt, soviel ich sehe, nur die Annahme übrig, dass in diesen Salzen eine allmähliche Umlagerung oder Polymerisation der Molecüle vor sich geht, wie es in der Einleitung aus Spring's Versuchen schon als wahrscheinlich hingestellt ist. Eine solche Aenderung könnte die Leitungsfähigkeit vergrössern oder auch verkleinern. Es scheinen gewisse Salze auch allmählich schlechter leitend zu werden, jedoch ist es mir noch nicht möglich, die dabei auftretenden Erscheinungen streng von denen zu unterscheiden, die durch einen Feuchtigkeitsgehalt hervorgerufen werden.

Versuche.

5) Im Folgenden stelle ich diejenigen Versuche zusammen, die bisher bei vielfacher Wiederholung unter variirten Bedingungen immer im wesentlichen dieselben Resultate gegeben haben. Als Druck 0 bezeichne ich denjenigen Druck,

unter dem das Salz stand, wenn es einfach fest zusammengestampft und der Stempel nur mit der Hand angedrückt war. Natürlich ist dieser Druck ein schwankender, je nach der Art des Zusammenstampfens. Als Druck „4000 Atmosphären“ bezeichne ich den erreichten Maximaldruck. Da durch die Schraube die aufgewendete Kraft um mehr als das 300fache vergrößert wurde, so ist klar, dass der Maximaldruck nicht immer genau derselbe sein konnte, da die Maximalkraft eines Mannes nicht stets genau dieselbe ist, und die Abweichungen mit 300 multiplicirt in den Maximaldruck eingehen. Daraus lassen sich die Abweichungen in den Zahlen bei verschiedenen Versuchen leicht erklären. Bei genauer Druckmessung erwarte ich ganz constante Zahlen. Ausser den beobachteten Widerständen w in S.-E. ist noch der specifische Widerstand s und die Höhe (Länge) des durchströmten Salzcyinders h angegeben.

Die specifischen Widerstände beziehen sich auf Quecksilber = 1.

I. Jodsilber.

Versuch 1.	p	h	w	s
	0	5,98 mm	97000	4500,0 . 10 ⁴
	4000 Atm.	0,99	73,8	20,1 . 10 ⁶ .
Versuch 2.	p	h	w	s
	0	6,8	40000	1600,0 . 10 ⁴
	4000 Atm.	2,8	390	37 . 10 ⁶ .
Versuch 3.	p	h	w	s
	0	5,0	35000	1900 . 10 ⁵
	4000 Atm.	0,8	46	16,2 . 10 ⁶ .

Es wird also durch den Druck von 4000 Atmosphären der specifische Widerstand des AgJ auf $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{200}$ seines ursprünglichen Werthes (der natürlich je nach der Stärke des Zusammenstampfens verschieden war) gebracht.

Mit der Zeit änderte sich der Widerstand des gepressten Salzes nicht. Nach sechzehnständigem Stehen gab das Salz des 2. Versuches z. B. $w = 388$.

Wohl aber ändert sich der Widerstand ziemlich erheblich durch Temperaturänderungen, sodass schon der Durchgang eines einigermaßen starken Stromes eine Abnahme des

Widerstandes hervorbringt. Man muss deshalb mit ganz schwachen Strömen arbeiten und möglichst rasche Bestimmungen machen. Nach den Versuchen von W. Kohlrausch ist s bei 86° für $AgJ = 1000 \cdot 10^6$. Ich habe bei 20° zwischen 1600 und $4500 \cdot 10^6$ gefunden, was bei der Verschiedenheit des Contactes nicht auffallend ist. Durch den Druck von 4000 Atmosphären erlangt AgJ denselben Widerstand, den es nach W. Kohlrausch bei der Temperatur $134-138^\circ$ hat.

Aehnliche Werthe, wie in den drei angeführten Versuchen, erhielt ich stets bei allen Proben.

II. Chlorsilber.

Die Versuche verliefen ganz ähnlich.

Versuch 1.	p	h	w	s
	0	5,5	150 000	$7200 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	1,14	170	$40,5 \cdot 10^6$.
Versuch 2.	p	h	w	s
	0	1,8	20 000	$3000 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	0,8	402	$135 \cdot 10^6$.
Versuch 3.	p	h	w	s
	0	5,4	160 000	$5490 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	1,1	162	$43,5 \cdot 10^6$.

Der spezifische Widerstand nahm also ab bis auf ca. $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ seines Anfangswerthes. Er erreichte durch den Druck dieselbe Grösse, die er durch eine Temperaturerhöhung auf $220-230^\circ$ erreicht hätte.

Bei Chlorsilber zeigte sich noch mehr wie bei Jodsilber ein starker Einfluss der Temperatur, sodass nur ganz schwache Ströme (ein Meidinger im primären Strom — die secundäre Rolle des Schlittenapparates ganz herausgezogen) benutzt wurden. Bei einigermaßen starken Strömen kehrte der Spiegel des Dynamometers während der Messung selbst um, indem er Abnahme des Widerstandes zeigte.

III. Bromsilber.

Versuch 1.	p	h	w	s
	0	3,9	300 000	$21000 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	1,3	420	$86,1 \cdot 10^6$.

Versuch 2.	p	h	w	s
	0	5,5	300 000	15000 $\cdot 10^6$
	4000 Atm.	2,1	810	151 $\cdot 10^3$
Versuch 3.	p	h	w	s
	0	4,2	180 000	12600 $\cdot 10^6$
	4000 Atm.	1,5	1 050	204 $\cdot 10^6$

Auch hier hielt sich der Widerstand stets auf derselben Höhe, den er schon eine Stunde nach dem Pressen hatte. Der Druck bewirkt dieselbe Abnahme des specifischen Widerstandes wie eine Temperaturerhöhung von 150—160°.

In den folgenden Tabellen sind diejenigen Körper enthalten, welche erst allmählich den Minimalwerth des Widerstandes erreichen. Ich gebe bei jedem eine Reihe vollständig, dann bei den anderen Reihen nur den Endwerth des Widerstandes und bemerke, dass dieser Endwerth nach 7—16 Stunden stets erreicht war, dass er aber zuweilen schon nach 3—4 Stunden sich einstellte (die Zeit immer gerechnet von einer Stunde nach der Anbringung des Maximaldruckes).

Die Salze Chlorblei, Bromblei, Jodblei gaben zwar feste Blöcke nach dem Pressen, indess schien es doch zuweilen, als ob der Druck nicht vollständig ausreiche, um vollkommenes Aneinanderwachsen der Theile zu bewirken.

IV. Chlorblei.

Versuch 1.	p	h	t	w	s
	0	6,3	8 ^h —	>3 000 000	>1300 $\cdot 10^6$
	4000 Atm.	2,6	9 35 ^m	220 000	233,1 $\cdot 10^6$
	"	"	9 45	153 000	160,5 $\cdot 10^6$
	"	"	9 55	131 000	137,5 $\cdot 10^6$
	"	"	2 —	110 000	115,5 $\cdot 10^6$
	"	"	6 —	108 000	113,4 $\cdot 10^6$
	"	"	8 (nächst. Morg.)	108 000	113,4 $\cdot 10^6$
Versuch 2.	p	h	w	s	
	0	8,4	>5 Mill.	>1610 $\cdot 10^6$	
	4000 Atm.	5,0	305 000	167,7 $\cdot 10^6$	
Versuch 3.	p	h	w	s	
	0	4,8	>2 Mill.	>1150 $\cdot 10^6$	
	4000 Atm.	2,5	80000	88 $\cdot 10^6$	
Versuch 4.	p	h	w	s	
	0	5,2	>3 Mill.	>1540 $\cdot 10^6$	
	4000 Atm.	2,8	96000	93,3 $\cdot 10^6$	

Für dieses und die folgenden Salze liegen keine Messungen vor, aus denen sich entnehmen liesse, welcher Temperaturerhöhung dieser Druck äquivalent ist. Beim Schmelzpunkt (580°) hat nach Braun¹⁾ Chlorblei den specifischen Widerstand $0,00004 \cdot 10^8$. Für zwischenliegende Temperaturen liegen nur die nicht auf absolute Zahlen umzurechnenden Angaben von E. Wiedemann²⁾ vor.

V. Bromblei.

Das Salz wurde besonders sorgfältig fein gepulvert, doch waren bei manchen Versuchen von dem gebildeten Salzcylinder kleine Theile verhältnissmässig leicht abzubrockeln. Nichtsdestoweniger¹⁾ ergab sich eine bedeutende Abnahme des specifischen Widerstandes.

Versuch 1.	<i>p</i>	<i>h</i>	<i>t</i>	<i>w</i>	<i>s</i>
	0	4,3	8 ^h 10 ^m	>5 000 000	>3150 · 10 ⁸
	4000 Atm.	2,3	10 8	450 000	540 · 10 ⁸
	"	"	10 25	312 000	374,4 · 10 ⁸
	"	"	10 55	263 000	315,6 · 10 ⁸
	"	"	11 40	250 000	300 · 18 ⁸
	"	"	2 30	220 000	264 · 10 ⁸
	"	"	4 —	220 000	264 · 10 ⁸
	"	"	6 —	219 000	262,8 · 10 ⁸
	"	"	8 (nächst. Morg.)	219 000	262,8 · 10 ⁸
Versuch 2.	<i>p</i>	<i>h</i>	<i>w</i>	<i>s</i>	
	0	5,2	>5 000 000	>2700 · 10 ⁸	
	4000 Atm.	3,5	395 000	316 · 10 ⁸	
Versuch 3.	<i>p</i>	<i>h</i>	<i>w</i>	<i>s</i>	
	0	4,2	>3 000 000	>2100 · 10 ⁸	
	4000 Atm.	2,2	320 000	327 · 10 ⁸	

Die Druckerhöhung bringt also den specifischen Widerstand auf etwa $\frac{1}{10}$ seines Anfangswerthes.

VI. Jodblei.

Versuch 1.	<i>p</i>	<i>h</i>	<i>t</i>	<i>w</i>	<i>s</i>
	0	4,8	8 ^h 30 ^m	>2 000 000	>1150 · 10 ⁸
	4000 Atm.	2,5	9 40	750 000	800 · 10 ⁸
	"	"	1 10	150 000	169 · 10 ⁸
	"	"	6 —	130 000	145 · 10 ⁸
	"	"	8 (nächst. Morg.)	132 000	147 · 10 ⁸

1) Braun, Pogg. Ann. 154. p. 188. 1875.

2) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1875.

Versuch 2.	p	h	w	s
	0	5,2	>5 000 000	>2700 $\cdot 10^4$
	4000 Atm.	2,7	290 000	295 $\cdot 10^4$.
Versuch 3.				

Bei diesem Versuch wurde die erste Messung (bei $p = 0$) ausgeführt, als das Salz warm, etwa bei 130° , eingefüllt wurde, und der Druck auf das warme Salz ausgeübt.

p	h	w	s
0	4,1	500 000	350 $\cdot 10^4$
4000 Atm.	2,8	8 000	8,2 $\cdot 10^4$.

Dieser kleine Werth von s war schon 70 Minuten nach dem Pressen vorhanden und blieb constant. Etwa 24 Stunden nachher ergab sich derselbe Werth $w = 8000$ S.-E. Das herausgenommene Salz zeigte keine besondere Eigenthümlichkeit. Doch ist dieser Punkt, Einfluss der Temperatur beim Pressen, noch besonders zu untersuchen.

VII. Salpetersaures Natron.

Dieses Salz zeigte stets eine bedeutende Abnahme des Widerstandes unter Druck, doch waren die Werthe ganz aussergewöhnlich schwankend. Ich vermuthe auch hier einen erheblichen Einfluss der Temperatur beim Pressen auf den Zustand des Salzes. Ich will deshalb nur einen Versuch angeben, bei dem die Abnahme von s eine mittlere war.

p	h	w	s
0	12,6	>5 Mill.	>1000 $\cdot 10^4$
4000 Atm.	6,9	190 000	90 $\cdot 10^4$.

Oft war die Abnahme aber eine viel grössere, zuweilen auch eine erheblich kleinere, ohne dass ich diese Verschiedenheit noch bisher genauer untersuchen konnte.

Weitere Versuche sollen dieses Gebiet weiter aufklären.

München, 29. Mai 1886.

VIII. *Ueber die Nobil'schen Farbenringe und verwandte electrochemische Erscheinungen; von A. Elsas.*

(Aus den Sitzungsber. der Gesellschaft z. Beförd. d. ges. Naturwissenschaften zu Marburg vom 18. Juni 1886 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Eine Reihe von Experimentaluntersuchungen, die den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden werden, haben mich zu Erscheinungen geführt, welche mit den Nobil'schen Ringen und den Guébbhard'schen Farbencurven theoretisch verwandt sind.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass die von W. Voigt gegebene Theorie der Guébbhard'schen Figuren in einem Punkte der Berichtigung bedürfe, oder dass wenigstens eine Auffassung des Problems möglich sein müsse, welche den Aeusserungen des Hrn. Guébbhard über die Natur seiner Curven gerecht wird.

Hr. Guébbhard sagte, dass dieselben die Potentiaallinien darstellen, welche der Ausbreitung eines durch mehrere drahtförmige, senkrecht auf eine leitende Platte aufgesetzte Electroden fließenden electricen Stromes in dieser Platte entsprechen. „Stellt man einer horizontalen, sehr dünnen, genau durch die Wände einer electrolytischen Zelle begrenzten Metallplatte eine beliebige Anzahl verticaler cylindrischer Electroden gegenüber, so stellen die entstehenden Farbencurven mit sehr grosser Annäherung das theoretische System der äquipotentiellen Linien dar, welches sich ergeben würde, wenn man dieselben Electroden direct auf eine durch die gleichen Grenzen begrenzte leitende Ebene aufsetzte.“

Die Berechtigung dieser Auffassung ist es, welche im Jahre 1882 fast gleichzeitig von den Herren E. Mach¹⁾ und W. Voigt²⁾ bestritten wurde. Es sollen die Farbencurven des Hrn. Guébbhard nicht Aequipotentiallinien, sondern

1) E. Mach, Wied. Ann. 17. p. 858. 1882.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 17. p. 257. 1882.

Linien gleicher Intensität des in die Platte eintretenden Stromes sein, und nicht der Ausbreitung eines Stromes in einer Ebene, sondern einer Strömung, welche sich in einem körperlichen Leiter verbreitet, entsprechen, wie bei Nobili's Versuchen. Das letztere ist natürlich unbestreitbar.

Hr. Voigt hat auf Grund dieser Anschauung, unter Voraussetzung punktförmiger Electroden über der Metallplatte, die mathematische Theorie einer solchen Stromvertheilung gegeben und auch durch Versuche zu zeigen gesucht¹⁾, dass die chemischen Figuren mehr dieser Theorie als der Guébbard'schen Anschauung entsprechen. Während Hr. Voigt besonders den theoretischen Irrthum Guébbard's betont, bemüht sich Hr. Mach, zu zeigen, dass die Farbcuren trotz desselben mit grosser Annäherung die Niveaulinien für die Strömung in einer ebenen Platte darstellen.

Die Rechnungen, welche Hr. Voigt durchgeführt hat, sind ebenso zweifellos richtig, wie seine theoretische Grundanschauung. Indessen bestreitet Hr. Guébbard²⁾, dass die Grenzbedingungen, welche derselbe neben die sogenannte Laplace'sche Differentialgleichung stellt, der Versuchsordnung entsprechen. Es könne also die Theorie seines Gegners nicht auf die Experimente bezogen werden.

Im Folgenden werde ich versuchen, dass mathematische Problem, zu welchem Guébbard's Versuche führen, correct zu formuliren.

Wir haben uns vorzustellen, dass auf eine ebene, durch nichtleitende Wände begrenzte leitende Platte eine electrolytische Flüssigkeit geschichtet ist, und dass in den Electrolyten Drähte als Electroden tauchen und zwar so, dass die Enden derselben nicht bloß die Oberfläche der Flüssigkeit berühren. Die Platte können wir uns nach Belieben mit einem Batteripol verbunden denken oder nicht. Wir wollen aber das Experiment in der einfachsten Weise angestellt denken und lassen deshalb die Platte ohne directe Verbindung mit der Batterie; auch nehmen wir vorläufig nur zwei

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 183. 1883.

2) A. Guébbard, Wied. Ann. 18. p. 366. 1882.

Electrodendröhre an, eine Anode und eine Kathode. Suchen wir nun die Potentialfunction, welche dieser Anordnung der Leiter entspricht, so haben wir nach Voigt eine Function V derart zu bestimmen, dass sie der Differentialgleichung:

$$(1) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

genügt, für solche Werthe der Coordinaten, welche Punkten der Flüssigkeit entsprechen, eindeutig und stetig ist, nur an den Zuleitungsstellen unendlich wird und folgende Bedingungen erfüllt:

$$(2) \quad \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \text{ für } z = \delta,$$

wenn die xy -Ebene mit der Oberfläche der Platte zusammenfällt, und δ die Höhe der Flüssigkeit bedeutet, $z = \delta$ also die Gleichung der freien Oberfläche derselben ist; ferner an den Wänden des Troges, in der Richtung der Normalen n :

$$(3) \quad \frac{\partial V}{\partial n} = 0.$$

Ueberdies nimmt Hr. Voigt an, dass die Oberfläche der Metallplatte eine Fläche constanten Potentials sei, und setzt den Werth der Potentialfunction in derselben gleich Null. Gegen diese dritte Bedingung:

$$(4) \quad V = 0 \text{ für } z = 0$$

verwahrt sich Hr. Guébbard. Wir werden sehen, mit welchem Recht.

Die Annahme, dass ein electricischer Strom, welcher aus einer metallischen Electrode in eine electrolytische Flüssigkeit tritt und aus dieser wieder in einen metallischen Leiter geht, überall in der Richtung der Normalen der Oberfläche in den guten Leiter einströmt, ist mit der Voigt'schen Voraussetzung gleichbedeutend. Man darf in vielen Fällen diese Annahme machen, um das Problem zu vereinfachen, namentlich dann, wenn das Leitungsvermögen des Metalles sehr gross ist im Vergleich zu der Leitungsfähigkeit des Electrolyten.

Riemann macht stillschweigend von dieser vereinfachenden Hypothese Gebrauch in seiner Theorie der Nobili'schen

Farbenringe.¹⁾ Andere Forscher, welche das Riemann'sche Problem erweiterten, behielten die Grenzbedingung (4) bei. Hr. H. Weber²⁾ gibt aber in seinen grundlegenden Arbeiten über die Anwendung Bessel'scher Functionen auf electriche Ströme Rechenschaft darüber, inwiefern dieselbe zulässig ist. Wenn das Leitungsvermögen des Electrolyten sehr klein ist im Vergleiche zu dem der Electroden, sind „die Schwankungen der Spannung im Inneren der Electroden verschwindend klein gegenüber denen in den angrenzenden Theilen des schlechten Leiters, und man kann daher mit grosser Annäherung die Spannung an der Oberfläche der Electroden constant setzen.“ An einer anderen Stelle³⁾ betrachtet Hr. Weber die Strömung in einem aus unendlich benachbarten Strömungslinien gebildeten Kanal, der aus dem einen Leiter in den anderen hinüberführt. Dabei gelangt er zu folgendem Resultat: „Wenn nicht infolge der Gestalt des guten Leiters eine ausserordentliche Zusammenziehung der Strömungskanäle nothwendig wird, so darf die Spannung in dem vorwiegend guten Leiter als constant angesehen werden. Ein Fall, in dem dies nicht immer gestattet sein wird, tritt z. B. ein, wenn ein dünner Draht sich in einer ausgedehnten Flüssigkeitsmasse befindet.“

Auf Grund dieser Betrachtung kann man ohne weiteres sagen, dass die Berechtigung, bei der Theorie der Guéhard'schen Figuren in der Oberfläche der Metallplatte $V=0$ zu setzen, mindestens zweifelhaft ist. Nicht einmal bei Riemann's Problem darf man diese Bedingungsgleichung ohne weiteres beibehalten, wenn man nicht entsprechende Versuchsanordnungen zu schaffen im Stande ist. Deshalb hat Hr. Wild⁴⁾ einen neuen, einwandfreien Weg eingeschlagen, die Theorie der Nobili'schen Ringe zu behandeln, indem er die Stromverbreitung in zwei aufeinander geschichteten Platten von verschiedenem Leitungsvermögen untersuchte und

1) Riemann, Pogg. Ann. 95. p. 130. 1855.

2) H. Weber, Borchardt's Journ. f. Math. 75. p. 75. 1872.

3) H. Weber, Borchardt's Journ. f. Math. 76. p. 1. 1873.

4) H. Wild, Neue Denkschr. d. allg. Schweizer. Ges. f. ges. Naturw. 15. 1857.

annahm, dass der Strom durch Punkte der freien Oberflächen, welche in einer zu diesen Oberflächen senkrechten Geraden liegen, in die Platten ein-, resp. austrete.

Man denke sich beide Grundflächen einer Metallplatte von überall gleicher Dicke mit einer electrolytischen Schicht belegt, und zwar sei die eine Schicht genau so hoch, wie die andere. Ferner stelle man sich vor, dass in die Flüssigkeit beiderseits eine Electrode eintaucht, und zwar so, dass die punktförmige Anode in derselben zu den Oberflächen der Flüssigkeiten senkrechten Geraden liegt, wie die Kathode, und sich in demselben Abstände von den Grenzflächen befindet, wie diese. Lässt man dann die xy -Ebene des Coordinatensystems mit dem mittleren Querschnitt der Metallplatte zusammenfallen, so sind die Theile der Stromleitung, welche in Betracht kommen, symmetrisch zu derselben angeordnet, und es muss die Potentialfunction in dieser Ebene gleich Null sein. Die Oberflächen der Metallplatte aber sind keine Niveauflächen; vielmehr ist für $z = +\alpha$ die Auflösung der Differentialgleichung so zu wählen, dass sich die in der Richtung der Strömung in die Platte eintretende Electricitätsmenge gleich der aus dem Electrolyten austretenden Quantität ergibt. Hieraus folgt weiter, dass die Bedingungsgleichung für die Grenzfläche lauten muss:

$$(5) \quad k_1 \frac{\partial V_1}{\partial z} = k_2 \frac{\partial V_2}{\partial z}, \quad \text{für } z = \pm \alpha,$$

wobei k das Leitungsvermögen bedeutet, und die Indices sich auf die verschiedenen Leitertheile beziehen.

Wenn keine electromotorische Kraft durch die Berührung zwischen dem Metalle und dem Electrolyten und keine Polarisation eintritt, wird das Problem der Nobili'schen Ringe den gewählten Versuchsanordnungen entsprechend dargestellt durch die folgenden Gleichungen:

$$(1^*) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0,$$

$$(2^*) \quad V = 0 \quad \text{für } z = 0,$$

$$(3^*) \quad k_1 \frac{\partial V_1}{\partial z} = k_2 \frac{\partial V_2}{\partial z}, \quad \text{für } z = \pm \alpha,$$

$$(4^*) \quad \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad \text{für } z = \pm (\alpha + \delta),$$

$$(5^*) \quad \frac{\partial V}{\partial n} = 0 \quad \text{für die Umgrenzung des Electrolyten.}$$

Ändert man aber die Versuchsbedingungen, so sind auch die mathematischen Bedingungsgleichungen zu ändern. Wird beispielsweise die Platte nur einseitig mit einer electrolytischen Schicht bedeckt und die eine Electrode direct mit ihr verbunden, so muss für die freie Oberfläche der Platte $\partial V / \partial z = 0$ sein, und die mittlere Querschnittsfläche der Platte bleibt nicht eine Niveaufläche. Die Bedingungen für die Wände der Platte und der Flüssigkeit und diejenigen für die Oberfläche des Electrolyten und die Berührungsfläche behalten dabei ihre Gültigkeit, und nach wie vor ist anzunehmen, dass die an den Zuleitungsstellen einströmende Electricitätsmenge eine gegebene Grösse sei.

Sobald aber die Einströmungsstelle nicht ein ausdehnungsloser Punkt ist, sondern eine Electrode von endlichen Dimensionen angewendet wird, beispielsweise ein cylindrischer dünner Draht, der tief in die Flüssigkeit eintaucht und zu der Oberfläche der Platte senkrecht steht, ist die Menge der in den Electrolyten eintretenden Electricität zwar ihrem Integralwerth nach als bekannt anzunehmen, aber es tritt nicht durch jeden Querschnitt der Electrode gleich viel Electricität aus. Für die Mantelfläche des Drahtes, den wir der Einfachheit halber aus demselben Material bestehen lassen, wie die Platte, haben wir eine neue Bedingungsgleichung aufzustellen. Ist der Querschnitt des Drahtes ein kleiner Kreis vom Radius ρ , so lautet diese Bedingung für den Cylindermantel¹⁾:

$$(6) \quad k_1 \frac{\partial V_1}{\partial \rho} = k_2 \frac{\partial V_2}{\partial \rho}.$$

Man sieht nun leicht, wie das Problem der Guëbhard'schen Figuren zu formuliren ist. Für jede drahtförmige

1) Die untere Grenzfläche des Cylinders wollen wir mit einer isolirenden Substanz bedeckt denken, sodass keine Electricität direct aus dem Drahte in die Platte fliessen kann, wenn derselbe auch die Platte berührte.

Electrode ist eine der Gl. (6) entsprechende Bedingung aufzustellen, und die Bedingung für die freie Oberfläche der Platte (welche wir nicht direct mit der Batterie verbunden sein lassen) ist:

$$(7) \quad \frac{\partial V}{\partial z} = 0.$$

Das Problem ist nunmehr correct formulirt: aber es ist nicht mehr leicht aufzulösen. Um uns von der Natur der Lösung eine Vorstellung zu bilden, wollen wir einen anderen Weg einschlagen, als den bisher verfolgten.

Denken wir uns eine electrolytische Flüssigkeit in einem Gefässe, dessen Boden aus einem Nichtleiter besteht, und führen cylindrische Electroden in den Electrolyten ein, sodass dieselben den Boden berühren und auf demselben senkrecht stehen. Von den Wänden des Gefässes nehmen wir an, dass sie ebenfalls Nichtleiter seien und auf dem Boden senkrecht stehen. Die in dem Electrolyten entstehende electriche Strömung muss bei dieser Versuchsanordnung dem Boden parallel verlaufen, da keine Ursache vorhanden ist, welche eine Strömung in der Richtung der z -Axe veranlassen könnte. Wir dürfen also annehmen, dass in dem ganzen Electrolyten $\partial V / \partial z = 0$ ist, und damit reducirt sich unser Problem auf die Aufgabe, die Stromverbreitung in einer unendlich dünnen leitenden Platte, in welcher der Strom durch Punkte ein- und austritt, zu bestimmen. Diese Aufgabe hat bekanntlich G. Kirchhoff behandelt.¹⁾

Fragen wir nun, wie sich die Strömung im Electrolyten ändert, wenn der nicht leitende Boden des Gefässes durch einen leitenden ersetzt wird. Es muss eine Stromcomponente in der Richtung der z -Axe auftreten, da nicht angenommen werden darf, dass in jedem Querschnitt der Flüssigkeit, parallel dem Boden, die gleichen Verhältnisse bestehen. Man wird jetzt die Potentialfunction als aus zwei Summanden bestehend auffassen können, indem man eine Function V' so bestimmt, dass sie einer Strömung parallel dem Boden entspricht, und eine andere Function V'' , welche nur an den

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 67. p. 344. 1846; Ges. Abhandl. p. 1. 1883.

freien Oberflächen des Bodens und der Flüssigkeit der Bedingung $\partial V''/\partial z = 0$ genügt, und dem Stromtheil entspricht, welcher durch die Bodenplatte gewissermassen abgeleitet wird. Dieser Stromtheil wird im Verhältniss zu der Strömung parallel der Bodenplatte klein sein, wenn die Höhe der Flüssigkeitsschicht nicht zu klein ist im Vergleich zum Abstände der Electroden voneinander. Wäre die Bodenplatte unendlich dünn im Vergleich zur Dicke der Flüssigkeitsschicht, und ihr Leitungsvermögen nicht sehr viel grösser als dasjenige der Flüssigkeit, so würde nur ein verschwindender Theil des Stromes durch die Platte gehen.

Sobald die Flüssigkeitsschicht genügend dick ist, wird man annehmen dürfen, dass in der freien Oberfläche die Strömung genau so vor sich geht, als wäre die Bodenplatte ein Nichtleiter. Je näher man dem Boden kommt, desto mehr wird der Verlauf der Niveaucurven und Stromlinien geändert werden; aber selbst am Boden wird die Verbreitung des Stromes noch ein sehr nahe richtiges Bild von der Stromvertheilung in einer ebenen Platte darbieten.

In jedem Punkte der Grenzfläche findet eine Verzweigung des Stromes in die Bodenplatte hinein statt, und die Intensität des in das Metall eindringenden Stromtheiles wird an jeder Stelle durch den Werth der Potentialfunction in dem darüber liegenden Punkte des Electrolyten bestimmt werden. Tritt nun bei dem Uebergange des Stromes aus den Electrolyten in die Platte eine Zersetzung der Flüssigkeit ein, so ist die Menge des an einer bestimmten Stelle ausgeschiedenen Ions der Stromstärke, also auch dem Werthe der Potentialfunction in dem betreffenden Punkte der Grenzfläche proportional. Die Curven gleicher Dicke der ausgeschiedenen Substanz repräsentiren demnach annähernd Potentiallinien einer ebenen Strömung, wie es Guéhard behauptet hat.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, ist der Fall, dass die Metallplatte mit einem Batteriepol verbunden ist, sehr verschieden von dem eben besprochenen. Die ganze Strommenge, welche durch die drahtförmigen Electroden in die Flüssigkeit eintritt, muss durch die Berührungsfläche fliessen, während wir in dem besprochenen Falle fanden, dass

nur ein kleiner Theil des Stromes in die Platte geht. Indessen lassen sich doch beide Versuchsanordnungen unter einem Gesichtspunkte betrachten.

Wir denken uns beide Seiten einer dünnen Metallplatte mit einer electrolytischen Schicht von beiderseits gleicher Höhe bedeckt und nehmen an, dass in beide Electrolyten verticale cylindrische Drähte eingeführt werden, die bis auf die Metallplatte reichen, aber von derselben isolirt sind.

Die Axen der Electroden auf der einen Seite sollen mit denjenigen der entsprechenden Electroden auf der anderen Seite in einer Geraden liegen, sodass, wenn der mittlere Querschnitt der Metallplatte eine Spiegelebene wäre, die einen Electroden in das Spiegelbild der anderen fallen. Nun können wir ferner noch eine Festsetzung machen über das Vorzeichen der Electroden: entweder soll jede Electrode mit demselben Batteriepole verbunden gedacht werden, wie ihr Spiegelbild, oder mit dem entgegengesetzten Pole.

Betrachten wir zunächst den ersteren Fall, und zwar zunächst unter der Voraussetzung, dass alle Electroden gleiche Vorzeichen haben. Dann findet keine Strömung in dem Plattensysteme statt; die Potentialfunction ist in einiger Entfernung von der Metallplatte nahezu identisch mit derjenigen, welche man erhalten würde, wenn auf eine leitende Fläche punktförmige Electrodenenden aufgesetzt wären.

Wenn aber nicht alle Electroden auf derselben Seite der Metallplatte gleiche Vorzeichen haben, tritt eine Strömung der Electricität ein, und zwar so, dass durch den mittleren Querschnitt der Metallplatte kein Strom fließt. Denn gehen wir von dieser Ebene zu einer unendlich benachbarten über, so finden wir auf beiden Seiten dieselben Werthe der Potentialfunction; es ist also $\partial V / \partial z = 0$ für $z = 0$, wenn wir die xy -Ebene des Coordinatensystems mit der Mittelebene zusammenfallen lassen. In einiger Entfernung von der Metallplatte hat die Potentialfunction ungefähr denselben Verlauf, als fände die Strömung in einer unendlich dünnen Platte statt, in welche die Electricität durch Punkte ein- und austritt. Denken wir uns die untere Hälfte der Metallplatte und die untere Flüssigkeitsschicht mit den darin

befindlichen Electroden fortgenommen, so wird an der Strömung in dem übrigbleibenden Leitersysteme nichts geändert, da die Oberflächenbedingungen und die Bedingung für die Ebene $z = 0$ nach wie vor erfüllt sind. Dann aber stellt das Leitersystem die Guéhard'sche Versuchsanordnung in dem schon erörterten Falle dar.

Nunmehr wollen wir die Anordnung der Leiter betrachten, bei welcher jede obere Electrode mit dem positiven Batteriepole verbunden wird, während ihr Spiegelbild als negative Electrode dient. In der Ebene $z = 0$ hat die Potentialfunction dann offenbar überall den Werth Null. Bezeichnet α eine unendlich kleine Entfernung, so besitzt die Potentialfunction in der Ebene $z = +\alpha$ den entgegengesetzten gleichen Werth wie in der Ebene $z = -\alpha$; die Strömung geht senkrecht zur Ebene $z = 0$ vor sich gerade so, als gehörte die Platte von der Dicke 2α einem Cylinder an, in welchem durch jeden Querschnitt der Strom in derjenigen Vertheilung fließt, die der Stromverbreitung in einem ebenen Leiter entspricht, wenn wir dessen Begrenzung und die Vertheilung der Einströmungsstellen einem Querschnitt unseres Electrolyten entsprechend annehmen.

Wenn die Metallplatte sehr dünn ist, dürfen wir näherungsweise annehmen, dass auch durch die Berührungsfläche zwischen Metall und Flüssigkeit der Strom in der geschilderten Weise geht. Falls ferner das Leitungsvermögen des Metalles unendlich gross ist im Vergleich zu demjenigen des Electrolyten, können wir die Potentialfunction in der Berührungsfläche gleich einer Constanten setzen, wenn wir die untere Hälfte des Leitersystems wegnehmen und die Platte direct mit dem negativen Batteriepol verbinden. Die Abänderung der Versuchsanordnung hat dann keinen Einfluss auf die Natur der Strömung durch die Berührungsfläche. Eine andere Vereinfachung der Problemstellung ergibt sich, wenn man die beiden electrolytischen Schichten direct miteinander in Berührung bringt, ohne eine Metallplatte zwischen sie zu legen (ob so etwas möglich ist, oder nicht, kommt nicht in Frage). Dann fällt die Bedingungsgleichung(3*), p. 335, fort. Da nun die in diesem Falle eintretende Strö-

mung durch die Ebene $z = 0$, für welche $V = 0$ ist, in der Richtung der z geht, so wird dieselbe nicht merklich geändert werden, wenn man eine im Vergleich zu der Dicke der electrolytischen Schichten sehr dünne Metallplatte zwischen dieselben bringt. Bei einer vergleichsweise dicken Metallplatte, welche die Electrolyten erheblich voneinander entfernt, würde die Einwirkung derselben auf einander merklich geändert werden.

Es bedarf kaum einer Erörterung darüber, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn die drahtförmigen Electroden mit verschiedenen Polen verbunden werden, während gleichzeitig die Platte mit der Batterie metallisch verbunden ist. Man wird die eintretende Strömung als die Resultante zweier Strömungen auffassen können, von denen die eine der Platte parallel im Electrolyten circulirt, während die andere nahezu senkrecht aus demselben in die Platte geht.

Ziehen wir nun das Resultat aus unseren bisherigen Betrachtungen, so besagt dasselbe nichts anderes, als was Hr. Guéhard aus seinen Versuchsergebnissen gefolgert hat: die Vertheilung der Electricität, welche durch die Berührungsfläche tritt, gibt ein sehr nahe richtiges Bild von der Stromverbreitung in einer unendlich dünnen leitenden Platte.

Alle Folgerungen, welche sich aus der vorgetragenen theoretischen Erwägung ziehen lassen, stehen in guter Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Experimentaluntersuchungen. Hr. Mach hat es unternommen, die Frage zu prüfen, ob wirklich nur ein sehr kleiner Stromtheil durch die Metallplatte geht, wenn diese mit der Batterie nicht metallisch verbunden ist, und ob die Strömung in der Flüssigkeitsplatte wirklich nahezu dem Boden parallel geht.¹⁾ Die galvanometrische Untersuchung bestätigte die Richtigkeit dieser Folgerungen. Es lässt sich aber eine Consequenz aus mei-

1) Nobili hat bereits ähnliche Versuche angestellt, wie Hr. Mach. Vgl. die Abhandlung: „Ueber die wechselseitige Formstörung der electrochemischen Figuren“ in Schweigger u. Schweigger-Seidel's Jahrb. d. Chem. u. Phys. 23. p. 441. 1828 u. in Bibl. univers. 36. p. 3. 1827. Es scheint überhaupt, als ob Nobili's Arbeiten in der Discussion über die Guéhard'schen Versuche zu wenig beachtet wurden.

ner Theorie ziehen, welche nicht ohne Bedenken acceptirt werden kann.

Es scheint die allgemeine Ansicht der Physiker zu sein, dass eine electrolytische Abscheidung nur an der Berührungsfäche zwischen einem Metall und einem Electrolyten stattfindet, und nur dann, wenn das Metall nicht blos den Electrolyten begrenzt, sondern wenn der Strom von dem metallischen Leiter zu dem Leiter zweiter Klasse übergeht oder umgekehrt. So sagt Hr. Mach: „Electrolytische Abscheidung kann nur stattfinden, wo der Strom die Grenze eines Electrolyten passirt. Wäre es nicht durch die Versuchsanordnung schon für sich klar, so würden die Abscheidungen auf der Kupferplatte (bei den Guébbhard'schen Versuchen) es nachweisen, dass wir es mit einer Strömung im Raume zu thun haben, welche theilweise aus der Flüssigkeit in die Kupferplatte übergeht. Gleiche Newton'sche Farbe erhalten wir, wo gleich dicke Schichten sich ausgeschieden, also gleich starke Stromcomponenten die Plattengrenze normal passirt haben.“¹⁾ Wenn diese Anschauung berechtigt ist, so muss man schliessen, dass bei den Versuchen des Hrn. Guébbhard der Erfolg viel geringer sei, wenn die Platte nicht direct mit der Batterie verbunden wird, als im anderen Falle. Hingegen müssten auf den drahtförmigen Electroden starke Niederschläge entstehen, der starken Strömung parallel der Bodenplatte entsprechend. Der Versuch zeigt, dass in der That die electrolytische Abscheidung an den Drähten bedeutend ist, dass aber auch die electrochemischen Figuren auf der Platte sich leicht und schnell bilden. Wenn man die Erscheinungen aufmerksam verfolgt, kann man sich des Gedankens nicht erwehren, dass nicht die zur Bodenplatte normale Stromcomponente allein, sondern auch der ihr parallele Stromtheil an der Niederschlagsbildung Antheil hat. Man wird versucht, zu fragen, ob nicht in jedem Punkte der Flüssigkeitsschicht eine derartige Zersetzung eintreten könne, dass die Ionen nicht in derselben Weise wandern, wie es ohne die metallische Bodenplatte der Fall sein würde, ob sie nicht zum

1) E. Mach, l. c.

Theil nach dem Boden gezogen werden. Solche Erwägungen gaben die Veranlassung zu den electrochemischen Versuchen, deren Schilderung ich demnächst geben werde.

Zum Schlusse möchte ich, um Missverständnissen vorzubeugen, hervorheben, dass ich keine anderen Sätze der Guébbhard'schen Polemik gegen Hrn. Voigt vertrete, als diejenigen, welche ich ausdrücklich genannt habe.

IX. Ueber das Auftreten electromotorischer Kräfte in Metallplatten, welche von einem Wärmestrome durchflossen werden und sich im magnetischen Felde befinden;

von A. v. Ettingshausen und stud. W. Nernst.

(Aus d. Anz. d. k. Acad. d. Wiss. in Wien, mitgetheilt von den Herren Verf.)

Bei Gelegenheit der Beobachtung des Hall'schen Phänomens im Wismuth wurden wir durch gewisse Unregelmässigkeiten veranlasst, folgenden Versuch anzustellen.

Eine rechteckige Wismuthplatte, etwa 5 cm lang, 4 cm breit, 2 mm dick, mit zwei an den längeren Seiten einander gegenüber liegenden Electroden versehen, ist in das Feld eines Electromagnets gebracht, sodass die Kraftlinien die Ebene der Platte senkrecht schneiden; dieselbe wird durch federnde Kupferbleche getragen, in welche sie an den kürzeren Seiten eingeklemmt ist, jedoch geschützt vor directer metallischer Berührung mit dem Kupfer durch zwischengelegte Glimmerblätter.

Bei Erhitzung des einen oder des anderen Kupferbleches durchfliesst ein Wärmestrom der Länge nach die Platte. Man beobachtet dann an einem Galvanometer, dessen Multiplicatordwindungen mit den Plattenelectroden (die nahe auf einer Isotherme liegen) verbunden ist, einen dauernden galvanischen Strom, sobald das magnetische Feld des Electromagnets hergestellt wird. Die Richtung dieses Stromes wechselt mit der Art der Magnetisirung und mit der Richtung

des Wärmestromes in der Platte; wird dem Wismuth von beiden Seiten Wärme zugeleitet, so verschwindet die Wirkung des Magnets.

Die electromotorische Kraft, welche den Strom hervorruft, ist proportional der Stärke des Magnetfeldes und der Distanz der Electroden, wahrscheinlich auch dem Wärmegefälle längs der Platte; von der Plattendicke scheint sie unabhängig zu sein.

Es lag die Vermuthung nahe, dass die Ursache der electromotorischen Kraft eine thermoelectrische sei, indem etwa die Temperatur der beiden Electroden (an die Wismuthplatte gelöthete Kupferdrähte) unter dem Einfluss der magnetischen Kraft geändert würde. Directe Versuche mit Thermoelementen, welche sorgfältig isolirt zwischen zwei vom Wärmestrom durchflossene Platten gebracht wurden, liessen jedoch ebensowenig, wie an Stelle der Electroden an die Platte angelöthete Thermoelemente (Neusilber-Kupfer), eine Temperaturänderung infolge der magnetischen Wirkung erkennen: auch zeigte sich die electromotorische Kraft unabhängig von der Natur der Electroden drähte. Eine Ablenkung des Wärmestromes in der Wismuthplatte durch magnetische Kräfte findet also nicht statt.

Liegen die Electroden in der Richtung des Wärmestromes, sind sie also anisotherm, und compensirt man die infolge dessen zwischen ihnen ohne Magnetfeld vorhandene thermoelectrische Kraft, so tritt bei Herstellung des Feldes in dem einen oder anderen Sinne jedesmal eine gleich gerichtete electromotorische Kraft, meist aber von verschiedener Stärke auf.

Bisher hat sich bei acht Wismuthplatten verschiedener Provenienz die Richtung der „transversalen“, d. h. zum Wärmestrom senkrecht gerichteten „thermomagnetischen“ Ströme als die gleiche ergeben; der Strom floss nämlich in solcher Richtung durch die Platte, dass man von der Eintrittsstelle des Wärmestromes in die letztere zur Eintrittsstelle des erzeugten Stromes durch eine Bewegung entgegengesetzt dem Sinne der das Feld erregenden Ströme gelangt. Nur in einer Platte, bei deren Herstellung das

Metall rasch abgekühlt wurde, zeigte sich ein abweichendes Verhalten; nach Umschmelzen und langsamem Abkühlen fügte sich auch dieses Wismuth der oben angegebenen Regel.

In Betreff der Grösse der auftretenden electromotorischen Kräfte bemerken wir, dass wir bei Anwendung eines magnetischen Feldes von der absoluten Stärke 5000 (C. G. S.) in einer nahe quadratischen Wismuthplatte von etwa 5 cm Seitenlänge und 1,9 mm Dicke, welcher einerseits durch ein mit einer Flamme erhitztes Kupferblech Wärme zugeführt wurde, während die andere Seite durch Eiswasser abgekühlt war, etwa $\frac{1}{800}$ Volt erhielten.

Die Richtung der „longitudinalen“ electromotorischen Kraft, welche, wie erwähnt, sich mit dem Felde nicht commutirt, war in der Regel eine solche, dass der galvanische Strom in der Platte von der heisseren zur kälteren Electrode floss; doch scheinen auch hier individuelle Verschiedenheiten aufzutreten. Der longitudinale Effect war bei den angewendeten magnetischen Scheidekräften schwächer, als der transversale, doch nimmt er rascher als letzterer mit wachsender Stärke des magnetischen Feldes zu (wahrscheinlich dem Quadrate proportional).

Zur Orientirung über diese Verhältnisse haben wir eine Wismuthplatte genauer untersucht, welche mit acht auf der Peripherie eines Kreises äquidistant angeordneten Electroden versehen war; sämmtliche Electroden befanden sich innerhalb des homogenen Magnetfeldes.

Bezeichnen wir dieselben ihrer Lage entsprechend mit N, S, O, W, NO, SW, SO, NW, so floss der Wärmestrom von W nach O, und es wurde nun der thermomagnetische Effect zwischen je zwei diametral gegenüber liegenden Electroden für zwei verschiedene Intensitäten des magnetischen Feldes (2480 und 4320) beobachtet. Bei sorgfältiger Regulirung des Wärmeflusses zeigte die Galvanometernadel ziemlich regelmässige Einstellungen.

Verliefen die Wärmestromlinien in der Platte genau in der Richtung WO, so würde man bei Verbindung von N und S mit dem Galvanometer den reinen transversalen, bei OW den longitudinalen, bei NO, SW und SO, NW den aus

beiden Componenten resultirenden Effect erhalten. Da in Wirklichkeit obige Bedingung nicht genau erfüllt ist, so erhält man stets das Resultat eines transversalen und longitudinalen Effectes, was sich in den ungleichen Intensitäten der beobachteten Ströme bei abwechselnder Richtung des magnetischen Feldes ausspricht; es lässt sich dann, wie leicht ersichtlich, jeder einzelne Effect für sich berechnen. So fanden wir für die transversalen (τ) und longitudinalen (λ) Effecte folgende Werthe:

Feldstärke	2480;	N, S	O, W	NO, SW	NW, SO
	τ	142	8	90	96
	λ	3	13	13	11
Feldstärke	4320;				
	τ	245	5	153	163
	λ	7,5	42	38	38

Während das Verhältniss der Feldstärken 1,74 ist, ergibt sich das Verhältniss der transversalen Effecte, resp.: 1,73, 1,70, 1,70, 1,70; jenes der longitudinalen dagegen resp.: 2,50, 3,23, 2,92, 3,45, im Mittel sehr nahe gleich dem Verhältniss der Quadrate (3,03) der Feldstärken.

Wir versuchten auch in Platten anderer Metalle derartige Wirkungen zu finden. Bisher ist dies in deutlicher Weise bei Antimon, Nickel (zwei Proben), Cobalt, Eisen (zwei Proben) und Stahl gelungen. Keinen oder sehr unsicheren Effect gaben Kupfer, Zink, Aluminium, Palladium. Die Richtung des transversalen Stromes ist bei Sb, Ni und Co dieselbe, wie bei Bi, bei Fe und Stahl jedoch ist sie die entgegengesetzte, doch ist die Wirkung bei allen bedeutend schwächer. Ueber den longitudinalen Effect, der jedenfalls vorhanden sein dürfte, fehlt uns noch sicheres Beobachtungsmaterial.

Wir verglichen gleich grosse Platten von Sb, Ni und Co mit einer Bi-Platte, indem dieselben zugleich mit letzterer, jedoch durch eine Glimmerplatte geschieden, einerseits erwärmt, andererseits abgekühlt in das magnetische Feld gebracht wurden. Die Verhältnisse der thermomagnetischen Effecte, auf Bi = 100 bezogen, waren etwa für Sb = 5,5 für Ni = 4,8, für Co = 0,5.

Inwiefern und ob die beobachteten Ströme mit dem Hall'schen Phänomen in Zusammenhang zu bringen sind, muss vor der Hand dahingestellt bleiben. Es möge uns nur gestattet sein, zu erinnern, dass Sb, Co, Fe und Stahl ein positives Drehungsvermögen (Rotatory power nach Hall), Bi und Ni dagegen ein negatives besitzen, was unsere über das Hall'sche Phänomen mit den benutzten Platten angestellten Messungen bestätigen, wenngleich die numerischen Werthe von jenen des Hrn. Hall mitunter beträchtlich abweichen. Wenn die früher erwähnte Wismuthplatte statt von einem Wärmestrom von einem galvanischen Strom durchflossen würde, so müsste dieser, um im gleichen magnetischen Felde eine Hall'sche electromotorische Kraft von gleicher Stärke wie die von uns beobachtete thermomagnetische hervorzubringen, eine Intensität von ca. 15 Amp. besitzen, gleiche Stromdichtigkeit in allen Theilen der Platte vorausgesetzt.

Jedenfalls scheint das Phänomen mit der Molecular-structur der Metalle in inniger Beziehung zu stehen.

X. *Ueber Dampfspannungen;* *von Franz Koláček.*

I.

Gelegentlich benutzte ich¹⁾ einen Kreisprocess, vermöge dessen sich die Spannkraftcurve der Dämpfe über wässerigen Salzlösungen für jede Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes des reinen Wassers construiren liess, falls ihr Verlauf über demselben bekannt war.

Es bemerkte nun Hr. H. Hertz²⁾, dass man mittelst desselben Processes die Spannung des Wasserdampfes ober überkalteten Wasser berechnen könne. Eine diesbezügliche, jüngst veröffentlichte experimentelle Arbeit des Hrn. W. Fischer³⁾ ermöglicht eine Prüfung der theoretischen Fol-

1) Koláček, Wied. Ann. 15. p. 38. 1882.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 197. 1882.

3) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400. 1886.

gerungen. Der erwähnte, für den vorliegenden Fall etwas modificirte Kreisprocess besteht darin, dass man 1) 1 kg Eis bei 0° C. in Wasser von 0° verwandelt, 2) dieses Wasser bis t° unter Null abkühlt, 3) dasselbe bei $(-t^\circ)$ in über Wasser gesättigten Dampf verwandelt, 4) den letzteren unter Einhaltung der Temperatur $-t^\circ$ durch Compression oder Dilatation in jenen Zustand überführt, wo er bei derselben Temperatur auch über Eis gesättigt ist, 5) ihn zu Eis verwandelt und schliesslich 6) letzteres wieder auf 0° erwärmt.

Es wird vorausgesetzt, dass der Zusammenhang zwischen specifischem Volum v , Druck p , absoluter Temperatur T durch die Gay-Lussac'sche Formel $p v = R T$ wiedergegeben wird, was bei solch dünnen Dämpfen zutreffen dürfte. Die Grössen $p_e v_e c_e$ sollen zu Eis, $p_w v_w c_w$ zu Wasser gehören. Hierbei ist die specifische Wärme c_e, c_w für das hier in Betracht kommende Temperaturintervall als constant angenommen worden, A bedeutet das thermische Aequivalent der Arbeitseinheit. Der Process 1) erfordert eine Wärmezufuhr von $s = 79,25$ Cal.; desgleichen 2) und 6) zusammengenommen im Betrage von $(c_e - c_w)t$. Die Verdampfungswärme über Wasser ist $A T d p_w / d T \cdot v_w$, die Condensationswärme über Eis $A T d p_e / d T \cdot v_e$; erstere ist durch Wärmezufuhr zu leisten, letztere ist ein Wärmegewinn. Dabei ist $T = 273 - t = T_1 - t$. Eine genauere Erwägung erfordert Process 4). Verhält sich, wie wir voraussetzen, der Wasserdampf als Gas, und comprimiren wir denselben, indem wir ihn mit einer Wärmequelle von der Temperatur T in Verbindung setzen, auf Druck und Dichte des über Eis gesättigten Dampfes, so besitzen wir für die aufgewendete Compressionsarbeit ein Aequivalent in der zur Wärmequelle abfliessenden Wärmemenge. Bei Bildung der Bilanz über Wärmegewinn, resp. Wärmeverbrauch des Kreisprocesses kommt die Operation 4) nicht in Betracht. Nach dem ersten Hauptsatz hat man dann:

$$s + A T \left(\frac{d p_w}{d T} v_w - \frac{d p_e}{d T} v_e \right) + (T_1 - T)(c_e - c_w) = 0.$$

Unter Benutzung der Relationen $p_e v_e = R T$, $p_w v_w = R T$ folgt:

$$\frac{s}{AR T^2} + \frac{T_1 - T}{AR T^2} (c_c - c_w) + \frac{\partial}{\partial T} \log \text{nat} \frac{p_w}{p_e} = 0.$$

Ordnet man, integrirt, ersetzt R durch $\dots p_1 v_1 / T_1$, wo $p_1 v_1$ dem Gefrierpunkte angehören, setzt:

$$n = \frac{c_c - c_w}{A p_1 v_1} \cdot T_1, \quad m = \frac{1}{A p_1 v_1} [s + (c_c - c_w) T_1],$$

bestimmt die Integrationsconstante durch die dem Gefrierpunkte T_1 entsprechenden Werthe $p_e = p_w = p_1$, so resultirt die Relation:

$$\frac{p_w}{p_e} = \left(\frac{T}{T_1} \right)^n e^{\frac{m}{T_1} \cdot \frac{T - T_1}{T}}.$$

Wir nehmen als Arbeitseinheit ein Kilogramm, als Längeneinheit ein Meter, setzen $c_w = 1$, c_c nach Person¹⁾ = 0,5037, $T_1 = 273$, $A = 1/424$, p_1 in Millimetern Quecksilber 4,6 mm, somit in der Formel als Druck per Quadratmeter in Kilogrammen $p_1 = 4,6 \times 13,59$, $v_1 = 1000/4,9$.²⁾ Ferner benutzen wir jene Werthe des p_w , die Hr. Fischer³⁾ aus seinen Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate für das Intervall von 0 bis -10° berechnet hat, und berechnen schliesslich mit ihnen den Werth des p_e vermöge der obigen Formel:

$$\frac{p_e}{p_w} = \frac{(T_1 - t)^{4,503}}{T_1^{4,503}} \cdot e^{\frac{t}{T_1 - t} \cdot 1,869}; \quad T_1 = 273.$$

In der folgenden Tabelle (p. 350) sind die berechneten und von Hrn. W. Fischer gefundenen Werthe des p_e nebeneinander gestellt.

Die Uebereinstimmung des berechneten und beobachteten Werthes von p_e ist zwar insofern als befriedigend zu betrachten, als die Differenz derselben im äussersten Falle nur ein halbes Procent erreicht; doch lässt sich nicht verkennen, dass ein kleiner constanter Fehler, sei es in einem der benutzten Versuchsdaten, sei es in der Anwendung des Gay-

1) Person, Mousson Physik. 2. p. 59. 1872.

2) Kohlrausch, Leitfaden. p. 207. 1872.

3) Fischer, l. c. p. 418.

Lussac'schen Gesetzes, enthalten sein muss, da die berechneten Daten zumeist um Bruchtheile eines Procentes zu gross sind.

t	p_w (beob.)	p_e (beob.)	p_e berech.)
0°	4,63	4,64	—
— 1	4,31	4,28	4,2787
— 2	4,01	3,94	3,9340
— 3	3,73	3,62	3,6234
— 4	3,47	3,33	3,3383
— 5	3,22	3,06	3,0679
— 6	2,99	2,81	2,8213
— 7	2,78	2,58	2,5978
— 8	2,58	2,37	2,3877
— 9	2,40	2,19	2,1999
— 10	2,25	2,03	2,0418

II.

Bekanntermassen hat Sir William Thomson auf Grund thermodynamischer Principien geschlossen, dass der Druck des gesättigten, mit seiner Flüssigkeit in Berührung stehenden Dampfes von der Krümmung der letzteren abhängig sein müsse. Sein Gedankengang, sowie der von Hrn. E. Warburg¹⁾, stützt sich einerseits auf ganz specielle Fälle, Capillarröhren, resp. Flüssigkeitskugeln, andererseits auf rein thermodynamische Principien. Es lässt sich nun, wie im Folgenden gezeigt werden soll, das Quantitative am Thomson'schen Satze vollkommen allgemein auf Grund rein mechanischer Sätze ableiten.

Nimmt man an, dass mechanisches, stabiles Gleichgewicht zwischen einem beliebigen Tropfen und seinem Dampfe bestehen könne, so folgt nach dem Carnot'schen Princip unmittelbar, dass auch thermisches Gleichgewicht bestehen, d. h. der Dampfdruck an jeder Stelle des Tropfens ein gesättigter sein müsse. Es mögen nämlich welch immer Massen-

1) E. Warburg, Wied. Ann. 28. p. 394. 1886.

kräfte auf Dampf und Flüssigkeit, sowie Oberflächenkräfte conservativer Art einwirken, immer ist die potentielle Energie des Systemes in der stabilen Gleichgewichtslage ein Minimum von der Beschaffenheit, dass ihr Betrag durch eine virtuelle Verschiebung vergrößert wird. Eine solche tritt nun ein, wenn an einzelnen Stellen des Tropfens Flüssigkeit verdampfen und anderen sich condensiren kann, somit der Dampf in Berührung mit der Flüssigkeit nicht gesättigt ist. Durch Abdampfen würde somit auf Kosten des Wärmeinhaltes des gleichtemperirten Flüssigkeitsgemisches potentielle Energie von selbst gewonnen werden können, was dem Carnot'schen Principe widerspricht. Die Massenkräfte seien XYZ , die Dichte ρ , p der Druck, σ die discontinuirliche Druckzunahme, wenn man vom Dampf in die Flüssigkeit tritt. Jenen Grössen, die der Flüssigkeit angehören, wird der Index i , jenen des Dampfes der Index e angehängt. I und II bedeuten zwei Orte an der Flüssigkeitsoberfläche. p_{iI} , p_{eI} bedeuten Drucke in I knapp an der Oberfläche in der Flüssigkeit, resp. ausserhalb derselben.

Nach bekannten hydrostatischen Gesetzen gilt dann, wenn V das Potential der Massenkräfte bedeutet, somit $X = dV/\partial x \dots$ gesetzt wird:

$$p_{iI} - p_{iII} = -\rho_i(V_I - V_{II}), \quad p_{eI} - p_{eII} = -\rho_e(V_I - V_{II}),$$

woraus:

$$(1) \quad \frac{p_{iI} - p_{iII}}{p_{eI} - p_{eII}} = \frac{\rho_i}{\rho_e}.$$

Andererseits ist:

$$p_{iI} - p_{eI} = \sigma_I, \quad p_{iII} - p_{eII} = \sigma_{II}, \quad \text{somit:}$$

$$(2) \quad p_{iI} - p_{iII} - [p_{eI} - p_{eII}] = \sigma_I - \sigma_{II}.$$

Relation (1) und (2) ergeben:

$$p_{eI} - p_{eII} = (\sigma_I - \sigma_{II}) \cdot \frac{\rho_e}{\rho_i - \rho_e}.$$

A) Handelt es sich um capillare Wirkungen, so ist, wenn T die Oberflächenspannung bezeichnet:

$$\sigma_I - \sigma_{II} = T(k_I - k_{II});$$

$k = 1/r + 1/r'$ ist die Krümmung.

Ist der Ort II allenfalls eben, somit die Krümmung Null, so folgt der Satz von Thomson:

$$p_{eI} - p_{eII} = T \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \cdot \frac{q_e}{q_i - q_e}.$$

B) Handelt es sich um electrostatische Kräfte, und etwa um einen Leiter, dessen Potential P ist, so ist der elektrische Oberflächendruck ϖ gegeben durch $-(\partial P / \partial n)^2 \cdot 1/8\pi$, wo P nach der Normalen differentiirt ist. Für eine Kugel vom Radius r ist $P = E/r$, wo E die Electricitätsmenge auf dem Tropfen bedeutet. Dann geht ϖ in $-E^2/8\pi r^4 = -P^2/8\pi r^2$ über, sodass, falls etwa die Dampfspannung über einem unendlich grossen Tropfen $r = \infty$ mit p_{eII} bezeichnet wird, die Relation besteht:

$$p_{eI} - p_{eII} = - \frac{P^2}{8\pi r^2} \cdot \frac{q_e}{q_i - q_e}.$$

Auch letztere Formel hat Warburg¹⁾ aus thermodynamischen Principien abgeleitet. Die hier gegebene Entwicklung gestattet auch, complicirtere Fälle zu berechnen, falls die Aufgabe electrostatisch lösbar ist. Dasselbe gilt von jenen Fällen, wo Flüssigkeiten magnetischen Kräften ausgesetzt sind, weil auch hier der Druck sich discontinuirlich ändert, wenn man aus dem Dampf in die Flüssigkeit übergeht.

Brünn, 15. Juli 1886.

1) Warburg, l. c. p. 398.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXIX.

I. Ueber Metallschichten,

welche durch Zerstäuben einer Kathode entstehen;
von Bernhard Dessau.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—4.)

I. Einleitung.

Bereits in seiner ersten Veröffentlichung über die electrische Entladung in verdünnten Gasen gibt Plücker¹⁾ an, dass das Metall der negativen Electrode verflüchtigt oder vielmehr zerstäubt wird und sich auf den Wänden des Gefässes, in welchem die Entladung vor sich geht, in spiegelnder Schicht ablagert, dass übrigens verschiedene Metalle diesem Prozesse mit sehr verschiedener Leichtigkeit unterliegen. Von dieser Beobachtung hat man nur insofern Gebrauch gemacht, als man die Electroden in Geissler'schen Röhren und ähnlichen Apparaten aus Aluminium oder Magnesium, welche Metalle schwer oder gar nicht zerstäuben, herstellt. Ueber den Vorgang des Zerstäubens sind allerdings wiederholt Beobachtungen gemacht worden, wie z. B. von H. Herwig, F. Wächter u. a.²⁾; dagegen scheint namentlich die Bemerkung Plücker's, dass man „auf diesem Wege über die optischen Eigenschaften möglichst fein zertheilter Metalle eine neue Reihe von Versuchen machen“ könnte, gänzlich unbeachtet geblieben zu sein. Später hat Wright³⁾, jedoch augenscheinlich ohne Kenntniss der Plücker'schen Originalarbeit, diesen Weg eingeschlagen und weiter verfolgt. Zunächst arbeitete er mit Röhren, in welche die Electroden

1) Plücker, Pogg. Ann. 105. p. 67. 1858.

2) Herwig, Pogg. Ann. 149. p. 523. 1873. Wächter, Wien. Ber. 85. p. 560. 1882. Nach W. verdampft die Kathode, während von der Anode messbar grosse Partikeln mechanisch losgerissen werden.

3) Wright, Sill. Journ. 13. p. 49 u. 14. p. 169. 1877.

an den Enden eingekittet waren. Die Röhren wurden sorgfältig evacuirt, und es gelang ihm auf diese Weise, durch die Entladungen einer Holtz'schen Influenzmaschine oder eines Ruhmkorff'schen Inductors auf der inneren Wandung der Glasröhre oder auf eingeführten schmalen Spiegelglasstreifen Spiegel von folgenden Metallen zu erhalten: Gold, Silber, Kupfer, Wismuth, Platin, Palladium, Blei, Zink, Cadmium, sogar Aluminium (am Magnesium indessen scheinen auch Wright's Bemühungen gescheitert zu sein), Zinn, Eisen, Nickel, Cobalt, Tellur und schliesslich selbst Magneteisenstein. Waren die Metalle nicht in Drahtform zu haben, so verwendete er sie als Pulver, welches, in enge Röhren gepackt, als Electrode fungirte. Bei den oxydirbaren Metallen wurde der Apparat vor Beginn des Processes ein- bis dreimal mit Wasserstoff ausgepumpt. Trotzdem erscheint es angesichts der Schwierigkeit, die letzten Reste des an den Gefässwänden haftenden Gases zu entfernen, unwahrscheinlich, dass Wright auf diese Weise reine Metalle erhalten haben sollte. Später hat er, um die Spiegel auf ebenen oder Linsenflächen niederzuschlagen, statt der einfachen Röhren Behälter verwendet, welche er aus zwei tubulirten Kugelschalen zusammenkittete; die Electroden wurden wiederum an beiden Seiten eingekittet, wobei die Kathode der Mitte des in dem Apparate aufgehängten Spiegelglases gegenüberstand. Hier wurden, wie es scheint, nur mit den Edelmetallen eingehendere Versuche angestellt, und trotzdem constatirt Wright, dass die Spiegel nicht immer gleich gut ausfielen, sondern zuweilen etwas oxydirt aus-sahen. Als eine interessante Beobachtung gibt er ferner an, dass die Färbung der Metalle mit der Dicke variire. So erscheine Platin im durchgehenden Lichte in dünnen Schichten blaugrau, in dickeren dagegen braungelb bis gelb; ähnlich sei es bei Wismuth und Eisen. Es ist nun von vornherein wahrscheinlich, dass man es hier nicht mehr mit den Metallen, sondern mit deren Oxydationsstufen oder irgend anderen Metallverbindungen zu thun hat, indem bei längerer Dauer der Entladung die an den Wänden haftenden Gase sich loslösen und die Oxydation, resp. anderweitige Verbindungen

dung bewirken können. Es bedarf, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, der grössten Vorsicht, um dickere Schichten vollkommen oxydfrei darzustellen, und schon Plücker constatirt, dass das Sauerstoffspectrum nur deshalb so schwer zu erhalten sei, weil selbst Platinelectroden während der Entladung oxydirt werden; man finde das gelbe Platinoxid auf den Gefässwänden abgesetzt. Wright's Apparate waren aber nicht gerade mit aller nöthigen Vorsicht zur Erzielung eines dauernden Vacuums eingerichtet, und darum müssen seine Angaben über Färbung u. s. w. der Metalle vorerst als unsicher betrachtet werden. Er gibt ferner an, dass unter den behandelten Metallen Wismuth am leichtesten zerstäube, Magnesium am schwersten, im allgemeinen ein Metall um so leichter, je grösser sein Atomgewicht. Davon scheint soviel richtig, dass die schweren Metalle leichter dem Processe zugänglich sind, als die von mittlerem oder kleinem Atomgewicht, resp. specifischem Gewicht.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kundt habe ich nun die Wright'schen Experimente wieder aufgenommen, wobei ich mich indessen auf die Untersuchung der Metalle Gold, Silber, Platin, Kupfer Nickel und Eisen beschränkte, da andere nicht genügend rein und in Drahtform zu erlangen waren. Gold und Silber wurden als chemisch rein bezogen und erwiesen sich in der Untersuchung als frei von nachweisbaren fremden Beimengungen. Platin war das gewöhnliche käufliche. Für die Versuche mit Kupfer wurde sorgfältig gereinigter galvanischer Leitungsdraht verwendet, für diejenigen mit Eisen feinsten Claviersaitendraht, und das Nickel war das im Handel vorkommende chemisch reine, welches indessen noch nahezu zwei Procent fremde Metalle, meist Kupfer und Eisen, enthält.

II. Apparat und Herstellung der Spiegel.

Vorläufige Versuche hatten mich überzeugt, wie ausserordentlich leicht die Metalle unter den Bedingungen des Versuchs der Oxydation unterliegen, wie schwer die letzten Reste von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu beseitigen sind, und wie schwierig es andererseits ist, zu entscheiden, ob der

fertige Spiegel Spuren von Oxyd enthält oder nicht. Es galt darum zunächst, Schichten von völlig reinem Metall, gleichviel in welcher Form, herzustellen, bei welchen nach Anordnung des Versuchs jede Oxydation soweit als überhaupt möglich, ausgeschlossen war. Zu diesem Zwecke wurden Röhren hergestellt ganz nach dem Modell der gewöhnlichen Geissler'schen, bestehend aus zwei durch eine Capillare verbundenen weiteren Röhrentheilen; in den einen wurde eine Aluminiumelectrode, in den anderen der zu zerstäubende Metalldraht eingeschmolzen; ein an den ersteren Theil seitlich angesetztes Rohr diente zur Verbindung mit der Luftpumpe. Das Einschmelzen der Metalldrähte, welche eine Länge von ca. 20 mm und eine Dicke von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ mm hatten, geschah durch Verbindung (Umwickeln oder Anschmelzen) derselben mit einem Platindraht und Einsetzen in ein möglichst eng anschliessendes Glasröhrchen; dieses liess man dann über dem Platindraht von der Verbindungsstelle ab in der Flamme zusammenfallen, worauf es in das weitere Rohr eingeschmolzen wurde, wie Fig. 1 zeigt. Die zur Luftpumpe führenden Theile wurden, um einen völlig dichten Schluss zu erzielen, möglichst durch Zusammenschmelzen vereinigt; Hähne und Schiffe kamen hier, ausser den zur Geissler'schen Quecksilberluftpumpe gehörigen und dem Hahn, welcher zum Einlassen des Wasserstoffs diente, nicht zur Verwendung. Bei dem Apparat zur Entwickelung und zum Trocknen des Wasserstoffs waren ferner Kautschukschläuche und Pfropfen, durch welche Luft hätte hereindiffundiren können, gänzlich ausgeschlossen; die nothwendigen Verbindungen geschahen hier durch Geissler'sche Schiffe. Zur Bereitung des Gases diente sogenanntes chemisch reines Zink, welches indessen Spuren von Kohlenstoff enthält und reine, verdünnte Schwefelsäure; der Wasserstoff konnte also nur durch geringe Mengen Kohlenwasserstoff verunreinigt sein, welche bei dem vorliegenden Prozesse keine Rolle spielen; getrocknet wurde er durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Vor Beginn des Versuchs wurde der Apparat möglichst weit evacuirt, dann mit Wasserstoff gefüllt und wieder evacuirt, und dann liess man, um das an

den Gefässwänden haftende Gas möglichst loszulösen, die Entladungen eines kleinen Ruhmkorff'schen Inductors durch den Apparat gehen, wobei selbstverständlich, um ein vorzeitiges Zerstäuben des Versuchsmetalls zu verhüten, dieses stets die Anode bildete. Der ganze Apparat wurde nun unter fortwährender Thätigkeit des Inductors und der Luftpumpe, nahe bis zum Weichwerden des Glases so lange erhitzt, bis kein Gas mehr zum Vorschein kam; dann wurde von neuem mit Wasserstoff gefüllt und derselbe Process, eventuell mehrmals, wiederholt; in einem Falle sogar so lange, bis die spectrale Beobachtung der Lichterscheinung in dem capillaren Theil die Stickstofflinien nur noch schwach erkennen liess; ganz zum Verschwinden konnten dieselben nicht gebracht werden. Um eine während dieser Manipulationen etwa eingetretene Oxydation des Versuchsdrahtes wiederum zu beseitigen, wurde derselbe schliesslich bei stärkerem Wasserstoffdruck auf einige Zeit zum Glühen gebracht; dann wurde nochmals evacuirt und von neuem etwas Wasserstoff eingelassen, um den vortheilhaftesten Druck (ca. 1 mm Quecksilber) herzustellen. Nunmehr erst wurde durch die Entladungen eines grossen Ruhmkorff'schen Inductors das Metall rings um die Electrode auf der Glaswand niedergeschlagen. Auf diese Weise wurden zunächst Gold, Silber und Kupfer behandelt; bei Eisen gelang es ebenfalls, dünne, anscheinend oxydfreie Schichten zu erhalten; liess man jedoch durch fortgesetzte Dauer der Entladung die Dicke der Schicht wachsen, so wurde dieselbe scheinbar selbst wiederum zerstäubt und löste sich unter Sprühen in unregelmässiger Weise von der Glaswand ab. Jedenfalls war, zum mindesten bei den ersteren Metallen, auf diese Weise eine Oxydation gänzlich ausgeschlossen, indem noch besonders darauf geachtet wurde, dass die Electrode nicht zu stark glühte, und dass das dieselbe unmittelbar umgebende Glasröhrchen völlig klar blieb, und die Alkalien des Glases keine Verdampfung erlitten. Das Metall setzte sich auf diese Weise rings um die Mitte der Electrode am dicksten, nach oben und unten hin schwächer ab. Die Färbung im durchgehenden Lichte war bei Gold grün mit einem Stich ins Blaue, bei Silber pracht-

voll blau, bei Kupfer grün, bei Eisen endlich grau. (Dieser letzteren Thatsache gegenüber muss erwähnt werden, dass die Eisenschichten, welche Hr. Prof. Kundt durch galvanischen Niederschlag auf in Glas eingebrannten Platinspiegeln erhielt, und bei welchen eine Oxydation völlig ausgeschlossen ist, im durchfallenden Lichte nicht graue, sondern braune Färbung zeigen.) Ausserdem erkennt man aber an den dünneren Stellen, namentlich bei Gold, Kupfer und Silber, deutliche Abstufungen von Interferenzfarben, welche mit denen der Newton'schen Ringe grosse Aehnlichkeit zeigen; es scheint hiernach schon jetzt gestattet, die Frage, ob in den Metallen gefärbte Interferenzen zu Stande kommen, zu bejahen.

Zur eingehenderen Untersuchung dieser durchsichtigen Metallschichten sind indessen Geissler'sche Röhren nicht geeignet; vielmehr muss man die Spiegel auf ebenen geschliffenen Glasplatten herstellen. Zu diesem Zwecke wurde nach wiederholten Abänderungen folgende Einrichtung des Apparates definitiv adoptirt, welche gestattete, quadratische Platten von 10 cm Seite mit Metall zu belegen. Zur Aufnahme der Platten dient ein Behälter (Fig. 2), gebildet aus einem horizontalen, mattgeschliffenen Gestelle und einer darauf gesetzten, unten gut abgeschliffenen und oben tubulirten Glasglocke, in deren Tubus ein starkes Glasrohr gut eingeschliffen ist. Der Bodenteller hat in der Mitte eine Durchbohrung, in welche von unten her ein verticales Glasrohr mit der eingeschmolzenen Aluminiumelectrode eingekittet ist. In die obere Röhre dagegen wird ein engeres, die Versuchselectrode tragendes Rohr mit Hülfe von Kautschukpfropfen und Colophoniumkitt luftdicht eingesetzt; behufs Zuleitung des Stromes füllt man dieses Rohr mit Quecksilber. Die Electrode, welche bei dieser Anordnung leicht gewechselt werden kann, befindet sich sonach gerade in der Mittellinie des Apparates, senkrecht über der von einem Glasdreifuss getragenen Glasplatte. Das Weitere ist aus der Figur ersichtlich. Oben und unten sind an dem Apparat seitlich Glashähne zur Verbindung mit Luftpumpe und Wasserstoffapparat und zur Einlassung von Luft ange-

schmolzen. Vor jedem Versuch wurde der Apparat auf dichtes Schliessen geprüft; zuweilen blieb er ausgepumpt zwei Tage lang stehen, ohne dass eine Spur Luft eindrang. Der Electrode wurde meist die möglichst einfache Form gegeben; sie bestand, wo nichts anderes bemerkt ist, aus einem 10—20 mm langen, ca. $\frac{1}{4}$ mm dicken, geraden Drahte, welcher in 2—10 mm Abstand vertical über der Platte stand. Die geeignetste Dicke und Länge des Drahtes ist bei verschiedenen Metallen verschieden, ebenso der Grad des Vacuums und die Stärke der Entladungen, die von einem grossen Ruhmkorff'schen Inductor mit 3—6 Bunsen'schen Elementen ausgingen; der Gasdruck betrug ungefähr 1 mm. Am vortheilhaftesten erwies es sich, wenn die Electrode schwach roth glühte. Bei dieser Versuchsanordnung zerstäubt das Metall meist leicht, bei Gold und Silber ist selbst bei schwachem Strom zuweilen schon nach wenigen Minuten ein deutlicher Spiegel bemerkbar, wogegen es bei Eisen und Nickel intensiver electricischer Ströme und einer Dauer von mehreren Stunden bedarf. Stets muss der Sauerstoff der Luft und die Feuchtigkeit sorgfältigst entfernt werden, was durch wiederholtes Einleiten von trockenem Wasserstoff geschah; obendrein wurde zuweilen noch Phosphorsäureanhydrid unter die Glocke gebracht; und um die auf den Gefässwänden condensirten Gase möglichst loszulösen, wurden zuweilen vor Beginn des eigentlichen Versuches die Entladungen eines kleineren Inductors in umgekehrter Richtung, d. h. in der Weise, dass das Aluminium die Kathode bildete, durch den Apparat gesendet. Trotzdem konnte man nicht a priori sicher sein, ob in einem derartigen Apparate überhaupt vollständig oxydfreie Spiegel zu erhalten seien. Einige Kupferspiegel, die zunächst hergestellt wurden, zeigten in der That trotz aller Vorsichtsmaassregeln ein etwas anderes Aussehen, als das in den Geissler'schen Röhren niedergeschlagene Kupfer. Es wurde deshalb in demselben Apparat, mit derselben Electrode und ganz unter den nämlichen Bedingungen wie bei den Versuchen mit den Platten eine spiegelnde Schicht niedergeschlagen auf die Innenseite einer Glasröhre, welche man um die Kupferelectrode gestellt hatte; die so

erhaltene Metallschicht erwies sich in jeder Beziehung als vollkommen identisch mit denjenigen in den Geissler'schen Röhren, sodass also das verschiedenartige Aussehen des Kupfers auf den Platten nur durch die veränderten Lagerungsverhältnisse bedingt sein konnte.

Die weitestgehende Vorsicht in Beseitigung des Sauerstoffes und der Feuchtigkeit ist aber in der That nothwendig, denn es scheint, dass unter den Bedingungen des Versuches bei Vorhandensein auch von geringen Mengen Sauerstoff alle Metalle, selbst diejenigen, welche man als nicht oxydirbar anzusehen gewohnt ist, der Oxydation unterliegen. Für Eisen, Nickel und Kupfer bedarf dies kaum eines besonderen Nachweises. Für Platin hatte schon Plücker die Oxydation festgestellt als Grund dafür, weshalb das Sauerstoffspectrum so schwer zu erhalten sei, und in der That sehen im Sauerstoff, resp. in Luft, dargestellte Platinspiegel im durchfallenden Lichte bisweilen gelblichbraun aus und zeigen im reflectirten prachtvolle Nobili'sche Farbenringe, welche durch Erhitzen verschwinden, worauf sich im reflectirten Lichte der Metallglanz, im durchfallenden die blaugraue Farbe des reinen Platins einstellt. Für Silber wurden so charakteristische Unterschiede nicht constatirt; doch trat in Luft jedenfalls ein mehr violetter Farbenton auf als in Wasserstoff. Am eingehendsten wurde in dieser Richtung das Gold untersucht. Im Wasserstoff hergestellt, zeigen die Goldspiegel in dickeren Schichten im reflectirten Lichte das charakteristische Goldgelb, im durchfallenden eine meergrüne Farbe mit einem Stich ins Blaue. War dagegen bei dem Prozesse Luft im Apparate, so zeigt sich in der Mitte ein scharf begrenzter, im durchgelassenen Lichte purpurfarbener, völlig regelmässiger Kreis, von scharfen grünen Ringen umgeben, welche nichts mit den später zu beschreibenden metallischen Interferenzerscheinungen gemein haben. Um zu entscheiden, ob diese Erscheinung, namentlich die Purpurfarbe, einer Oxydation des Goldes zuzuschreiben, oder ob sie in einer Einwirkung des Stickstoffes der Luft zu suchen sei, wurden noch einige Versuche in reinem Stickstoff ausgeführt. Hier nun traten die erwähnten charakteristischen Erscheinungen nicht auf;

dieselben sind also wohl sicher dem Sauerstoff der Luft zuzuschreiben und als Oxydationen zu betrachten; dagegen ist die Färbung der Metallschicht auch nicht grün, wie diejenige des im Wasserstoff zerstäubten Goldes, sondern tiefblau, ganz ähnlich der des Silbers. Schliesslich wurden noch einige Versuche mit Gold in reinem Sauerstoff, nach sorgfältiger Beseitigung der atmosphärischen Luft, angestellt. Die hier erhaltenen Schichten zeigen im durchfallenden Lichte eine schwach grünliche Färbung, im reflectirten dagegen die für Oxyde charakteristischen, scharf ausgeprägten Farbenringe. Durch Erhitzen konnten diese Ringe leicht zum Verschwinden gebracht werden; es zeigte sich dann der gewöhnliche Goldglanz und im durchfallenden Lichte eine röthlichviolette Färbung. — Endlich wurde noch ein gewöhnliches Goldblatt in den Apparat gelegt, dieser mit Sauerstoff evacuiert, worauf man die Entladungen zwischen Aluminiumelectroden durch den Apparat gehen liess; das Goldblatt blieb dabei vollständig unverändert und wurde auch durch Ozon nicht angegriffen: ein Beweis, dass nur die von der Electrode ausgeschleuderten Theilchen, nicht aber die fertig gebildeten Schichten, in Reaction mit dem vorhandenen Gase treten. .

Bei diesen Versuchen mit Gold waren die Bedingungen — Länge und Dicke der Electrode, Entfernung derselben von der Glasplatte, Grad des Vacuums und der Stromstärke — in allen Gasen die gleichen; die Electrode wurde nicht zum sichtbaren Glühen gebracht, und das dieselbe umgebende Glasröhrchen blieb dann auch völlig unzersetzt und intact und bedeckte sich lediglich (wie dies überhaupt mit den Gefässwänden geschieht) mit dem zerstäubten Metall; auch die Glasplatte, welche der Schicht als Unterlage diente, konnte bei Entstehung der eigenthümlichen Erscheinungen in Luft und Sauerstoff nicht theilhaftig sein, da bei Verwendung einer Quarzplatte statt des Glases das Resultat unverändert blieb. Die Auffassung, dass lediglich die Lagerung der Metalltheilchen in den verschiedenen Gasen in verschiedener Weise sich vollziehe, und dadurch die verschiedenartigen Färbungen bedinge, wäre jedenfalls gewagt und durch keine analoge Erfahrung gestützt; daher ist man zu der Annahme gezwun-

gen, dass im Sauerstoff, vielleicht auch in Luft, eine Sauerstoffverbindung, im Stickstoff vielleicht eine Stickstoffverbindung sich bildet. Für Platin ist ja die Oxydation ohnedies nachgewiesen durch das Verschwinden des Sauerstoffspectrums und durch den Zerfall des gelben Körpers beim Erhitzen. Bezüglich des Goldes muss allerdings bemerkt werden, dass es nur in einem Falle gelungen ist, die rothe Färbung und die Ringe der in Luft erhaltenen Schichten durch Erhitzen vollständig zu beseitigen und in die grüne des im Wasserstoff niedergeschlagenen Goldes überzuführen; in einem anderen Falle blieb das Roth zum Theil bestehen. Den Zerfall der im Sauerstoff dargestellten Verbindung habe ich bereits oben beschrieben.

Nach Herstellung der spiegelnden Schichten zeigte sich selbst bei leichter oxydirbaren Metallen die Electrode stets völlig metallisch rein, die Oxydation kann also nicht an dieser selbst vor sich gegangen sein; ebensowenig aber, wie der Versuch mit dem Goldblatt beweist, und wie sich später noch weiter zeigen wird, an der bereits fertig gebildeten Metallschicht; sie vollzieht sich demnach an den einzelnen zerstäubenden Theilchen. Die leichte Entstehung solcher Verbindungen, welche anderweitig gar nicht oder nur auf Umwegen zu erhalten sind, kann wiederum als eine Stütze gelten für die von Arthur Schuster¹⁾ ausgesprochene Ansicht, dass die Electricitätsleitung in Gasen nur analog der in flüssigen Electrolyten aufzufassen sei, d. h. dass die Moleküle selbst der einfachen Gase unter der Einwirkung des electrischen Stromes in Atome zerfallen, womit dann ohne weiteres die energischeren Reactionsbedingungen des sogenannten Status nascendi gegeben sind. Danach muss es allerdings fraglich erscheinen, ob auf diesem Wege überhaupt reine Metalle zu erhalten sind, und ob nicht die im Wasserstoff gewonnenen Spiegel als Verbindungen des betreffenden Metalles mit diesem Gase gelten müssen. Dieser Punkt dürfte vorläufig schwer zu entscheiden sein; für die hier zunächst verfolgten Zwecke indessen, namentlich für die Beant-

1) A. Schuster, Proc. of the Roy. Soc. of London. 37. p. 317. 1884.

wortung der Frage, ob Dispersion und Newton'sche Ringe in Metallen auftreten oder nicht, ist derselbe kaum von Bedeutung. Seiner chemischen Natur nach verhält sich ja der Wasserstoff den gewöhnlich als metallisch bezeichneten Elementen vielfach analog, und seine Verbindungen mit unseren Metallen würden daher in ihrem Verhalten wahrscheinlich dem der einfachen Metalle ziemlich nahe stehen, keinesfalls aber in ihrem chemischen und optischen Charakter mit den Sauerstoffverbindungen etwas gemein haben.

III. Optische Untersuchung.

A. Die in Wasserstoff erhaltenen Spiegel sind also bis auf weiteres als rein metallisch anzusehen. Die Electrode hatte meist die bereits früher beschriebene einfache Form, und da sich das Metall in ihrer Nähe stärker absetzt, als in grösserer Entfernung, so erhält die Schicht die Form eines flachen Conus, dessen Spitze genau unter dem Drahte liegt. Die Betrachtung dieser Metallspiegel unter dem Mikroskop zeigte dieselben als vollkommen cohärent und homogen, während z. B. die in Glas eingebrannten Platinspiegel schon bei schwachen Vergrösserungen ein flockiges Aussehen zeigen, und selbst die chemisch niedergeschlagenen Silberspiegel, unter dem Mikroskop gesehen, ein minder gleichmässiges Gefüge besitzen. Innerhalb gewisser Grenzen gelingt es ohne besondere Schwierigkeit, die Dicke der Schichten beliebig zu variiren; das Metall haftet allerdings nicht immer fest auf dem Glase, sondern ist leicht wegzuwischen. Nur Eisen haftet fester; es besitzt eine grosse Härte und ist auch den Einflüssen der atmosphärischen Feuchtigkeit gegenüber ausserordentlich widerstandsfähig, wogegen die Spiegel der edlen Metalle, namentlich Silber, durch den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre sehr rasch dem Verderben ausgesetzt sind. In dickeren Schichten besitzen die Spiegel den charakteristischen Glanz der Metalle (Silber zuweilen mit einem Stich ins Gelbliche) und ein sehr gutes Reflexionsvermögen. Im durchfallenden Lichte zeigen in dickeren Schichten die Metalle die bereits erwähnten Färbungen: Gold grün bis blau-

grün, Silber blau bis blauviolett, Kupfer schmutziggrün, Platin blaugrau, Eisen und Nickel gleichmässig grau; bei diesen letzteren macht sich ein Oxydgehalt leicht durch die veränderte Färbung bemerkbar. An den dünneren Stellen, mehr nach dem Rande der Platten, zeigen namentlich Silber und Gold in äusserst regelmässiger Abstufung farbige Ringe, welche den Newton'schen ähneln. (Selbstverständlich lassen sich diese Farbenerscheinungen nur sehr unvollkommen beschreiben, weshalb ich auch nicht weiter darauf eingehe.) Betrachtet man dagegen die Platten von der Metallseite im reflectirten Lichte unter möglichst schiefer Einfallswinkel — am besten, um die Intensität des an der Oberfläche reflectirten Lichtes abzuschwächen, mit einem Nicol'schen Prisma —, so nimmt man intensiv farbige Ringe wahr, welche wohl unzweifelhaft durch Interferenz der an der vorderen und hinteren Grenzfläche des Metalles reflectirten Lichtstrahlen entstehen, also eine Art Newton'sche Ringe repräsentiren. Meist besass jeder Spiegel nur einen einzigen Ring; nur bei Gold gelang es in einzelnen Fällen (später auch bei Silber in einem Falle), deren zwei zu erhalten. Mittelst einer einfachen Vorrichtung, einer Nadel, welche an einem Maassstabe verschiebbar ist und während der Betrachtung der Spiegel durch das Nicol'sche Prisma und ein gefärbtes Glas auf die dunkelste Linie in den Ringen eingestellt wird, habe ich für eine Reihe von Spiegeln den Durchmesser der Ringe im rothen und blauen Lichte gemessen; das Roth entsprach etwa der C-Linie, das Blau war weniger homogen. Im Folgenden sind für einige der Spiegel die Mittel aus einer grossen Zahl von Beobachtungen gegeben.

I. Gold.

Nr. des Spiegels	Einfallswinkel in Graden	Durchmesser in mm			
		Aeusserer Ring		Innerer Ring	
		Roths L.	Blaues L.	Roths L.	Blaues L.
4.	72,25	66,0	48,2	18,6	15,4
	69,25	67,0	52,2	18,5	15,5
	66,5	68,3	55,6	18,7	16,4

Nr. des Spiegels	Einfallswinkel in Graden	Durchmesser in mm			
		Aeusserer Ring		Innerer Ring	
		Rothes L.	Blaues L.	Rothes L.	Blaues L.
5.	72,25	45,9	32,6	—	—
	69,25	47,5	36,7	12,1	11,1
	66,5	48,6	38,7	12,3	11,1
	63,75	51,0	40,6	12,0	11,0
6.	72,25	59,1	42,5	—	—
	69,25	60,3	46,1	—	—
	66,5	63,9	53,1	—	—
	63,75	66,6	55,9	—	—
7.	72,25	81,1	60,0	—	—

II. Kupfer.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
69,5°	2	74,9	72,4	4	58,4	56,2
63,0		79,1	77,1		61,7	59,9
69,5	3	52,5	50,0		—	—
63,0		55,3	53,7		—	—

III. Silber.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
72,25°	3	34,1	38,2	5	33,0	34,5
69,25		35,9	41,0		34,2	35,9
66,5		38,6	45,1		35,5	38,4
72,25	4	28,5	29,2	7	47,7	53,9
69,25		29,5	31,6		49,4	55,9
66,5		30,8	34,0		52,3	58,2

Um eine Schätzung der Dicke zu erhalten, wurde Silberspiegel Nr. 3 in Jodsilber verwandelt; er zeigte dann drei Ringe, deren Durchmesser, im Natronlichte unter senkrechter Reflexion gesehen, resp.:

3,2 — 7,1 — 13,3 mm

betragen. Nach der bekannten Formel ergibt sich an den betreffenden Stellen, die Dicke, auf Silber berechnet, in Millionstel mm resp. zu:

120 — 80 — 40 Millionstel mm.

IV. Platin.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Roths L.	Blaues L.		Roths L.	Blaues L.
72,25	2	23,1	27,5	6	29,1	35,5
69,5		24,9	29,3		31,7	37,3
66,5		28,5	33,0		33,0	37,6
72,25	3	20,9	25,8	—	—	—
69,5		23,8	29,7	—	—	—
66,5		26,9	32,8	—	—	—

V. Eisen.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Roths L.	Blaues L.		Roths L.	Blaues L.
72,25°	1	18,0	22,5	4	22,4	26,8
69,25		19,9	23,5		24,6	28,2
66,5		23,3	26,5		27,4	30,3

VI. Nickel.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Roths L.	Blaues L.		Roths L.	Blaues L.
72,25°	1	27,5	32,7	4	24,2	30,5
69,25		29,1	34,0		26,1	32,2
66,5		32,1	36,2		29,3	35,4
63,75		36,1	39,5		32,4	37,9
72,25		2	23,0		26,3	—
66,5	28,4		31,9	—	—	

Hierzu ist Folgendes zu bemerken. Am schärfsten begrenzt zeigten sich die Ringe bei Platin, Eisen und Nickel. Bei den übrigen Metallen waren die Ringe nur im rothen Lichte gut ausgeprägt, im blauen dagegen, besonders bei Silber, ziemlich verwaschen, und die Unklarheit steigerte sich mit abnehmendem Einfallswinkel, sodass die Messungen im blauen Lichte für Silber keineswegs als sicher gelten können. Unter kleineren Einfallswinkeln als die angegebenen waren die Ringe überhaupt nicht mehr scharf genug begrenzt, um eine Messung zuzulassen.

Bezüglich der Interpretation des Phänomens ist zu be-

merken, dass die Interferenz nicht allein durch den Gangunterschied der beiden Strahlen, von welchen der eine an der Luft reflectirt ist, der andere den zweimaligen Weg durch das Metall zurückgelegt hat, bestimmt wird; vielmehr kommt dabei noch die Phasenänderung bei der Reflexion an der Grenze Metall—Luft und Metall—Glas in Betracht. Indessen hat Wernicke¹⁾ wenigstens für senkrechte Reflexion an Metallen nachgewiesen, dass diese Phasenänderung für alle Farben ungefähr den gleichen Bruchtheil einer Wellenlänge beträgt. Unter der Voraussetzung, dass es gestattet ist, dieses Verhältniss auch auf den Fall der schiefen Reflexion zu übertragen, kann durch die verschiedene Phasenänderung bei der Reflexion der beiden interferirenden Lichtstrahlen das Interferenzphänomen zwar verschoben werden; es kann an einer anderen Stelle zum Vorschein kommen, aber die Reihenfolge der Farben muss dieselbe bleiben. Numerische Schlüsse auf die Grösse der Brechungsexponenten sind darum, weil über die Grösse der Phasenänderungen bei schiefen Reflexionen noch keine Messungen vorliegen, vorläufig noch nicht gestattet — ganz abgesehen von der Schwierigkeit, die Dicke der Schichten an den betreffenden Stellen zu bestimmen. Wohl aber kann man schliessen, dass da, wo die rothen Strahlen in dickerer Schicht interferiren, als die blauen, normale Dispersion stattfindet, während das umgekehrte Verhältniss darauf hinweist, dass der Brechungsexponent für blaue Strahlen kleiner ist, als für rothe, dass also anomale Dispersion vorliegt. Bei Gold und Kupfer ist nun der Durchmesser der Ringe im blauen Lichte stets erheblich kleiner als im rothen; da die Dicke des Spiegels nach aussen abnimmt, so interferiren die rothen Strahlen in dünnerer Schicht als die blauen; es findet also — unter Voraussetzung der Wernicke'schen Resultate und der Zulässigkeit der Uebertragung derselben auf den Fall der schiefen Reflexion — anomale Dispersion statt, bei den übrigen Metallen dagegen normale. Für Silber steht dieses Resultat in auffallendem Widerspruch mit den

1) Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 219 u. ff. 1876.

Untersuchungen von Wernicke¹⁾, welcher für dieses Metall nach einer auf der Absorption beruhenden Methode die Brechungsindices bestimmt und anomale Dispersion nachgewiesen hat.

Eine weitere Verfolgung der Untersuchungen in dieser Richtung war vorerst nicht möglich, einmal wegen des störenden Einflusses der noch nicht genügend erforschten Phasenänderungen, sodann aber wegen der von Hrn. Prof. Kundt festgestellten Doppelbrechung der Metallschichten.

B. Hr. Prof. Kundt hat nämlich an den in der beschriebenen Weise hergestellten kegelförmigen Metallschichten noch eine weitere, höchst auffallende Beobachtung gemacht; er fand dieselben doppelbrechend. Zwischen gekreuzte Nicols gebracht, zeigen dieselben im parallelen Lichte ein schwarzes Kreuz, dessen Schnittpunkt stets genau in der Spitze des Conus, unter dem Fusspunkte der Electrode liegt, und dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen des Lichtes in den Nicols zusammenfallen. (Hier wie im Nachstehenden folge ich der Fresnel'schen Annahme, dass die Schwingungen senkrecht zur Polarisationssebene geschehen.) In jedem Punkte pflanzen sich sonach senkrecht zur Platte zwei Strahlen fort, deren Schwingungsrichtungen mit dem Radius der kegelförmigen Schicht, welcher durch diesen Punkt geht, zusammenfallen, resp. senkrecht dazu stehen. Die Erscheinung zeigt sich übrigens nicht nur im durchgegangenen, sondern auch im reflectirten Lichte, mag die Reflexion an der Luftseite oder an der Glasseite geschehen. Hr. Prof. Kundt hat diese seine Beobachtungen im ersten Hefte des gegenwärtigen Jahrgangs dieser Annalen publicirt, und ich habe daher nicht nöthig, an dieser Stelle seinen Nachweis zu reproduciren, dass es sich bei der geschilderten Erscheinung wirklich um eine Doppelbrechung in der Metallschicht und nicht im Glase, auch nicht um eine Wirkung der Kegelform der Metallschicht handelt. Mir fiel nur die weitere Untersuchung der Doppelbrechung bei den verschiedenen Metallen zu. Zunächst handelte es sich darum, zu entscheiden, welcher

1) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 94. 1875.

von den beiden Strahlen innerhalb des Metalls die grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzt, ob derjenige, dessen Schwingungen in tangentialer Richtung stattfinden, oder derjenige, bei welchem sie im Sinne des Radius geschehen. Zu diesem Zwecke wurde folgendes einfache Verfahren angewendet.

Biegt man einen länglich rechteckigen Glasstreifen A in der in Fig. 3 durch den Pfeil angedeuteten Richtung, sodass er die Form B erhält (in der Zeichnung natürlich ausserordentlich übertrieben; es genügt die geringe Biegung, welche man durch den Druck der Hand hervorbringt), so wird derselbe im oberen Theile parallel ab dilatirt, parallel cd comprimirt; in der unteren Hälfte ist es umgekehrt, und in der Mitte gibt es eine neutrale Zone oo , innerhalb welcher weder Compression noch Dilatation stattfindet. Der Glasstreifen muss also, wie Wertheim¹⁾ und Mach²⁾ untersucht haben, in seinen beiden Hälften in entgegengesetztem Sinne doppelbrechend werden; im oberen Theile liegt die Richtung der am raschesten fortgepflanzten Schwingungen parallel cd , diejenige der am langsamsten fortgepflanzten parallel ab ; dagegen bezeichnet im unteren Theile ab die Richtung der Schwingungen mit grösster, cd derjenigen mit kleinster Fortpflanzungsgeschwindigkeit senkrecht zur Platte. Bringt man nun einen solchen Streifen zwischen gekreuzte Nicols, so wird das einfallende Licht (das im Azimuth von 45° schwingen möge) in zwei Componenten zerlegt, die in der Platte einen Gangunterschied erlangen, also bei ihrer Reduction auf die Schwingungsebene des Analysators sich nicht mehr gegenseitig vernichten können, wenn nicht für eine Farbe der Gangunterschied gerade zufällig eine ganze Wellenlänge beträgt, in welchem Falle die complementäre Färbung erscheinen würde. Dieser letztere Fall kann übrigens bei dünnen Platten und bei der geringen Deformation, welche dieselben durch den Druck der Hand erleiden, kaum eintreten; das Gesichtsfeld zwischen den gekreuzten Nicols muss

1) Wertheim, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 40. p. 156. 1854.

2) Mach, Optisch-Akustische Versuche. Prag 1873.

also jedenfalls erhellt werden, mit Ausnahme der neutralen Zone, welche als dunkler Streifen kenntlich bleibt.

Es befinde sich nun eine doppelbrechende Metallschicht zwischen den gekreuzten Nicols, deren Schwingungsebenen wieder im Azimuth 45 , resp. -45° sein mögen, sodass das Kreuz der Doppelbrechung die in Fig. 4 gezeichnete Lage hat. Nun bringe man den gebogenen Glasstreifen, z. B. den oberen Theil desselben, zwischen Metallschicht und Analysator. Zuvörderst ist klar, dass jetzt die Mitte des Kreuzes hell erscheinen muss, ebenso die beiden Arme desselben. Denn in jedem derselben pflanzt sich nur ein Strahl fort; in dem Arme, welcher der Schwingungsebene P des Polarisators entspricht, nur ein radial schwingender, in dem anderen nur ein tangential schwingender Strahl. Beide werden durch den Analysator ausgelöscht, in dem gebogenen Glasstreifen dagegen, in welchen sie nunmehr zunächst gelangen, werden sie in zwei Strahlen mit zu einander senkrechten Schwingungen zerlegt, die einen Gangunterschied erlangen und sich bei der Interferenz nicht mehr völlig auslöschen können, sodass auch eine der Schwingungsrichtung des Analysators parallele Componente übrig bleibt. Das Gesichtsfeld muss also an diesen Stellen erhellt sein. Betrachten wir dagegen einen Punkt ausserhalb des Kreuzes, z. B. in der Mittellinie der in der Figur mit I und III bezeichneten Felder. Wir wollen für's erste annehmen, die Doppelbrechung sei derart, dass der Strahl mit radialen Schwingungen sich rascher fortpflanzt als derjenige mit tangentialen; der erstere erhält also eine Phasenbeschleunigung. Auf der bezeichneten Mittellinie fallen aber die Schwingungsrichtungen im Metall und im gebogenen Glase zusammen; nur sind in der oberen Hälfte dieses letzteren die Elasticitätsverhältnisse entgegengesetzt denjenigen der Platte, woraus für den radial schwingenden Strahl eine Phasenverzögerung resultirt. Es muss also auf der Mittellinie im Feld I (und ebenso im Feld III) einen Punkt geben, in welchem sich Beschleunigung und Verzögerung gerade aufheben, wo also die Strahlen ohne Gangunterschied interferiren, und Dunkelheit eintritt. Aehnliches muss auf den Punkten ausserhalb der Mittellinie vor

sich gehen; nur fallen die Schwingungsrichtungen in Glas und Metall nicht mehr zusammen, und das Intensitätsminimum, welches mit wachsender Entfernung vom Mittelpunkte des Kreuzes näher an dessen Arme heranrückt, kann nicht mehr völlig = 0 sein. Die Minimumcurve ergibt sich sonach, wenn der radial schwingende Strahl dem tangentialen voraus-eilt, und der Gangunterschied durch die obere Zone der gebogenen Platte compensirt wird, als eine in den Feldern I und III gelegene Hyperbel.

Anders ist es dagegen in den Feldern II und IV. Der Strahl mit radialen Schwingungen erhalte wieder eine Phasenbeschleunigung. In der Mittellinie fällt seine Schwingungsrichtung mit derjenigen der Schwingungen grösster Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der oberen Zone des Glasstreifens zusammen; die in Metall und Glas erzeugten Phasendifferenzen haben also den gleichen Sinn und addiren sich, wodurch die ganzen Felder II und IV erhellt sein müssen; oder genauer: es entsteht in denselben eine Hyperbel grösster Helligkeit, welche indessen durch die Unregelmässigkeiten der Metallschicht und des gebogenen Glases nicht leicht wahrzunehmen ist.

Sind aber die Elasticitätsverhältnisse in der Platte die entgegengesetzten, d. h. pflanzt sich der Strahl mit tangentialen Schwingungen rascher fort, so muss auch die entgegengesetzte Erscheinung auftreten: die Felder I und III müssen hell, II und IV dagegen von einer dunklen Hyperbel durchsetzt sein. Ebenso muss eine Umkehrung stattfinden, wenn man statt der oberen die untere Zone des gebogenen Glasstreifens zwischen Metallschicht und Analysator bringt.

Eine senkrecht zur Axe geschliffene Kalkspathplatte im convergenten Lichte entspricht nun ganz den Bedingungen des zuerst erörterten Falles; der ausserordentliche Strahl, dessen Schwingungen im Hauptschnitt, also in radialer Richtung, geschehen, besitzt eine grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als der ordentliche, und in der That zeigt eine solche Platte, wenn man die obere Zone des gebogenen Glasstreifens anwendet, ein Hyperbelpaar mit horizontaler reeller Axe, dagegen in der unteren Zone ein solches mit verticaler reeller

Axe; beim Uebergang aus einer Zone in die andere findet ein plötzlicher Wechsel statt.

Die untersuchten Metallspiegel dagegen boten im durchgehenden Lichte sämmtlich, soweit sie von Oxydation frei waren, den umgekehrten Fall dar; in diesen Metallschichten ist also der radial schwingende Strahl gegen den tangential schwingenden verzögert, ein Verhältniss, welches demjenigen positiver Doppelbrechung bei Krystallen mit Ringsystem entspricht. Selbstverständlich kann hier nicht direct von positiver oder negativer Doppelbrechung die Rede sein.

Die versuchte Messung der Grösse des Gangunterschiedes beider Strahlen mit dem Babinet'schen Compensator erwies sich vorläufig als unmöglich.

Die Ränder der Hyperbel zeigen sich stets gefärbt; besonders schöne Farbenercheinungen wurden bei Gold beobachtet. Bei genauer Einstellung des Kreuzes erschienen dessen sämmtliche Felder orangefarben; in dem Hyperbel-paar dagegen besitzen die von der reellen Axe durchschnittenen Felder eine gelbe Färbung, welche nach der Grenze hin ins Grünliche übergeht; die anderen Felder sind rosafarben, nach dem Rande ins Bläuliche spielend. Diese Färbungen können doch nur daher rühren, dass der Betrag der Doppelbrechung für verschiedene Farben gegenüber des Glases sehr verschieden ist.

Das Kreuz der Doppelbrechung tritt, wie Hr. Prof. Kundt in der erwähnten Abhandlung bereits constatirt hat, auch im reflectirten Lichte auf, sowohl wenn die Reflexion an der Luftseite, als wenn sie an der Glasseite geschieht; bei der Untersuchung mit dem gebogenen Glase hat dann die Hyperbel im ersteren Falle die umgekehrte, im zweiten die gleiche Lage wie im durchgehenden Lichte. Das Factum dieser doppelten Umkehrung ist besonders hervorzuheben, wengleich es fürs erste dafür ebenso sehr an einer Erklärung fehlt, wie für die folgende Erscheinung, welche sich bei der Beobachtung der Doppelbrechung darbietet.

Hat man das Kreuz in der normalen Lage, sodass die Schwingungsrichtungen der Nicols genau senkrecht zu einander

stehen, hervorgebracht und dreht nun das analysirende Nicol ein wenig, so geht das Kreuz in ein Hyperbelpaar über, ganz wie mit dem gebogenen Glase. Geschieht die Drehung im Sinne des Uhrzeigers, so hat bei Gold, Kupfer, Platin, Eisen und Nickel die reelle Hyperbelaxe horizontale Richtung, beim Silber dagegen verticale. Beim Silber erblickt man ferner um die Mitte des Kreuzes ein auffallendes enges Ringsystem, welches in den vier Quadranten aus vier nicht zusammengehörigen Kreisbogen zu bestehen scheint, ähnlich den bei Quarz bekannten. Diese letztere Beobachtung ist allerdings ziemlich unsicher, da bei der starken Absorption des Lichtes in den Silberschichten leicht Täuschungen möglich sind; die Lage der Hyperbel bei Drehung des Analysators dagegen ist leicht zu constatiren. In dem Kreuze der Doppelbrechung, welche man durch Aufsetzen einer erwärmten Drahtspitze auf eine Glasplatte hervorruft, treten beim Drehen des Analysators keine Hyperbeln auf, sondern das Kreuz verschwindet einfach, und dasselbe ist bei Kalkspath der Fall. Ich muss mich hier auf eine Registrirung der obigen Thatsachen beschränken.

Ein besonderes Interesse bieten noch die Erscheinungen an

Oxydschichten.

Wie bereits erwähnt, bilden sich bei Herstellung der Spiegel, wenn aus dem Apparat nicht sorgfältig alle Luft entfernt wurde, namentlich bei den leichter oxydirbaren Metallen, Oxydschichten. Hr. Prof. Kundt hatte angegeben, dass diese Oxydschichten nicht doppelbrechend seien; indessen zeigte sich später, dass dies doch der Fall ist. Am leichtesten beobachtet man die Doppelbrechung bei Eisenoxyd, wo sie, soweit die bisherigen Beobachtungen ergeben, entgegengesetzt ist derjenigen des metallischen Eisens, d. h. der radial schwingende Strahl ist gegen den tangential schwingenden beschleunigt. Bei den in Luft hergestellten Goldspiegeln ist das Kreuz völlig scharf auf den rothen Fleck in der Mitte beschränkt, und bei Anwendung des gebogenen Glases haben die Hyperbeln dieselbe Lage

wie in den reinen Metallschichten. Auch die oxydirten Platinschichten zeigen das Kreuz, und auch eine Kupferoxydschicht schien doppelbrechend zu sein; allerdings hat man es in diesen letzteren Fällen wohl kaum mit reinen Oxyden, vielmehr mit Gemengen von Metall und Oxyd zu thun, wodurch die Beurtheilung der Erscheinung erschwert wird.

Die Ursache der beschriebenen regelmässigen Doppelbrechung erblickt Hr. Prof. Kundt in der besonderen Lagerung der einzelnen Theilchen, welche, electricisch geladen, einander abstossen und infolgedessen eine Anordnung erhalten, die auf allen Radien die gleiche sein muss. Ausserordentlich bedeutsam ist nun die Thatsache, dass die durch den Entladungsprocess direct erzeugte Schicht, sei sie Metall oder Oxyd, stets doppelbrechend ist, dass aber jede chemische Veränderung innerhalb des Molecüls, welche ja auch die Lage der Molecüle gegeneinander beeinflussen muss, die Doppelbrechung vernichtet; es kann dies als ein Beweis für die Richtigkeit obiger Auffassung gelten. Erhitzt man rein metallische Platinspiegel, welche das Kreuz zeigen, so lange man will, so tritt dasselbe nach dem Erkalten stets wieder auf; erhitzt man dagegen einen in Luft hergestellten, oxydirten Platinspiegel mit Nobilischen Ringen, so zerfällt die Sauerstoffverbindung; die Ringe verschwinden und machen der reinen Färbung des metallischen Platins Platz; zugleich ist aber auch die frühere Doppelbrechung verschwunden oder doch nur sehr schwach vorhanden, wenn die ursprüngliche Schicht neben dem Oxyd auch reines Metall enthielt, dessen Doppelbrechung durch die Wärme nicht alterirt wird. Ferner zeigt eine direct durch Entladungen bei Anwesenheit von Sauerstoff gewonnene Eisenoxydschicht, wie bereits erwähnt, das Kreuz der Doppelbrechung; dagegen ist eine Eisenoxydschicht, welche durch Erhitzen eines ursprünglich reinen und doppelbrechenden Eisenspiegels an der Luft erhalten wird, frei von jeder Doppelbrechung. Diese Beobachtung gibt zugleich ein Mittel an die Hand, um erforderlichen Falles Eisenspiegel (auch Platinspiegel) ohne Doppelbrechung zu erzeugen: man stellt

zunächst eine Oxydschicht dar und reducirt diese dann im Wasserstoffstrom.

Für electriche Abstossung zwischen den von der Kathode ausgehenden Metalltheilchen spricht ferner folgende Wahrnehmung. Wie bereits gesagt, geräth bei geeigneter Stromstärke die Kathode ins Glühen; doch hängt dies auch von dem Grade der Verdünnung und der Leitungsfähigkeit des Vacuums ab. Das Glühen beginnt beim Evacuiren an dem oberen Theile der Electrode, während bei sehr weit getriebener Verdünnung vorzugsweise das untere Ende glüht; zwischen beiden Extremen gelingt es, einen Grad des Vacuums zu finden, bei welchem das Glühen ziemlich gleichmässig über die ganze Electrode verbreitet ist; dann scheint auch die Aussendung der Theilchen allenthalben gleichmässig sich zu vollziehen. Die erhaltene Schicht ist conisch und gewöhnlich in der Mitte am dicksten; zuweilen aber zeigt sich gerade in der Mitte, im Fusspunkte der Electrode, ein kleiner runder Fleck, welcher fast frei von Metall ist und beinahe das nackte Glas darbietet. Die Bedingungen der Bildung dieses Fleckes waren bis jetzt nicht mit Sicherheit zu eruiren, und ohne Zweifel dürfte dabei die Entfernung der Electrode von der Glasplatte wesentlich betheiliget sein; jedenfalls aber scheint es, dass das gleichmässige Glühen der ganzen Electrode sein Auftreten am meisten begünstigt. Eine electriche Abstossung zwischen den einzelnen Theilchen würde aber dieselben radial nach aussen drängen und sie verhindern, sich in der Mitte abzulagern, also die geschilderte Wirkung zur Folge haben. Eine noch sonderbarere Erscheinung ergab sich in einem Falle, als, um eine mehr gleichmässig dicke Schicht statt der kegelförmigen zu erhalten, die Gestalt der Electrode abgeändert wurde; der Platindraht wurde zunächst wie gewöhnlich vertical abwärts geführt, dann aber in horizontaler Ebene zu einem (nicht vollkommen regelmässigen) Kreise gebogen. Der Effect war vollständig entgegengesetzt dem beabsichtigten: in der Mitte unter der Electrode befand sich ein scharf begrenzter Fleck, auf welchem fast nichts niedergeschlagen war; seine Begrenzung hatte allerdings nicht genau die Gestalt des Drahtes, dessen verticaler Theil aber

jedenfalls die Reinheit der Erscheinung beeinträchtigt hatte; ringsum war die Dicke der Platinschicht fast bis zur Undurchsichtigkeit gewachsen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich nun folgendermassen zusammenfassen:

Durch geeignete electriche Entladung im stark gasverdünnten Raume zerstäubt das die Kathode bildende Metall und lagert sich auf einer Glasplatte als spiegelnde Schicht ab. War der Sauerstoff nicht aufs sorgfältigste entfernt, so scheinen unter diesen Bedingungen alle Metalle der Oxydation zu unterliegen. Vielleicht tritt überhaupt stets eine Verbindung mit den vorhandenen Gasresten (Wasserstoff oder Stickstoff) ein, indessen sind die in Wasserstoff erhaltenen Spiegel keinesfalls wesentlich verschieden von reinen Metallen. Bei geeigneter Anordnung der Electrode erhält die Metallschicht die Form eines flachen Conus, und man bemerkt in derselben im reflectirten Lichte bei Betrachtung unter möglichst schieferm Einfallswinkel farbige Interferenzringe, die das Vorhandensein einer Dispersion in den Metallen beweisen; mit einiger Wahrscheinlichkeit lässt sich zugleich der Schluss ziehen, dass diese Dispersion bei Platin, Eisen, Nickel und Silber normal, bei Gold und Kupfer anomal sei. Die durch den Entladungsprocess direct erzeugte Schicht, sei sie Metall oder Oxyd, ist, wahrscheinlich infolge einer electriche Abstossung zwischen den ausgesendeten Theilchen und die dadurch bedingte regelmässige Lagerung, stets doppelbrechend; bei den Metallen ist der tangentialschwingende Strahl gegen den anderen beschleunigt. Bei den Metallen wurde ferner das Kreuz der Doppelbrechung auch im reflectirten Lichte beobachtet und zeigte hier bei der Reflexion an der Metallseite das umgekehrte, bei der Reflexion an der Glasseite das gleiche Verhalten, wie im durchgehenden Lichte. Die Doppelbrechung verschwindet beim Oxydiren der doppelbrechenden Metalle, sowie bei der Reduction der Oxydschichten, während Erhitzen ohne chemische Veränderung keinen Einfluss ausübt.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg, Juni 1886.

II. Fortpflanzung der Electricität im Telegraphendraht; von Ed. Hagenbach.

(Aus den Verhandl. der Naturforsch. Ges. in Basel, Bd. 8. p. 165
mitgetheilt von dem Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. III Fig. 5—8.)

Seitdem Wheatstone im Jahre 1834 versucht hat, die zeitliche Verspätung im Ueberspringen eines Funkens an weit auseinander liegenden Stellen eines Drahtes zu bestimmen, sind hauptsächlich mit Telegraphenleitungen nach sehr verschiedenen Methoden mannigfache Versuche angestellt worden, welche den Zweck hatten, die Zeit zu bestimmen, um welche das Eintreten einer Stromwirkung durch die Einschaltung verschieden langer Drahtleitungen verzögert wird. Da es sich dabei um die Messung sehr kleiner Zeiten handelt, und da auch das Hervorbringen der Wirkung im Apparate eine mit den Umständen veränderliche Zeit erfordert, so ist es, um klarsprechende Resultate zu erhalten, vor allem nöthig, den Einfluss der Wirkungszeit im Apparate durch die Anordnung der Versuche zu eliminiren. Bei den folgenden mit verhältnissmässig einfachen Mitteln angestellten Beobachtungen glaube ich, dieses Resultat in befriedigender Weise erreicht zu haben.

Zur Zeitmessung wurde der Lissajous'sche Comparator benutzt, welcher bekanntlich den Phasenunterschied zweier senkrecht zu einander isochron schwingender Stimmgabeln aus der Figur bestimmen lässt, welche die Combination der beiden Bewegungen hervorbringt; und wenn sich auch dieser Apparat weniger zur genauen absoluten Messung der Zeitgrösse eignet, so ist er dafür ausserordentlich empfindlich; und es wird auch die kleinste Aenderung des Phasenunterschiedes sogleich durch die entsprechende Gestaltsveränderung der Figur angezeigt. Der von mir verwandte Apparat war von Rud. König in Paris, die Gabeln gaben das c mit 256 v. s. oder 128 ganzen Schwingungen. Sie wurden vorerst durch Ankleben von etwas Wachs genau isochron abgestimmt und dann hintereinander in den gleichen Strom eingeschaltet,

und zwar so, dass die erste Gabel als Selbstunterbrecher wirkte, während die zweite Gabel mit ihrem Electromagnet in den unterbrochenen Strom eingeschaltet war, und somit nach dem von der ersten erhaltenen Commando die Schwingungen vollführte. Die mit ihrer Längsaxe horizontal und ihrer Schwingungsebene vertical gestellte erste Gabel lieferte einen vertical schwingenden hellen Punkt dadurch, dass an den einen Zinken ein mit einer feinen Nadel durchstochenes und von hinten beleuchtetes Stanniolblättchen angebracht war. Dieser Punkt wurde durch ein Mikroskop beobachtet, dessen Objectiv durch die vertical gestellte zweite Stimmgabel in horizontale Schwingungen versetzt wurde. Eine Schicht von Alaunlösung sorgte dafür, dass die Wärme der zur Beleuchtung des Punktes dienenden Gaslampe keinen störenden Einfluss auf die Schwingungsdauer der Gabel ausübte. Es versteht sich von selbst, dass die Electromagnete der Stimmgabeln viele Windungen von verhältnissmässig dünnem Draht erhalten mussten, damit beim Einschalten langer Telegraphendrähte ein noch hinlänglich intensives Schwingen eintrat. Im Mikroskop sah man dann eine der bekannten elliptischen Figuren, welche in besonderen Uebergangsfällen als Kreis oder gerade Linie sich darstellen. Wenn die Gabeln gut isochron abgestimmt waren, so blieb die Figur die längste Zeit hindurch vollkommen unverändert, was durch Einstellen eines Fadenkreuzes genau controlirt werden konnte.

Die Fig. 5 zeigt die weitere Anordnung des Versuches.

Das eine Ende der galvanischen Batterie P ist mit einer Bodenplatte T_1 verbunden, von dem anderen Ende geht der Strom zu der Unterbrechungsgabel D_1 , von da zur mitschwingenden Gabel D_2 und dann zu der Bodenplatte T_2 . Es stehen ferner zu unserer Verfügung die beiden freien Enden einer längeren hin und her gehenden isolirten Telegraphenleitung L . Durch eine weiter unten näher beschriebene Wippe kann man ganz nach Willkühr in äusserst kurzer Zeit die Telegraphenlinie entweder nach D_2 bei B einschalten und zugleich bei A kurz schliessen oder die Linie zwischen D_1 und D_2 bei A einschalten und zugleich bei B kurz schliessen. In beiden Fällen sind genau die gleichen Apparate und die

gleichen Widerstände in den Strom eingeschaltet, und nur die Reihenfolge der Apparate ist eine andere; im ersten Falle geht der Strom direct von der ersten Stimmgabel zur zweiten und dann durch die Leitung, während er im zweiten Falle den Weg durch die ganze Leitung zurücklegen muss, um von der ersten Gabel zur zweiten zu gelangen. Man darf somit annehmen, dass beim Uebergang vom ersten Falle zum zweiten die Wirkungszeiten in beiden Gabeln gleich bleiben und deshalb den beim Umschlagen der Wippe entstehenden Phasenunterschied ganz auf Rechnung der durch Einschaltung der Telegraphenleitung bewirkten Verzögerung setzen.

Diese Annahme der gleichen Wirkungszeit beim Einschalten vorn und hinten beruht jedoch auf zwei Voraussetzungen. Erstens muss die Leitung gut isolirt sein, sodass man annehmen darf, die Abnahme des Stromes wegen Verlust sei ohne Einfluss. Einige Versuche mit Galvanometern haben über diesen Punkt mich vollkommen beruhigt. Zweitens muss aber auch die von der Stromunterbrechung abhängende Einwirkung des Magnets auf die Gabelzinken in beiden Fällen als gleich betrachtet werden können. In theoretischer Hinsicht könnte man gegen die absolute Gleichheit allerlei einwenden, da ja die Curve, nach welcher die Stromintensität anwächst, am Ende des Drahtes anders ist, als am Anfang. Der Umstand jedoch, dass beim Uebergang von der vorderen zur hinteren Stellung der Gabel durch Umschlagen der Wippe die Stärke des Tones der Gabel keine merkliche Abnahme zeigte, berechtigt zur Annahme einer gleichen Wirkungsart. Aber selbst für den Fall, dass hier ein kleiner Einfluss sich geltend machen sollte, so würde derselbe nur die absoluten Zahlen, nicht aber die aus dem Vergleich verschiedener Linien gezogenen Resultate beeinträchtigen.

Sehr wesentlich ist die Construction der Wippe, wobei man nicht ausser Acht lassen darf, dass in beiden Fällen der Strom im gleichen Sinne sämmtliche Theile durchfliessen muss; denn da die Gabeln gewöhnlich etwas magnetisch sind, so würde die Umkehrung des Stromes einen bedeutenden

Einfluss auf den Phasenunterschied ausüben. Die Fig. 6 gibt in schematischer Darstellung das Wesentliche dieses Apparates. In einem Brett sind acht mit Quecksilber gefüllte Näpfe; die, welche gleiche Buchstaben tragen, sind untereinander leitend verbunden. In die beiden mittleren Näpfe e und f tauchen die Ständer der Drehungsaxe für einen Hebel; wird dieser auf der rechten Seite hinuntergedrückt, so tritt, wie die ausgezogenen Linien angeben, e mit d , c mit f und a mit b in Verbindung; während das Hinunterdrücken des Hebels auf der linken Seite, wie die punktirten Linien angeben, die Verbindung von e mit a , f mit b und c mit d herstellt. Ferner wird das freie Ende, das von der Gabel D_1 kommt, mit e und die Erdplatte T_2 mit f in leitende Verbindung gesetzt und dann noch die Gabel D_2 zwischen b und d und die Telegraphenleitung L zwischen a und c bleibend eingeschaltet.

Infolge dieser Disposition wird beim Hinunterdrücken auf der rechten Seite, wie Fig. 7 zeigt, die Telegraphenleitung zwischen die zweite Stimmgabel und die Erdplatte, beim Hinunterdrücken auf der linken Seite aber, wie Fig. 8 zeigt, zwischen die beiden Stimmgabeln eingeschaltet.

Die Versuche wurden theils im September 1884, theils im Januar und Februar 1885 an verschiedenen Abenden je- weilen zwischen 9 und 10 Uhr auf dem Telegraphenbureau in Basel angestellt, und wurden dadurch ermöglicht, dass sowohl die eidgenössische Telegraphendirection in Bern, als die Beamten auf dem Bureau in Basel in höchst zuvorkom- mender und dankenswerther Weise mich unterstützten. Es waren mir zwei isolirte Leitungen von Basel nach Luzern zur Verfügung gestellt, und es konnten dieselben in ver- schiedenen Distanzen, nämlich in Luzern, in Olten, in Liestal, in Sissach und in Pratteln mit einander in Verbindung gesetzt werden. Dass, so lange als ich experimentirte, nur die zu meinen Versuchen gehörigen Apparate an die Leitung an- geschlossen waren, ist selbstverständlich.

Das Umschlagen der Wippe brachte an der Lissajous'schen Figur nicht die geringste Aenderung hervor, solange zwischen a und c eine kurze Leitung eingeschlossen war;

nach Einschaltung der Telegraphenleitung trat jedoch beim Umschlagen der Wippe sogleich eine Gestaltsveränderung der Ellipse ein, die man bekanntlich sich dadurch veranschaulichen kann, dass man auf einen Glascylinder die schiefe elliptische Durchschnittsfigur aufzeichnet und denselben um seine *Axe* dreht. Die dem neuen Phasenunterschied entsprechende Gestalt stellte sich nicht sofort ein, sondern es drehte sich die Ellipse zuerst etwas über die neue Gleichgewichtslage hinaus, schwankte einigemal mit regelmässiger abnehmendem Ausschlage hin und her und nahm dann ganz fest und unveränderlich die neue Lage ein. Sobald dann die Wippe wieder umgeschlagen, d. h. in die erste Lage zurückgelegt wurde, drehte sich auch im Sehfeld des Mikroskopes die Ellipse wieder in die erste Lage zurück. Dieses Umschlagen der Wippe wurde nun stets öfters, zuweilen bis zu 30 mal, wiederholt, und stets trat mit voller Sicherheit und ganz genau, wie die Einstellung auf das Fadenkreuz des Oculars ergab, eine gleiche Aenderung der Ellipsengestalt ein. Mit Hilfe eines Ocularmikrometers liesse sich diese Gestaltsveränderung genau messen, und man könnte dann daraus den Phasenunterschied berechnen; allein da mir ein solches in passender Form nicht zu Gebote stand, und da auch die mir beschränkt zugemessene Versuchszeit je einer Stunde schwerlich zu solchen etwas umständlichen Messungen ausgereicht hätte, so begnügte ich mich damit, bei dem Versuche die den beiden Lagen der Wippe entsprechenden Gestalten der Ellipsen aufzuzeichnen. Um daraus den Phasenunterschied zu bestimmen, drehte ich einen Glascylinder mit aufgezeichneter schiefer Schnittellipse so herum, dass nach dem Augenmaass eine den aufgezeichneten Figuren gleiche Gestaltsveränderung eintrat; die an einem getheilten Kreise abgelesene Drehung gab dann den Phasenunterschied.

Zuerst wurde mit der Drahtschlinge Basel-Luzern-Basel experimentirt; bei der Einschaltung durch Wippenumschlag zeigte sich sogleich eine bedeutende Gestaltsveränderung der Ellipse, die einer Drehung des Cylinders von etwa 81° entsprach. Wurde dann die Wippe wieder in die erste Lage

zurückgebracht, so stellte sich genau die ursprüngliche Figur wieder her. Da jedoch die Wegnahme der Phase φ das Gleiche bewirken muss, wie das Hinzufügen der Phase $2\pi - \varphi$, so entspricht die Gestaltsveränderung beim Rückschlagen der Wippe nicht dem Rückdrehen des Cylinders um 81° , sondern einem weiteren Vorwärtsdrehen von $360 - 81^\circ$. Bei den späteren Versuchen mit kürzeren Leitungen, wo die ganze Drehung nur wenige Grade betrug, machte sich die Accommodation der schwingenden Gabel stets so, dass vorwärts und rückwärts die gleiche kleine Drehung durchlaufen wurde.

Auch ergaben die Versuche mit den längeren und kürzeren Schlingen, dass bei Anwendung verschieden starker Ströme nur die Amplitude vergrössert, die Phasenänderung aber nicht betroffen wurde; es erwies sich also die zu bestimmende Zeit unabhängig von der Stromstärke oder der absoluten Grösse der Potentialdifferenz; es entspricht das ebensowohl den Resultaten, die Fizeau, Gauguain und andere gefunden haben, als auch der später zu erwähnenden Theorie.

Im Folgenden sind die mit den verschiedenen Schlingen angestellten Versuche zusammengestellt. Die Winkel bedeuten die Drehungen, welche dem erwähnten Glaszylinder gegeben werden mussten, damit die auf ihn gezeichnete elliptische Schnittfigur die gleiche Gestaltsveränderung hervorbrachte, wie die im Gesichtsfeld gesehene Ellipse; die daneben stehenden Verzögerungen sind unter der Annahme berechnet, dass die Stimmgabel in der Secunde 128 Schwingungen machte.

Linie geschlossen in:	Drehung des Cylinders	Verzögerung in Secunden
Luzern	81°	0,00176
Olten	24	0,00052
Sissach	14	0,00030
Liesthal	10	0,00022
Basel	5	0,00011

Wir müssen zugeben, dass unsere sämtlichen Versuche noch etwas den Charakter provisorischer Vorversuche tragen.

Da sich die *Figuren* scharf einstellen und lange Zeit unveränderlich bleiben, könnten leicht verschiedene Methoden, hauptsächlich mit Einstellung auf die Uebergangsform der schiefen geraden Linie, ausfindig gemacht werden, die eine viel zuverlässigere, von dem stets unsicheren Schätzen unabhängige Messung des Phasenunterschiedes ergeben; dazu müssten aber die Leitungen auf längere Zeit für Versuche im Laboratorium zur Verfügung stehen. Das kann natürlich eine Telegraphenverwaltung nicht gestatten für Drähte, die zum regelmässigen Dienst verwendet werden.

Beim Durchsehen der Literatur habe ich nachträglich gefunden, dass schon im Jahre 1876 J. Lovering¹⁾ für die Bestimmung der Geschwindigkeit der *Electricität* eine in der Hauptsache meinem Stimmgabelapparat ähnliche Vorrichtung beschrieben hat; über das Resultat der Versuche, die er in Aussicht stellt, habe ich nirgends etwas finden können. Auch hat A. v. Eittingshausen²⁾ bei seinen Versuchen über die Verzögerung im Verlaufen der Inductionsströme im Jahre 1876 den Stimmgabelapparat zur Bestimmung der Zeit angewandt.

Um die durch den Versuch erhaltenen Zahlen nach ihrer Bedeutung beurtheilen zu können, müssen wir auf die Theorie der *Electricitätsleitung* im Drahte etwas näher eintreten.

Bekanntlich hat zu Anfang unseres Jahrhunderts Fourier die zur Wärmeleitung gehörigen Begriffe genau definiert und die Grundlage zur mathematischen Behandlung dieses Vorganges gelegt; die Uebertragung dieser Vorstellungen von der Wärme auf die *Electricität* ist das Verdienst von G. S. Ohm. Insofern die dabei gemachten Voraussetzungen nicht nur für Wärme und *Electricität*, sondern auch für die Leitung von Flüssigkeiten und die Diffusionserscheinungen gelten, können wir von einem allgemeinen Problem der Leitung reden, das nach mannichfachen Gesichtspunkten von den verschiedensten Forschern behandelt worden ist; immer-

1) Jos. Lovering, Sill. Journ. (3) 11. p. 211. 1876.

2) A. v. Eittingshausen, Pogg. Ann. 159. p. 51. 1876.

hin so, dass man auf die von Fourier gelegten Grundlagen weiter baute. Da es für die richtige Auffassung der Erscheinung sehr wichtig ist, genau zu übersehen, welches die Voraussetzungen sind, unter denen man durch theoretische Entwicklung zu den Resultaten gelangt, so mag im Folgenden das zur Beurtheilung des von uns untersuchten Vorganges Nöthige in möglichst einfacher Form und direct ohne grosse Rechnungen entwickelt werden; zugleich citiren wir, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu machen, die hauptsächlichsten mathematischen Arbeiten, die hier in Betracht kommen.¹⁾

Wir betrachten die Electricitätsleitung in einem homogenen Drahte und wählen folgende Bezeichnungen:

Länge des Drahtes	l
Gesamtleitungswiderstand	r
Einheitswiderstand	$\rho = r/l$
Gesamtcapacität	c
Einheitscapacität	$\gamma = c/l$
Abstand vom Anfang des Drahtes	x
Zeit	t
Potential irgend einer Stelle . . .	v

v ist nun eine Function der Veränderlichen x und t und der Constanten l , γ , ρ , und zur Bestimmung dieser Function dient in erster Linie die partielle Differentialgleichung:

$$(1) \quad \gamma \rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2};$$

diese ergibt sich unmittelbar aus dem electrostatischen Grundsatz der Proportionalität von Electricitätsmenge und Potential, dem electrodynamischen Grundsatz der Proportionalität

1) Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*. Paris 1822. — Poisson, *Journ. de l'Ecole polytechn.* 12. p. 1. 1823. — G. S. Ohm, *die galvanische Kette*. 1827. — William Thomson, *Mathem. and Phys. Papers*. 1. p. 39; 2. p. 41. 61. 131. — Kirchhoff, *Gesammelte Abh.* p. 131. 154. 182. (*Pogg. Ann.* 100. p. 193. 1857; 102. p. 529. 1857; *Berl. Monatsber.* Oct. 1877). — Riemann, *Partielle Differentialgleichungen*, herausg. von Hattendorff. 1. Aufl. 1869. 3. Aufl. 1882. — Bertrand, *Compt. rend.* 86. p. 916. 1878. — Mascart, *Compt. rend.* 86. p. 965. 1878. — A. Cornu, *Compt. rend.* 86. p. 1120. 1878. — G. Wiedemann, *Die Lehre der Electr.* 1. p. 397. — Vaschy, *Résumé des communications de la Société française de physique* du 4 juin 1886.

von Stromstärke und Potentialdifferenz und der Voraussetzung, dass bei der Leitung keine Electricität verloren gehe.

Zu der obigen Differentialgleichung kommen dann noch die durch die Umstände gegebenen Grenzbedingungen, d. h. die Vertheilung des Potentials zur Anfangszeit, wo $t=0$, auf dem ganzen Drahte und die Aenderungen des Potentials mit der Zeit am Anfang und am Ende des Drahtes, wo $x=0$ und $x=l$.

Die Differentialgleichung bestimmt in Verbindung mit den Grenzbedingungen vollkommen unsere Aufgabe; ohne vor der Hand auf einzelne Fälle einzutreten, begnügen wir uns im Folgenden damit, daraus ein auf unsere Fälle anwendbares allgemeines Resultat abzuleiten.

Wir führen in die obige Gleichung eine andere Veränderliche ein, indem wir setzen:

$$(2) \quad \xi = \frac{x}{l}$$

und erhalten somit:

$$(3) \quad l^2 \gamma \rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}.$$

Wir bezeichnen ferner mit t_1 die Zeit, nach welcher die ursprünglich gegebene relative Vertheilung des Potentials im Drahte entsprechend der in Verbindung mit den Grenzbedingungen den ganzen Verlauf bestimmenden Differentialgleichung in eine bestimmte andere relative Vertheilung umgewandelt wird, oder, anders ausgedrückt, die Zeit, welche nöthig ist, um den gegebenen anfänglichen Ladungszustand, d. h. die Anfangsladung, umzuwandeln in einen anderen bestimmten Ladungszustand, den wir als Endladung bezeichnen wollen; wir nennen deshalb diese Zeit t_1 die „Ladungszeit“. Falls die beiden um die Zeit t_1 auseinander liegenden Ladungszustände dadurch charakterisirt sind, dass der erste eine bestimmte Erscheinung am Anfang und der zweite eine gleiche Erscheinung am Ende des Drahtes bewirkt, so können wir auch sagen, es bedeute t_1 die Zeit der Fortpflanzung der erwähnten Erscheinung vom Anfang zum Ende des Drahtes, d. h. für die Strecke l . Diese Grösse t_1 ist

offenbar eine Constante in Bezug auf die Veränderlichen der Gleichung, aber abhängig von den Constanten des Drahtes (γ, ρ, l) und den gegebenen Grenzbedingungen.

Wir führen nun auch für t eine andere Veränderliche ein und setzen:

$$(4) \quad \tau = \frac{t}{t_1}$$

und erhalten somit:

$$(5) \quad \frac{l^2 \gamma \rho}{t_1} \cdot \frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass wenn bei verschiedenen Drähten die Grösse $l^2 \gamma \rho / t_1$ constant bleibt, wenn ferner die Vertheilung des Potentials zur Anfangszeit relativ gleich, d. h. wenn für $t = 0$ überall v die gleiche Function von ξ ist, und wenn ausserdem die Aenderungen am Anfang und Ende des Drahtes relativ gleich sind, d. h. die gleichen Functionen von τ , dann alle den Verlauf bedingenden Gleichungen vollkommen identisch sind. Der relative Verlauf der Erscheinung ist somit in solchen Drähten vollkommen gleich, und es wird bei allen, wenn $\tau = 1$ oder $t = t_1$, die gleiche relative Anfangsladung in die gleiche relative Endladung übergeführt sein. Die t_1 der verschiedenen Drähte repräsentiren somit die Zeiten, welche gleichen Ladungsänderungen entsprechen, und sie sind also, da $l^2 \gamma \rho / t_1$ für alle Drähte gleich bleiben muss, an die Bedingung geknüpft:

$$(6) \quad \frac{l^2 \gamma \rho}{t_1} = A,$$

wo A eine constante Zahl ist, die von der Anfangsladung, von der zu erreichenden Endladung und den Aenderungen des Potentials am Anfang und Ende des Drahtes, nicht aber von den Constanten des Drahtes abhängt; ebenso ist A und somit auch t_1 unabhängig von dem absoluten Werthe der Potentialgrösse, denn wenn wir v mit einer constanten Grösse multipliciren, fällt dieselbe aus der Rechnung fort.

Aus (6) folgt:

$$(7) \quad t_1 = \frac{1}{A} \cdot l^2 \gamma \rho = L \cdot l^2 \gamma \rho;$$

die constante Zahl L nennen wir den „Ladungscoefficienten“.

Wir haben somit folgendes Resultat:

Die Ladungszeit ist von der absoluten Grösse des Potentials unabhängig und für verschiedene Drähte mit gleichen relativen Grenzbedingungen proportional dem Quadrate der Drahtlänge, der Einheitscapacität und dem Einheitswiderstande.

Wir nennen dies das „Ladungsgesetz“.

Genau zu dem gleichen Resultate kann man auch auf dem Wege der Rechnung gelangen, indem man sich des allgemeinen der Differentialgleichung und den Grenzbedingungen genügenden Integrals bedient, das schon von Fourier und Ohm und vollständiger von Riemann gegeben wurde.

Da bei einem gleichförmigen Leitungsdrahte $c = \gamma l$ und $r = \rho l$, so können wir auch schreiben:

$$(8) \quad t_1 = L . cr.$$

Dieses Resultat folgt nach seinem Hauptinhalt schon aus der einfachen Betrachtung, dass die zur Ladung nöthige Zeit ebensowohl mit der Zunahme der zu fördernden Electricitätsmenge, als mit der Vermehrung des dem Fliessen sich entgegenstellenden Widerstandes wachsen muss; und es lässt sich dasselbe in populärer Weise an dem Beispiele des pneumatischen Glockenzuges erläutern, wo offenbar bei doppelter Länge erst nach vierfacher Zeit das Läuten auf das Drücken folgt, da es nöthig ist, doppelt so viel Luft hineinzudrücken und ausserdem diese Luft doppelt so weit zu treiben.

Es fragt sich nun, inwiefern wir berechtigt sind, das theoretisch abgeleitete Ladungsgesetz auf unsere und andere ähnliche Versuche anzuwenden. Die gleichen relativen Vertheilungen des Potentials zu Anfang und Ende der Ladungszeit dürfen wir wohl voraussetzen, und sie gelten jedenfalls vollkommen, wenn ein stationärer Strom unterbrochen oder ein Strom geschlossen, d. h. ein nicht electricischer Draht mit einer Electricitätsquelle in Verbindung gesetzt wird; auch dürfen wir ferner voraussetzen, dass die Stimmgabeln in ihrer Accommodation an die Unterbrechungen bei den verschiedenen Versuchen genau die gleiche Stellung gegen-

über den Ladungen des Drahtes annehmen. Es ist nun aber noch weiter zu untersuchen, ob die für den Anfang und das Ende des Drahtes erforderlichen Bedingungen eintreffen. Sie gelten mathematisch streng, wenn Stromschluss und Stromunterbrechung momentan eintreten; wenn jedoch dies auch nicht in absoluter Weise stattfindet, so darf man doch annehmen, dass in der Hauptsache der Charakter der momentanen Schliessung und Unterbrechung sich geltend macht, und dass man somit die Gültigkeit des für die Ladungszeit gefundenen Gesetzes erwarten darf.

Von diesem Gesichtspunkte aus wollen wir vorerst unsere und dann andere ähnliche Versuche ins Auge fassen.

Bei den von uns angestellten Beobachtungen war leider die Bedingung eines für die ganze Strecke gleichförmigen Drahtes nicht erfüllt, insofern Telegraphendrähte von 3, 4 und 5 mm Durchmesser angewandt waren und auf zwei kurzen Strecken, nämlich innerhalb der Stadt Basel und im Tunnel bei Luzern, Kabel eingeschaltet waren. Wir müssen also sehen, wie wir eine aus verschiedenen Drähten zusammengesetzte Leitung auf eine gleichartige durch Rechnung reduciren können. Aus Gleichung (3) folgt, dass zwei Leitungen, für welche l_0, γ_0, ρ_0 und l_1, γ_1, ρ_1 die Constanten sind, bei gleicher relativer Vertheilung des Potentials am Anfang der Zeit und gleicher Aenderung am Anfang und Ende des Drahtes mit der Zeit sich absolut identisch verhalten, wenn:

$$l_0^2 \gamma_0 \rho_0 = l_1^2 \gamma_1 \rho_1;$$

wir können deshalb die Länge l_0 eines Normaldrahtes von der Einheitscapacität γ_0 und dem Einheitswiderstand ρ_0 , welcher in Bezug auf die Electricitätsfortpflanzung genau das gleiche leistet, wie der gegebene Draht mit den Constanten l_1, γ_1 und ρ_1 , bestimmen nach der Formel:

$$l_0 = l_1 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_1 \rho_1}{\gamma_0 \rho_0}};$$

wir nennen l_0 die auf den Normaldraht reducirte Länge und $\sqrt{\frac{\gamma_1 \rho_1}{\gamma_0 \rho_0}}$ den Reductionsfactor und nehmen für unsere Versuche einen Telegraphendraht von 4 mm Durchmesser als Normaldraht.

Die genaue Angabe der Länge der verschiedenen Drähte und Kabel erhielt ich von Hrn. Directoradjunct T. Rothen am eidgenössischen Telegraphenamte in Bern, und ich bin demselben für sein äusserst freundliches Entgegenkommen zu bestem Dank verpflichtet. Die Einheitscapacitäten der Drähte habe ich nach der bekannten Formel unter der Voraussetzung einer Bodendistanz von 4 m berechnet und das so gefundene Resultat um die Hälfte vermehrt, um dadurch den Einfluss der Nachbardrähte, der Stangen, der Luftfeuchtigkeit u. a. m. auf die Vermehrung der Capacität zu berücksichtigen; die Einheitswiderstände der Drähte entnahm ich den Tabellen im Buche von Jenkin¹⁾; für Capacität und Widerstand des Kabels in Basel erhielt ich die Zahlen von Hrn. Rothen, und für das sechsmal kürzere Kabel im Tunnel bei Luzern habe ich die gleichen Zahlen für die Längeneinheit angenommen.

So erhielt ich:

	Capacität per Kilometer in Mikrofarad	Widerstand per Kilometer in Ohm	Reductionsfactor auf den Draht von 4 mm
3 mm Draht	0,0097	16,7	1,31
4 mm Draht	0,010	9,4	1
5 mm Draht	0,0103	6,0	0,81
Kabel	0,193	9,7	19,92

Für die mit diesen Reductionsfactoren ermittelten reducirten Längen muss nun nach dem Ladungsgesetz t/l^2 constant sein. Die Rechnung ergab:

Linie geschlossen in:	Reduc. Länge in Kilometern	$10^{10} \cdot \frac{t}{l^2}$
Luzern	284,8	217
Olten	157,5	210
Sissach	115,8	226
Liestal	97,6	227
Pratteln	85,6	148 ²⁾

1) Jenkin, Electricität und Magnetismus, übersetzt von Fr. Exner. Braunschweig 1880. p. 358.

2) Bei einer vorläufigen Mittheilung an die Versammlung schweizerischer Naturforscher in Luzern im Jahre 1884 (Arch. de Genève. 12.

Die Zahlen der letzten Columne sind hinlänglich constant, wenn wir die noch etwas unvollkommene Methode bei Messung des Phasenunterschiedes und die in mancher Hinsicht entsprechend den Umständen nicht genau bestimmten Daten über Länge, Widerstand und Capacität der Drähte in Betracht ziehen. Für Pratteln ist wahrscheinlich die Schätzung der noch unbedeutenden Drehung etwas zu klein ausgefallen; doch sei bemerkt, dass auch für diese verhältnissmässig kleine Distanz beim häufig wiederholten Umschlagen der Wippe die Drehung sich stets sicher in gleicher Grösse einstellte. Es können somit die von mir gefundenen Zahlen als ein neuer Beleg für die Abhängigkeit der Ladungszeit vom Quadrate der Länge gelten. Ich sage „ein neuer Beweis“, da schon seit längerer Zeit verschiedene Forscher nach anderen Methoden zu dem gleichen Resultate gelangt sind, wie die folgende Zusammenstellung zeigen mag.

Die schon im Jahre 1850 von Werner Siemens und im Jahre 1854 von Faraday und L. Clarke aufgefundene und durch Versuche näher studirte Verzögerung der Fortpflanzung in Kabeln durch Flaschenladung gab Veranlassung zu vielen weiteren theils experimentellen, theils theoretischen Untersuchungen, insbesondere von William Thomson²⁾, der bei verschiedenen Gelegenheiten auf das Quadratgesetz aufmerksam machte, dessen Wichtigkeit für die Herstellung transatlantischer Kabel betonte und auch gegenüber den Untersuchungen von Whitehouse³⁾ an der Richtigkeit desselben

p. 476. 1884) hatte ich einige Zahlen mitgetheilt, die bei genauerer späterer Untersuchung abgeändert werden mussten; die ursprüngliche Vermuthung, dass die Strecke der Zeit proportional sei, erwies sich dabei als unrichtig; in einer Notiz (Beibl. 9. p. 164. 1885) habe ich auf dieses Versehen aufmerksam gemacht und bemerkt, dass das Quadratgesetz richtig sei. Diesem Getz entsprachen auch die an die Naturforscherversammlung in Locle (Arch. de Genève, Sept. 1885) gegebenen Zahlen, obwohl bei denselben die Distanzen noch nicht reducirt und auch die Zeiten nur ganz vorläufig abgeschätzt waren.

2) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 2. p. 92.

3) Whitehouse, Report of Brit. Assoc. 1855. 2. p. 23. 1856; 1856. 2. p. 21. 1857. — Edinb. Journ. (2) 4. p. 332. — Athenäum 1856. p. 1092. 1219. 1247. 1338. 1371.

festhielt, sobald man nur die Nebenumstände in passender Weise berücksichtige. Später, im Jahre 1860, hat Guillemin¹⁾ durch eine sehr sorgfältige Arbeit das Quadratgesetz für oberirdische Telegraphenleitungen nachgewiesen, und das Gleiche zeigte Gaugain²⁾ für einen verhältnissmässig schlechten Leiter, nämlich einen Baumwollenfaden; für unterseeische Kabel hat ferner Varley³⁾ die Richtigkeit des Quadratgesetzes gezeigt und für unterirdische Kabel Frölich⁴⁾; während Albrecht⁵⁾ in diesem Fall die „Stromzeit“ durch eine Formel darzustellen sucht, welche ein der ersten und ein der zweiten Potenz der Distanz proportionales Glied enthält; es ist, wie auch O. Frölich gezeigt hat, zu vermuthen, dass die hier gemessene Stromzeit auch von der Differenz der Verzögerung der Relais beeinflusst war. Im Widerspruch mit dem Quadratgesetz fand Werner Siemens⁶⁾ bei zwei Versuchen, wo die in Bezug auf die Fortpflanzung beobachtete Erscheinung durch das Ueberspringen von Funken gegeben war, Proportionalität zwischen Zeit und Distanz. Es ist sehr verdankenswerth und für die Wissenschaft wichtig, dass hier mit einem ebenso sinnreichen als sorgfältig ausgeführten Apparate zum erstenmal wieder seit Wheatstone Versuche mit hohen Potentialdifferenzen angestellt wurden; aber um dafür ein ganz anderes und mit der Theorie nicht stimmendes Gesetz anzunehmen, müsste eine grössere Reihe von Beobachtungen mit verschiedenen Längen die Proportionalität bestätigen und zugleich nachweisen, dass nicht einige mit dieser Beobachtungsmethode zusammenhängende Einflüsse, wie die bei hoher Spannung starke äussere Ableitung, eine kleine Aenderung in der Spitzendistanz oder irgend ein anderer bei dem immerhin etwas complicirten Vor-

1) Guillemin, Ann. de chim. et de phys. (3) 60. p. 385. 1860.

2) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. (3) 60. p. 326. 1860.

3) Varley, Phil. Mag. (4) 25. p. 548. 1863.

4) Frölich, Astron. Nachr. 94. p. 133. 1879; 95. p. 17. 1879.

5) Albrecht, Astron. Nachr. 91. p. 229. 1878; 93. p. 257. 1878; 94. p. 189. 1879.

6) W. Siemens, Pogg. Ann. 157. p. 309. 1876. Ges. Abh. p. 365.

gang des Funkenspringens sich geltend machender Umstand, in störender Weise das Resultat beeinflussten.

Man hat häufig mit der aus Versuchen abgeleiteten Fortpflanzungszeit in die bezüglichen Strecken dividirt, und die so berechnete „Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Electricität“ ist äusserst verschieden ausgefallen. Es darf uns das nicht wundern. Wenn nämlich die hier in Rechnung gebrachte Zeit die dem Quadrate der Drahtlänge proportionale Ladungszeit ist, so muss bei sonst gleichen verschieden langen Leitungsdrähten die so berechnete Geschwindigkeit der Länge umgekehrt proportional sein, und somit jede andere Länge ein anderes Resultat für die Geschwindigkeit geben.

Wenn das Ladungsgesetz gilt, so muss eben nicht auf die Grösse l/t_1 , sondern die Grösse l^2/t_1 oder deren reciproken Werth t_1/l^2 die Aufmerksamkeit gelenkt werden. Diese Grösse muss bei gleichartigen Drähten constant bleiben, bei verschiedenartigen Drähten aber dem Producte der Einheitscapacität mit dem Einheitswiderstande proportional sein; dies aber nur insofern, als genau der gleiche Apparat zur Bestimmung der Ladungszeit verwendet wird. Denn t_1 bedeutet ja die Zeit, nach welcher die anfängliche relative Potentialvertheilung in eine bestimmte andere Vertheilung umgewandelt wird; Anfangsladung und Endladung sind aber durch das Eintreten der beobachteten Erscheinung an den betreffenden Stellen charakterisirt; und dass hier in Betreff der Zeit die Art der Erscheinung sich geltend macht, ist leicht ersichtlich; für den Fall, dass am Anfang des Drahtes durch Stromschluss das Potential momentan gehoben wird, hat William Thomson theoretisch die Curve berechnet, nach welcher in gegebener Distanz das Potential anwächst, und verschiedenartige Versuche, insbesondere die von Guillemin und Frölich, haben die Richtigkeit der Theorie bestätigt und die damit zusammenhängende Abhängigkeit der Ladungszeit von der auszuführenden Leistung dargethan. Die für verschiedene Versuche berechnete Grösse l^2/t_1 wird deshalb nicht nur vom Producte der Einheitscapacität mit dem Einheitswiderstand, sondern auch von der Art des Versuches abhängen, und es wird nicht

sehr leicht sein, für alle gegebenen Fälle diesen Einfluss zu bestimmen. Um nun die verschiedenen Resultate zu vergleichen, wäre es allerwenigstens passend, alle auf das gleiche Product von Einheitscapacität und Einheitswiderstand zu reduciren; da jedoch in den wenigsten Fällen diese Grössen hinlänglich genau bekannt sind, so wollen wir uns mit der Berechnung der Werthe $10^{10} \cdot t/l^2$ begnügen, und dann sehen, wie die Abweichungen dieser Grössen aus den Widerstands- und Capacitätsverhältnissen einerseits und der Art der Versuche andererseits sich rechtfertigen lassen. Die folgende Tabelle gibt ohne Anspruch auf Vollständigkeit eine solche Zusammenstellung; es handelt sich ja vor der Hand nur darum, zu zeigen, wie die nach den verschiedenen Methoden angestellten Versuche zu verhältnissmässig übereinstimmenden Resultaten führen, wenn sie vom Standpunkte des Ladungsgesetzes betrachtet werden.

Beobachter	Länge l in Kilom.	Zeit t in Secunden	$10^{10} \frac{t}{l^2}$
------------	------------------------	-------------------------	-------------------------

I. Versuche mit oberirdischen Drähten.

1. Wheatstone	0,805	0,000 000 87	13400
2. Fizeau und Gounelle .	314	0,003 085	313
3. Walker	885	0,029 43	376
4. Mitchel	977	0,021 28	223
5. Gould und Walker .	1681	0,072 55	257
6. Guillemin	1004	0,028	278
7. Plantamour u. Hirsch	132,6	0,008 95	5090
8. Werner Siemens . .	23,372	0,000 101 4	1856
9. Löwy und Stephan .	863	0,024	322
10. Albrecht	1230	0,059	390
11. Hagenbach	284,8	0,001 76	217

II. Versuche mit unterseeischen und unterirdischen Kabeln.

12. Airy	434,5	0,109	5774
13. Faraday	2413,5	2	3433
14. Whitehouse	801,3	0,79	12304
15. Varley	434,4	0,0525	2782
16. Albrecht	305	0,053	5897
17. Frölich	796	0,300	4735
18. Löwy und Stephan .	926	0,233	2717

1. Wheatstone¹⁾ stellte seinen Versuch im Jahre 1834 an mit einem Kupferdraht von der Länge einer halben englischen Meile und dem Durchmesser eines Fünftelszolls und bestimmte mit Hülfe eines rotirenden Spiegels die Zeit, die zwischen dem Ueberspringen des Funkens am Anfang und in der Mitte des Drahtes verfloss. Der Einheitswiderstand des Wheatstone'schen Drahtes war dem eines 4 mm Eisendrahtes ziemlich gleich, da der Querschnitt etwa sechsmal kleiner, und die Leitungsfähigkeit etwa sechsmal grösser war. Auch die Einheitscapacität war wohl nicht sehr verschieden, da der kleinere Radius durch die grössere Nähe der Wand so ziemlich aufgewogen wurde. Da also das Product von Einheitscapacität und Einheitswiderstand nahe dem eines gewöhnlichen Telegraphendrahtes war, so ist im Vergleich mit den anderen Resultaten die Zahl in der letzten Columnne über Erwarten gross. Dabei ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass Wheatstone selbst die gefundene Zeit nur durch Abschätzung als eine obere Grenze bezeichnet, und dass wir also eine kleinere Zeit annehmen dürfen, was um so mehr nothwendig ist, als der Funke nicht am Ende des zur Erde abgeleiteten, sondern in der Mitte des mit entgegengesetzten Electricitäten in Verbindung gesetzten Drahtes übersprang. Der Wheatstone'sche Versuch gab zu der die Lichtgeschwindigkeit übertreffenden Geschwindigkeit der Electricität von 46 000 geographischen Meilen Veranlassung, die in alle Schulbücher übergegangen ist, und die im Grunde garnichts Vernünftiges bedeutet; nach dem Ladungsgesetze muss man eine noch kleinere Zeit annehmen, die eine noch viel grössere Geschwindigkeit liefern würde. Wir haben alle Ursache, anzunehmen, dass Wheatstone den Winkel in der Verschiebung des Bildes etwas zu gross geschätzt hat, da eine noch grössere Geschwindigkeit ihm zu unwahrscheinlich vorkam.

2. Fizeau²⁾ wandte bei seinem im Jahre 1850 in Verbindung mit Gounelle angestellten Versuche mit einer 4 mm

1) Wheatstone, Phil. Trans. 1834. p. 588.

2) Fizeau, Compt. rend. 30. p. 437. 1850.

Telegraphenleitung zwischen Paris und Amiens ein Verfahren an, das viel Aehnlichkeit hat mit der von ihm zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit verwandten Methode; in Betreff des Productes von Einheitscapacität und Einheitswiderstand ist also dieses Resultat mit dem meinigen auch auf 4 mm Eisendraht reducirten vergleichbar. Ein zweiter mit einem Kupferdraht angestellter Versuch lässt sich weniger gut mit den anderen vergleichen, da die Leitungsfähigkeit des zum Telegraphendraht verwandten Kupfers nur ungefähr abgeschätzt werden konnte.

3. Walker¹⁾ fand mit Hilfe astronomischer Registrirapparate im Januar 1849 für die Fortpflanzungszeit in einem Telegraphendraht von Cambridge nach Washington, dessen Länge 550 englische Meilen betrug, als Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen die Geschwindigkeit von 18 690 Meilen in der Secunde; daraus sind die obigen Zahlen abgeleitet.

4. Mitchel²⁾ machte im November 1849 ähnliche Versuche wie Walker auf der Sternwarte zu Cincinnati mit einem nach Pittsburg und zurück führenden Telegraphendraht von 607 englischen Meilen und fand im Mittel dazu eine Fortpflanzungszeit von 0,002 128 Secunden.

5. Im Februar 1850 machten Gould³⁾ und Walker Versuche auf einer Telegraphenlinie, die von Washington über Pittsburg, Cincinnati und Louisville nach St. Louis ging; es wurden in der einen Richtung die Secundenschläge einer Pendeluhr und in der entgegengesetzten Richtung beliebige Signale abgesandt und durch electromagnetische Chronographen markirt, aus der Verschiebung der letzteren in Bezug auf die ersteren wurde auf die Zeit geschlossen. Für die 1045 englische Meilen lange Linie von Washington nach

1) Walker, *Astron. Journ.* 1. p. 50. 1850. — *Sill. Journ.* (2) 7. p. 206. 1849; 8. p. 142. 1849. — *Astron. Nachr.* 29. p. 53 u. 97. 1849.

2) Mitchel. *Astron. Journ.* 1. p. 13. 1850. — *Pogg. Ann.* 80. p. 161. 1850. — *Astron. Nachr.* 30. p. 325. 1850.

3) Walker, *Astron. Journ.* 1. p. 105. 1851. — *Sill. Journ.* (2) 11. p. 67 u. 153. 1851.

St. Louis wurde eine Verzögerung von 0,07255 Secunden gefunden. Die hier angewandten Eisendrähte waren so beschaffen, dass die Meile 300 Pfund wog, was 4 mm Drähten entspricht. Die Drähte bei den anderen amerikanischen Versuchen waren wohl gleich, sodass der directe Vergleich mit meinen Beobachtungen gerechtfertigt ist.

7. Guillemin stellte im Jahre 1860 mit einem sinnreich construirten Rotationsapparate Versuche an, die ihn auf die Zeit schliessen liessen, nach welcher der am Anfang des Drahtes geschlossene Strom bei seiner Wirkung auf ein am Ende des Stromes eingeschaltetes Galvanometer keine merkliche Zunahme mehr zeigte, und benutzte dazu einige von Paris ausgehende Telegraphenlinien. Die genaue Uebereinstimmung der so gefundenen Resultate mit der Theorie von Ohm und Thomson hat Jenkin¹⁾ nachgewiesen. Die Zahlen der Tabelle beziehen sich auf die 1004 Kilometer lange Schlinge Paris-Strassburg-Paris; andere Beobachtungen gaben für den Ausdruck der letzten Columnne etwas grössere Zahlen. Der angewandte Eisendraht war zum grössten Theile solcher von 4 mm Durchmesser.

7. Plantamour und Hirsch²⁾ haben die in den Jahren 1861 bis 1870 höchst sorgfältigen mit Chronograph ausgeführten astronomischen Messungen für Bestimmung des Längenunterschiedes einiger für die geodätische Vermessung der Schweiz wichtiger Punkte, nämlich zwischen Neuenburg einerseits und Genf, Weissenstein, Bern, Simplon und Mailand andererseits, sowie zwischen Simplon und Mailand zur Bestimmung der Fortpflanzungszeit eines electricischen Signales verwendet. Die Berechnung der gefundenen Werthe gibt für den Ausdruck der letzten Columnne verhältnissmässig hohe Zahlen, von denen wir beispielshalber nur eine in die Tabelle aufgenommen haben. Die Vermuthung, dass die hier gemessene Zeit auch noch eine Differenz der Anziehungszeit

1) Jenkin, Phil. Mag. (4) 29. p. 409. 1865.

2) Plantamour u. Hirsch, Mém. de la Soc. de phys. de Genève. 17. p. 289. 1864; Hirsch, Bull. de la Soc. de Sc. natur. de Neuchâtel 6. p. 82. 1864.

der Anker enthält, ist dadurch gerechtfertigt, dass die Beobachter selbst in ihrem Berichte dieselbe deutlich aussprechen.

8. Von den durch Werner Siemens mit O. Frölich im Jahre 1875 angestellten Versuchen habe ich schon oben bei dem Quadratgesetz gesprochen. Dieselben wurden mit sehr gut isolirten Telegraphenleitungen aus 5 mm dickem Eisendraht für die Schlingen Köpnick-Erkner-Köpnick von 25,36 km, Sagan-Malmitz-Sagan von 23,372 km und Sagan-Streckenblock-Sagan von 3,676 km ausgeführt, und die Zeichen waren gegeben durch Flaschenentladungsfunken, welche am Anfang und Ende der Leitung auf den gleichen schnell und gleichförmig rotirenden Stahlcylinder überschlugen. Die für Sagan-Malmitz berechnete und in der Tabelle stehende Zahl 1856 wird noch etwas grösser, nämlich 2823, wenn wir in der oben angegebenen Weise die Reduction auf 4 mm dicken Draht vornehmen. Die Capacität des angewandten Drahtes war von O. Frölich zu 0,053 Mikrofarad per geographische Meile oder 0,0072 Mikrofarad per Kilometer gefunden worden; es ist das nur etwa $\frac{2}{3}$ der von uns oben angenommenen Zahl. Es ist möglich, dass der von uns wegen der Nachbardrähte u. s. w. angenommene Zuschlag von 50 Proc. etwas zu hoch genommen war; auf die Interpretation der Resultate hat dies jedoch keinen wesentlichen Einfluss. Die verhältnissmässig sehr hohen Zahlen, welche die Siemens'schen Beobachtungen für die letzte Columne gaben, lassen sich wohl nur aus der von ihm angewandten Methode erklären; es kommt hier möglicherweise noch eine Verzögerung in Betracht, die das Anwachsen der Potentialdifferenz durch Influenz bis zum Ueberwinden der Schlagweite veranlasst haben, und die vielleicht für den Funken am Anfang der Leitung und am Ende derselben nicht gleich ist. Es würde viel zur Aufklärung beitragen, wenn abwechslungsweise auf der gleichen Linie Versuche über die Fortpflanzungszeit nach der Siemens'schen und nach anderen Methoden angestellt würden.

9. Die Bestimmungen des Längenunterschiedes zwischen Paris-Marseille und Algier-Marseille im Jahre 1874 gab den

Astronomen Löwy und Stephan¹⁾ Veranlassung, aus ihren sehr zahlreichen Versuchen die Verzögerung des Signales zu bestimmen. Die Leitung zwischen Paris und Marseille war eine Luftlinie, wahrscheinlich von 4 mm dickem Eisendraht, die Leitung zwischen Marseille und Algier ein unterseeisches Kabel.

10. Die in den Jahren 1874—1877 vom geodätischen Institut in Berlin ausgeführten 9 Längenbestimmungen gaben dem Sectionschef Professor Albrecht Veranlassung, die „Stromzeit“ und deren Abhängigkeit von der Distanz zu untersuchen, wovon wir schon bei Gelegenheit des Quadratgesetzes gesprochen haben. Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich auf die Strecke Berlin-Paris; der Durchmesser der Drähte ist nicht angegeben, wird aber wohl 4 oder 5 mm gewesen sein. Waren es dickere Drähte, so ist die Zahl der letzten Columnne eher etwas hoch, sodass die schon oben ausgesprochene Vermuthung, es möchte die Stromzeit von dem Unterschiede der Relaisverzögerungen etwas beeinflusst sein, sich hier bestätigen würde. Das Gleiche zeigen auch die Versuche, die später ebenfalls von Albrecht, zugleich mit den später zu erwähnenden Beobachtungen an unterirdischen Kabeln, an den oberirdischen Leitungen Berlin-Altona und Altona-Bonn ausgeführt wurden, und die für die Grösse der letzten Columnne noch grössere Zahlen ergeben.

11. Aus meinen Beobachtungen habe ich nur die der Strecke Basel-Luzern-Basel entsprechende zum Vergleich mit den Resultaten der anderen Beobachtungen eingeschrieben.

12. Die Beobachtungen von Airy²⁾ wurden bei Gelegenheit der Bestimmung des Längenunterschiedes von Greenwich und Brüssel im Jahre 1853 ausgeführt; der grösste Theil der Leitung, nämlich von Greenwich bis Ostende, war theils unterirdisch, theils unterseeisch, und nur der Rest von Ost-

1) Löwy u. Stephan, Ann. de l'Observ. de Marseille. 1, 1878.

2) Airy. Astron. Soc. Monthl. Not. 14. p. 246. 1853—54 u. Mém. 24. p. 1. 1856. — Inst. 23. p. 82. 1855. — Athenäum 1854. p. 54.

ende bis Brüssel war oberirdisch. Man darf wohl annehmen, dass die etwas hohe Zahl auch etwas von dem Unterschied des Eintretens der Wirkung in den zu Anfang und Ende der Leitung eingeschalteten Galvanometern beeinflusst ist.

13. Im Jahre 1854 machte Faraday¹⁾ Versuche mit vier hintereinander zu einer Leitung verbundenen Drähten eines unterirdischen Kabels zwischen London und Manchester; die Angaben der Gesamtlänge von 1500 englischen Meilen und die Verzögerung von 2 Secunden sind wohl als abgerundete Zahlen zu betrachten.

14. Die von Whitehouse in den Jahren 1855 und 1856 mit Kabeln angestellten Versuche gewähren noch besonderes Interesse durch die Besprechung, welche, wie schon beim Quadratgesetze erwähnt wurde, William Thomson ihnen gewidmet hat. Die in die Tabelle aufgenommene Zahl bezieht sich auf eine Kabellänge von 498 Meilen und ist das Resultat von 1960 Beobachtungen. Die etwas hohe Zahl der letzten Columne mag vielleicht damit zusammenhängen, dass die Aufzeichnung der Signale auf electrochemischem Wege stattfand.

15. Varley machte seine Versuche mittelst eines rotirenden Commutators, der so eingerichtet war, dass das Galvanometer keinen Ausschlag gab, wenn der Commutator eine Viertelumdrehung machte, während das Signal die Drahtlänge durchlief. Die oben erwähnten, das Quadratgesetz bestätigenden Versuche waren mit einem etwas verdorbenen, in eine Rolle aufgewickelten Kabel gemacht, während die in die Tabelle aufgenommene Zahl sich auf ein 270 Meilen langes, zwischen Dunwich in England und Zandvoort in Holland ausgespanntes Seekabel bezieht.

16. Bei Gelegenheit der Längenbestimmungen Berlin-Altona-Helgoland und Altona-Bonn-Wilhelmshaven wurden von Albrecht²⁾ mit unterirdischen und oberirdischen Kabeln Berlin-Altona und Altona-Bonn Versuche angestellt,

1) Faraday, Exp. Res. 3. p. 508. 1855. (Phil. Mag. (4) 7. p. 197. 1854.)

2) Albrecht, Astron. Nachr. 93. p. 257. 1878.

die hauptsächlich den Zweck hatten, den Verlauf der Curve zu erhalten, nach welcher am Ende des Drahtes die Stromintensität ansteigt. Die Zahlen der Tabelle beziehen sich auf die Zeit, nach welcher unter Anwendung der empfindlichsten Receptivapparate durch ein unterirdisches Kabel Berlin-Altona eine mechanische Wirkung ausgeübt werden konnte.

17. Die von O. Frölich ebenfalls auf den norddeutschen unterirdischen Kabellinien angestellten und schon bei dem Quadratgesetz erwähnten Versuche haben besonderes Interesse, weil es unter Anwendung des Russchreibers von Siemens und Halske möglich war, genaue Untersuchungen über die Curve des am Ende der Leitung ansteigenden Stromes zu erhalten. Die in die Tabelle aufgenommene Zahl bezieht sich auf einen mit der Schleife Berlin-Kiel-Berlin angestellten Versuch und gibt die Zeit, nach welcher die Stromstärke am Ende der Leitung auf $\frac{9}{10}$ des stationären Stromes angewachsen ist; die Zeit wäre statt 30,00 nur 14,30 beim Anwachsen auf $\frac{5}{10}$.

18. Der Versuch von Löwy und Stephan bezieht sich auf das unterseeische Kabel zwischen Algier und Marseille.

Wenn wir aus der obigen Zusammenstellung bei den mit oberirdischen Leitungen angestellten Versuchen die von Wheatstone, Plantamour und Hirsch und W. Siemens weglassen, bei welchen, wie wir gesehen, die höheren Zahlen aus besonderen Umständen sich erklären, so geben die übrigen Beobachtungen für die letzte Columne verhältnissmässig wenig voneinander abweichende Zahlen, deren Differenzen sich in vollem Grade rechtfertigen aus dem Umstande, dass das Product von Einheitswiderstand und Einheitscapacität nur ganz annäherungsweise gleich war, und dass theils sehr verschiedene Beobachtungsmethoden angewandt wurden. Auch bei den Versuchen mit Kabeln sind die Unterschiede nicht sehr gross, wenn man in Betracht zieht, dass hier jedenfalls die Leitungswiderstände und Capacitäten ziemlich weit auseinander gingen.

Im Durchschnitt sind die Ladungszeiten für die Kabel

etwa 12 mal grösser, was bei der folgenden so ziemlich mittleren Verhältnissen entsprechenden Annahme dem Ladungsgesetze entspricht:

	Per Kilometer:		
	Capacität in Mikrofarad	Widerstand in Ohm	Capacität mal Widerstand
Kabel . . .	0,2	6	1,2
Draht . . .	0,01	10	0,1

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass die von mir angewandte Methode mit den Stimmgabeln wohl besonders geeignet sein möchte, oberirdische Leitungen und Kabel in Bezug auf die Ladungszeit zu vergleichen, da man es so einrichten könnte, dass man nicht die Grösse des Phasenunterschiedes zu bestimmen, sondern nur beiderseits auf die gleiche Phasenänderung einzustellen hätte.

Wenn Einheitswiderstand und Einheitscapacität bekannt sind, so können wir die Zahl A der Gl. (6) oder den reciproken Werth L der Gl. (7) berechnen; so finden wir durch Einführung der von uns allerdings theilweise nur durch Abschätzung gefundenen Resultate:

$$A = 4,3 \quad \text{und} \quad L = 0,23,$$

wobei angenommen ist, dass Capacität und Widerstand in absoluten Einheiten gemessen sind. Bedeutet γ' die Capacität in Mikrofarad und ρ' den Widerstand in Ohm, beides für die Längeneinheit, so erhalten wir:

$$(9) \quad t_1 = 0,000\,000\,23 \gamma' \rho' l^2.$$

Ich bemerke zur Vermeidung von Missverständnissen hier nochmals, dass genau genommen die Grösse des Ladungscoefficienten von der zu erreichenden Wirkung abhängt, und derselbe eigentlich nur genau definiert ist, wenn man auch die letztere genau bezeichnet oder, wie es z. B. O. Frölich gethan hat, angibt den wievielten Theil des stationären Stromes der anwachsende Strom am Ende der Leitung während der Ladungszeit erreicht. Dass ohne eine genaue solche Definition bei den von uns zusammengestellten Versuchen doch eine verhältnissmässig grosse Uebereinstimmung für den Ladungscoefficienten sich ergibt, hängt damit zusammen, dass gewöhnlich die zu erreichende Endladung am Ende des

Drahtes charakterisirt war durch das Eintreten der gleichen Erscheinung, die bei der Anfangsladung am Anfang des Drahtes stattfand.

Mit dem behandelten Ladungsgesetze steht nun in scheinbarem Widerspruch die Auffassung einer electricischen Welle, welche ähnlich einer Schall- oder Lichtwelle mit gleichförmiger Geschwindigkeit sich fortpflanzt.

Sehen wir vorerst, inwiefern hier ein Widerspruch vorliegt.

Bei dem Ladungsgesetz ist vorerst in Betracht zu ziehen, dass dasselbe nicht allgemein, sondern nur für verschiedene Drähte mit gleichen relativen Grenzbedingungen gilt; ferner gestattet das Ladungsgesetz, nur Punkte gleicher relativer Lage in verschiedenen Drähten miteinander zu vergleichen, über die zeitliche Aufeinanderfolge der Wirkungen in ein und demselben Drahte sagt es nichts; während die Vorstellung einer sich im Drahte fortpflanzenden Welle gerade auf diesen letzteren Vorgang sich bezieht. Es kann somit ganz gut ohne Widerspruch zugleich die Fortpflanzungszeit dem Quadrate der Länge proportional sein, wenn man entsprechende Punkte verschiedener Drähte vergleicht, und der Länge proportional in dem gleichen Drahte; nur erfordert dies, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in verschiedenen langen, sonst gleichen Drähten der Länge umgekehrt proportional ist.

Ein Widerspruch zwischen dem Ladungsgesetz und der mit gleichförmiger Geschwindigkeit im Draht sich fortpflanzenden Welle tritt also nur dann ein, wenn man behauptet, dass es für Fälle, die unter dem Ladungsgesetze stehen, eine von der Länge des Drahtes unabhängige Fortpflanzungsgeschwindigkeit gibt.

Wir wollen sehen, ob und inwiefern theoretische Betrachtungen oder angestellte Versuche zu einem solchen Resultate führen.

Der Differentialgleichung (1) genügt jede Function von der Form:

$$(10) \quad v = V \cdot e^{-x\sqrt{\pi\gamma e}T} \cdot \sin\left(2\pi\frac{t}{T} - x\sqrt{\frac{\pi\gamma e}{T}} + \varphi\right),$$

wo V , T und φ ganz willkürlich genommen werden können, sowie auch eine beliebige Summe solcher Functionen.

Aus Gl. (10), welche für jede Stelle des Drahtes und somit auch für den Anfang und das Ende eine Aenderung des Potentials nach dem Gesetz der einfachen Schwingung ergibt, folgt die Fortpflanzung einer Welle von stetig abnehmender Höhe mit einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit:

$$(11) \quad c = 2 \sqrt{\frac{\pi}{T\gamma\varphi}};$$

hier haben wir also, wenn T für verschiedene Drahtleitungen den gleichen constanten Werth behält, eine von der Länge l unabhängige Fortpflanzungsgeschwindigkeit; und ein Widerspruch wäre da, wenn die Fälle, für welche die Gl. (10) gilt, zugleich unter dem Ladungsgesetz ständen. Dies findet aber offenbar nicht statt; denn, wenn wir die Grenzbedingungen für $t = 0$, $x = 0$ und $x = l$ aus Gl. (10) ableiten, so werden dieselben nicht gleiche Functionen von ξ und τ , und das Erforderniss der gleichen relativen Grenzbedingung ist nicht da. Bei einem für die verschiedenen Drähte gleichbleibenden T gilt also das Ladungsgesetz nicht für die Fälle der Gl. (10). Wir können jedoch diese unter das Ladungsgesetz bringen, wenn wir von der Bedingung des unveränderlichen T absehen und diese Grösse von einem Drahte zum anderen sich ändern lassen nach der Bedingung:

$$(12) \quad BT = t_1,$$

wo B eine beliebige für die verschiedenen Drähte gleiche Constante ist. Unter diesen Umständen erhalten wir, wie leicht ersichtlich, gleiche relative Grenzbedingungen, und es gilt dann das Ladungsgesetz zugleich mit der sich gleichförmig fortpflanzenden Welle; aber die Einführung des Werthes T aus Gl. (12) in Gl. (11) ergibt dann auch:

$$(13) \quad c = \frac{2 \cdot \sqrt{\pi B A}}{\gamma \varphi l},$$

d. h. die oben zur Vermeidung eines Widerspruches gestellte Forderung, dass die Fortpflanzung dem l umgekehrt proportional sei, ist erfüllt.

Aus diesen Betrachtungen folgern wir, dass zwischen

dem Ladungsgesetze und der sich im Draht gleichförmig fortpflanzenden Welle durchaus kein Widerspruch besteht; gewöhnlich liegen die Fälle, wo das eine oder das andere gilt, auseinander; und da, wo infolge einer besonderen Voraussetzung beide zugleich gelten, wird auch die an das gleichzeitige Gelten geknüpfte Forderung erfüllt.

Nun könnte man aber noch behaupten, dass die Lösung der Gl. (10) ebensogut oder noch besser auf die von uns besprochenen Versuche Anwendung finden könne, als das Ladungsgesetz; und gerade auf die von mir angestellten Stimmgabelversuche scheint bei oberflächlicher Betrachtung diese Lösung ganz besonders zu passen. Allein es ergibt sich das als ein trügerischer Schein, wenn wir der Sache etwas näher auf den Grund gehen. Die aus der Gl. (10) abgeleiteten Grenzbedingungen verlangen, dass am Anfang und am Ende des Drahtes das Potential mit gleicher Schwingungsdauer, verschiedener Amplitude und einem aus den Constanten des Drahtes und der Schwingungsdauer sich ergebenden Phasenunterschiede nach dem Gesetze der einfachen Schwingung sich ändere, oder, anders ausgedrückt, dass der Draht eine Verbindung herstelle zwischen zwei Electricitätsquellen, deren Potentiale in der gegebenen Weise variiren. Dass dies unseren und den anderen mit Telegraphenapparaten oder Funkenspringvorrichtungen angestellten Versuchen, wo stets die Electricitätsquelle nur am Anfang des Drahtes ist, und am Ende des Drahtes Ableitung stattfindet, nicht entspricht, ist leicht ersichtlich.

Allein man könnte auf den Fall des Drahtes von unendlicher Länge greifen und auf unsere Versuche anwenden wollen, indem ja in diesem Falle am Ende des Drahtes das Potential stets Null bleibt; und die Anwendung damit rechtfertigen, dass man die sehr langen Drähte als unendlich lang betrachtet. Allein dies ist, wie eine nähere Prüfung zeigt, nicht gestattet. Setzen wir nämlich in Gl. (10) x unendlich, so erhalten wir am Ende des Drahtes für die ganze Zeit nicht nur v , sondern auch $\partial v / \partial x$ gleich Null; es fließt also in diesem Falle am Ende des Drahtes gar keine Electricität ab, und wir haben während der ganzen Zeit daselbst keinen

Strom. Es heisst das mit anderen Worten, dass die für das Ende eines unendlich langen Drahtes geltenden Resultate nur dann auch für das Ende eines sehr langen Drahtes Anwendung finden dürfen, wenn daselbst gar keine erheblichen electricischen Erscheinungen oder Wirkungen mehr wahrnehmbar sind. Das passt aber offenbar nicht auf die von uns studirten Erscheinungen, wo gerade die veränderlichen Wirkungen am Ende des Drahtes beobachtet werden.

Es bleibt uns noch übrig, zu sehen, inwiefern angestellte Versuche über das Fortschreiten der electricischen Welle im Draht Auskunft geben. Hierzu ist erforderlich, dass an verschiedenen Stellen in die gleiche Stromleitung Apparate eingeschaltet werden und dann die Zeit beobachtet wird, zu der an den verschiedenen Orten die Erscheinung eintritt. Dies war z. B. der Fall bei den amerikanischen Beobachtungen Nr. 5 unserer obigen Tabelle, wo der Strom von Washington durch die Apparate in Pittsburg, Cincinnati und Louisville nach St. Louis ging; dabei ergab sich nahezu Proportionalität zwischen den zurückgelegten Strecken und der dazu gebrauchten Zeit. In diesem Falle kann man also von einer sich im Draht gleichförmig fortpflanzenden Welle reden; dass dennoch für die amerikanischen Beobachtungen das Quadratgesetz beim Vergleich verschiedener Leitungen sich geltend macht, geht aus Vergleich von Nr. 5 mit Nr. 4 hervor.

Es sei hier noch bemerkt, dass die von mir angewandte Methode mit den Stimmgabeln auch über die Fortpflanzung der electricischen Welle im Draht Auskunft geben könnte, wenn zugleich zwei verschieden lange isolirte Drahtschlingen, die ich *A* und *B* nennen will, mit ihren freien Enden zur Verfügung stehen. Man würde dann vorerst *A* und *B* hintereinander nach der zweiten Stimmgabel in den Strom einschalten und die drei Phasenänderungen bestimmen, die entstehen, wenn entweder *A* oder *B* oder *A* und *B* zugleich durch Umschalten einer Wippe zwischen die Stimmgabeln verlegt würden; es liesse sich dann durch den Versuch entscheiden, inwiefern in diesem Falle die Proportionalität von Strecke und Zeit stattfindet.

Ich hatte bis jetzt nicht Gelegenheit, diesen Versuch auszuführen, und möchte denselben Forschern empfehlen, die für längere Zeit ungestört über Telegraphendrähte oder Kabel im Laboratorium verfügen können; für solche gelte auch die Bemerkung, dass es für alle solche Stimmgabelversuche wohl richtiger wäre, drei isochron schwingende Stimmgabeln anzuwenden und die erste nur zur Unterbrechung, die beiden anderen dann ganz identischen zum Mitschwingen und zur Bildung der Lissajous'schen Figur zu benutzen.

Um Missverständnissen zu begegnen, sei zum Schluss noch bemerkt, dass aus dem von uns betrachteten Zusammenhange zwischen Drahtlänge und Ladungszeit, der sich nur auf den variablen Zustand bezieht, nicht unmittelbar geschlossen werden kann auf die Strömungsgeschwindigkeit der Electricität, die auch im stationären Strom stattfindet. Mit dieser können nicht unmittelbar Zeichen in die Ferne geschickt werden; auch ist sie nur theoretisch unter bestimmten Voraussetzungen zu ermitteln. Nimmt man z. B. das Weber'sche electrodynamische Grundgesetz und damit die Voraussetzung an, dass in der Längeneinheit des electromagnetischen Einheitsstromes stets die electrostatische Einheitsquantität sei, so folgt daraus eine für alle Ströme constante Strömungsgeschwindigkeit der Electricität, die gleich ist dem Verhältniss der electromagnetischen und der electrostatischen Strom-einheit; eine Grösse, die bekanntlich auffallend nahe bei der Lichtgeschwindigkeit liegt. Diese Uebereinstimmung gab Veranlassung zu äusserst wichtigen theoretischen Untersuchungen von Maxwell, v. Helmholtz und anderen Forschern und zu weiteren Folgerungen in Betreff des eigentlichen Wesens der Electricität und ihres Zusammenhanges mit Licht und Wärme; darauf näher einzugehen, würde uns über den Zweck dieser Mittheilung hinausführen.

III. *Ueber Palmieri's Versuche
betreffend die Frage einer Electricitätsentwickelung
bei der Condensation von Wasserdampf;
von S. Kalischer.*

Vor etwa drei Jahren veröffentlichte ich eine kleine Arbeit¹⁾, welche den Zweck hatte, die Frage zu entscheiden, ob bei der Condensation von Wasserdampf eine Electricitäts-erregung nachweisbar sei. Die Physiker, welche bis dahin sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, und von denen einige ein positives Resultat erlangt hatten, haben den zur Condensation gebrachten Wasserdampf auf verschiedene Weise bei höherer Temperatur erzeugt. Dieses Verfahren erschien mir jedoch nicht einwurfsfrei, da hierbei möglicherweise Reibung stattgefunden haben und somit die Art der Dampf-erzeugung selbst die Quelle der Electricität sein konnte, welche jene Physiker bei der Condensation gefunden haben. Ich habe daher den von dieser und, wie ich glaube, von jeder anderen Fehlerquelle freien Weg eingeschlagen, dass ich den atmosphärischen Wasserdampf selbst auf aussen mit Stanniol überzogenen Glasgefässen, welche mit Eis gefüllt waren, sich condensiren liess. Die Bechergläser standen auf einer Platte von Weissblech, welche durch Paraffinstücke isolirt war, und von der ein Draht zu dem einen Quadrantenpaare eines auf hohe Empfindlichkeit gebrachten Quadrantelectrometers ging, dessen anderes Paar zur Erde abgeleitet war. Unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln war ich zu dem Resultate gelangt, dass eine Electricitätserregung bei der Condensation des atmosphärischen Wasserdampfes nicht nachweisbar ist.

Gegen diese Versuche und das Resultat, zu welchem sie führten, hat Palmieri mehrfach polemisiert und ihnen gegenüber die Geltung seiner 1861 angestellten Versuche, welche ihm ein positives Resultat geliefert haben, trotz meines dagegen erhobenen Einwandes²⁾ aufrecht erhalten, und er glaubt

1) Kalischer, Wied. Ann. 20. p. 614. 1883.

2) Kalischer, l. c. p. 615.

nach wie vor für die Ansicht, dass die Wolken- und Gewitterelectricität eine Folge der Condensation von Wasserdampf sei, eine experimentelle Stütze geliefert zu haben. Um der Wichtigkeit des Gegenstandes willen sehe ich mich veranlasst, auf Palmieri's Kritik meiner Arbeit und auf seine eigenen Versuche näher einzugehen.

Eine der kritischen Bemerkungen Palmieri's¹⁾ erklärt sich lediglich daraus, dass derselbe meine Arbeit nicht im Original, sondern nur aus einem Referat in „*La Lumière Electrique*“ (1884. No. 3) kennt. Ich hatte nämlich bei meinen Beobachtungen mit unregelmässigen Schwankungen des Electrometers zu kämpfen, was Palmieri zu der Bemerkung Veranlassung gibt, dass dieselben mich hätten bestimmen müssen, „ein anderes gleich empfindliches und weniger zweideutiges electroskopisches Instrument zu benutzen“. Obgleich, wie aus meiner Arbeit zweifellos hervorgeht, jene Schwankungen die Sicherheit des Resultates durchaus nicht beeinträchtigen, so hatte ich nichtsdestoweniger Palmieri's Forderung von vornherein erfüllt, indem ich auch ein Capillarelektrometer benutzte, was aber in jenem Referat nicht erwähnt ist.

Ein anderer Einwand, der mir jedoch unverständlich ist, richtet sich gegen meine Versuchsanordnung überhaupt. Palmieri meint, dass meine Bechergläser Condensatoren bildeten, welche die Wahrnehmung der jedenfalls sehr kleinen Ladungen verhinderten, die überdies, bei der Langsamkeit des Condensationsprocesses und begünstigt von der Feuchtigkeit, sich leicht zerstreuen konnten, und er ist überzeugt, dass ein condensirendes Electroskop, dessen er sich bei seinen Versuchen bediente, das einzige Instrument ist, welches zum Nachweis der geringen durch die Condensation angeblich entstehenden Spannungen sich eignet. Es ist aber wahrlich nicht einzusehen, weshalb ein so empfindliches Instrument wie das Quadrantelectrometer zu diesen Versuchen nicht geeignet sein sollte, wenn wirklich die Condensation eine

1) Palmieri, *Rend. dell' Accad. delle Scienze fisiche e matematiche*. Napoli 1885. Febr. p. 26 ff.

continuirliche Quelle von Electricität wäre. Ich habe daher geglaubt, auf diese Kritik, zu welcher übrigens Palmieri, wie er bemerkt¹⁾, sich erst veranlasst sah, nachdem ein italienischer Freund öffentlich ausgesprochen, dass meine Versuche der Ansicht, dass bei der Condensation Electricitätsentwicklung stattfindet, jedes Fundament entzogen hätten, nicht eingehen zu sollen, solange Palmieri seinen Angriff nicht durch neue Versuche gleichsam substantiirt hätte. Solche Versuche hat Palmieri nunmehr veröffentlicht, aber ich hoffe in Folgendem zu zeigen, dass die Deutung seiner Beobachtungen eine irrige ist.

Palmieri bediente sich bei diesen Versuchen, wie bei allen, welche sich mit der vorliegenden Frage beschäftigen, eines Bohnenberger'schen Electroskopes mit Condensator, dessen Platten aus vergoldetem Kupfer bestanden. Den ersten Versuch unternahm er, wie er sagt²⁾, in der Absicht, zu erfahren, weshalb das Electrometer bei meinen Versuchen Schwankungen machte, ohne dass ich mir über den Grund derselben Rechenschaft zu geben wusste. Er stellte zwei aussen mit Stanniol bekleidete Bechergläser von 3 l Inhalt isolirt auf, verband die Aussenfläche mittelst eines Platin- oder Kupferdrahtes mit der unteren Platte des Condensators, dessen obere zur Erde abgeleitet war. Wenn er alsdann die obere Platte abhob, so zeigte das Goldblättchen negative Electricität an, während die Bechergläser leer waren. Diese Electricität wurde noch intensiver, wenn eine der Aussenflächen der Gläser mit dem Finger berührt wurde oder dieselben mit einem feuchten Tuche bedeckt waren und dieses einen Augenblick berührt wurde, d. h. also mit dem Erdboden communicirte. Er glaubt demnach, dass ich es mit einer eigenthümlichen Quelle negativer Electricität zu thun hatte, wodurch die kleinen Mengen positiver Electricität, welche durch die langsame Condensation hätten entstehen können, neutralisirt werden mussten.

Es liegt zunächst auf der Hand, dass die hier mitge-

1) Palmieri, l. c. p. 27.

2) Palmieri, Rend. etc. August 1885. p. 194 ff. — Beibl. 10. p. 232. 1886.

theilte Erscheinung die Schwankungen am Electrometer nicht erklärt, da dieselben nicht einseitig waren. Die Hauptfrage aber ist, woher denn die von Palmieri beobachtete Electricität stammte. Er hält sie für Voltaelectricität und führt zur Stütze dieser Meinung an, dass wenn an Stelle der mit Stanniol bekleideten Bechergläser Zinkcylinder benutzt werden und im übrigen, wie eben beschrieben, verfahren wird, die Anzeichen von negativer Electricität stärker sind. Palmieri hat es unterlassen zu sagen, wo denn eigentlich die Voltaelectricität bei seiner Versuchsanordnung entsteht. Aber wie es auch sei, so ist klar, dass, da Palmieri jedenfalls nur schwache Spannungszustände vermittelst des Condensators beobachtete, er dieselben nur wahrnehmen konnte, wenn die Verbindung der unteren Platte mit den Stanniol- oder Zinkcylindern unterbrochen wurde, ehe die obere Platte abgehoben wurde, und ich muss auch annehmen, dass Palmieri so verfahren ist, obschon er es nicht sagt. Weit entfernt jedoch zugeben zu können, dass es sich bei Palmieri's Versuchen um Voltaelectricität handelt, und seine Beobachtung auf meine Versuchsanordnung Anwendung finden könne, darf ich vielmehr behaupten, dass die im ersten Augenblick so auffällige Erscheinung sich darauf zurückführen lässt, dass Palmieri bei seinen Manipulationen schwache Reibungen nicht vermieden hat, vielleicht auch die isolirenden Stützen nicht frei von Ladung waren.

Den Beweis hierfür hat zunächst Palmieri selbst geliefert mit der bereits erwähnten Mittheilung, dass die von ihm beobachtete negative Electricität stärker wurde, wenn die Aussenflächen der mit Stanniol bekleideten Bechergläser mit dem Finger berührt wurden, „d. h. also mit dem Erdboden communicirten“. Wäre nun wirklich durch die Berührung die Communication der Stanniol- oder Zinkcylinder mit der Erde hergestellt, hiermit also gleichzeitig auch die untere Platte des Condensators mit der Erde in Verbindung gesetzt worden, so würde das Electroskop doch unmöglich eine Ladung haben anzeigen können. Folglich ist es unmöglich, dass durch die Berührung eine vollkommene Ableitung zur Erde bewirkt war, vielmehr muss man

annehmen, dass die Berührung eine schwache Reibung war, welche die Ursache der electricischen Differenz war, die Palmieri am Electroskop beobachtete. Ich brauche mich jedoch nicht mit einer Vermuthung zu begnügen, sondern bin in der Lage, für meine Auffassung einen directen experimentellen Beweis zu liefern.

Man fasse einen Stanniolstreifen mit dem Daumen und Zeigefinger, berühre mit dem Stanniol einen Moment die untere Platte des Condensators eines Bohnenberger'schen Electroskops, dessen obere Platte zur Erde abgeleitet ist, entferne den Stanniolstreifen und hebe die obere Condensatorplatte ab, so wird man das Goldblättchen negative Electricität anzeigen sehen. Der Ausschlag wird erheblich stärker, wenn man anstatt des Stanniolstreifens einen Zinkdraht anwendet. Die Wirkung ist nahezu dieselbe, wenn man die Finger, zwischen denen man die Metalle hält, befeuchtet.¹⁾ Hier ist also genau die Erscheinung reproducirt, welche Palmieri beobachtet hat. Wenn man aber die Metalle nicht zwischen den Fingern hält, sondern an einem isolirenden Körper befestigt, z. B. an ein Stück Siegelack anschmelzt, und, indem man dieses in der Hand hält, so verfährt, wie oben beschrieben, so bleibt das Goldblättchen in Ruhe. Daraus geht hervor, dass die Ladung in dem früheren Falle in der That durch Berührung der Metalle mit den Fingern erzeugt wurde, und demnach ist die Deutung des von Palmieri beobachteten Phänomens folgende: Durch die Berührung der Stanniol- oder Zinkcylinder mit dem Finger, welche also als eine schwache Reibung anzusehen ist, wurden jene negativ electricisch. Diese negative Electricität wurde durch den Verbindungsdraht zur unteren Platte des Condensators fortgeleitet, hier aber durch Influenz der oberen Platte festgehalten; wurde nun der Draht entfernt und die obere Platte abgehoben, so verbreitete sich die Electricität über das

1) Nimmt man an Stelle der oben genannten Metalle einen Platindraht, so zeigt das Goldblättchen einen kräftigen Ausschlag von positiver Electricität, was für die folgende Darlegung wichtig zu bemerken ist. Wie ein Platindraht verhält sich übrigens ein Kupfer- oder Silberdraht.

Goldblättchen und gab sich durch den Ausschlag desselben zu erkennen.

Es bleibt hiernach noch die Frage zu erledigen, welche Ursache die ursprünglich vorhandene, auch ohne Berührung mit dem Finger von Palmieri beobachtete negative Electricität gehabt habe. Hier bin ich allerdings auf die schon oben geäußerte Vermuthung angewiesen, dass die isolirenden Stützen nicht frei von Ladung gewesen seien, oder Palmieri bei seinen Manipulationen von vornherein schwache Reibungen nicht vermieden habe. Dass in der That Palmieri bei seinen Versuchen nicht alle Fehlerquellen ausgeschlossen hat, ergibt sich wiederum aus einer seiner eigenen Mittheilungen. Er beobachtete nämlich, wie er sagt, häufiger (*spesso*) schwächere Anzeichen negativer Electricität, wenn er die Bechergläser mit Schnee oder einem Kältegemisch füllte, als wenn sie leer waren. Es scheint, als ob Palmieri hieraus stillschweigend den Schluss ziehen will, dass durch die infolge der Abkühlung bewirkte Condensation positive Electricität entwickelt worden sei, welche die ursprünglich vorhandene negative zum Theil neutralisirt habe. Allein wenn dies der Fall wäre, so hätte er nicht nur häufiger, sondern immer eine Schwächung der negativen Electricität wahrnehmen müssen. Demnach muss man annehmen, dass Palmieri seine Versuche nicht unter Bedingungen angestellt hat, welche dieselben von Zufälligkeiten befreit haben und ein sicheres Resultat hätten geben können.

Wenige Monate nach der im Vorstehenden besprochenen Mittheilung hat Palmieri einen neuen Versuch veröffentlicht¹⁾, welcher sich ebenfalls im wesentlichen als eine Wiederholung meiner eigenen Versuche charakterisirt, und welcher einen directen Beweis einer Electricitätsentwicklung bei der Condensation von Wasserdampf liefern soll. Eine isolirte Platinschale von ca. 12 cm Durchmesser communicirte mittelst eines Platindrahtes mit der unteren Platte des Condensators. Das Goldblättchen blieb unbeweglich,

1) Palmieri, Rend. etc. Dec. p. 318. 1885. — Beibl. 10. p. 232. 1886.

wenn die Schale leer oder mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft gefüllt war. Wurde sie aber mit Eisstücken gefüllt, so sah Palmieri beim Abheben der oberen Platte, welche, wie gewöhnlich, etwa eine Minute mit der Erde in Verbindung gesetzt worden war, das Goldblättchen deutlich positive Electricität anzeigen. Zum besseren Gelingen des Versuches, fügt Palmieri hinzu, ist es gut (giova), dass vor dem Abheben der oberen Condensatorplatte die Communication der unteren mit der Platinschale unterbrochen werde.

Hier könnte zunächst auffallen, weshalb Palmieri nicht von vornherein bei leerer Platinschale, wie in dem Fall mit den Stanniol- oder Zinkcylindern, Anzeichen von Electricität wahrgenommen habe. Daraus geht hervor, dass in dem einen Falle Zufälligkeiten obwalteten, die in dem anderen nicht vorhanden waren. Es hätte mich nicht gewundert, wenn Palmieri, falls er vor dem Abheben der oberen Condensatorplatte den Platindraht von der unteren mit der Hand entfernt hätte, auch bei leerer Schale Anzeichen von Electricität, und zwar, wie aus der oben p. 411 in der Fussnote gemachten Mittheilung hervorgeht, von positiver Electricität wahrgenommen hätte. Allein die zuletzt in Bezug auf die mit Eis gefüllte Schale erwähnte Bemerkung Palmieri's, dass es „zum besseren Gelingen des Versuches gut sei, dass vor dem Abheben der oberen Condensatorplatte die Communication der unteren mit der Platinschale unterbrochen werde“, lässt ganz im Ungewissen, wie Palmieri in jedem einzelnen Falle verfahren ist. Denn da er zugibt, dass er bei seinen, die vorliegende Frage betreffenden Versuchen stets nur schwache Spannungszustände¹⁾ wahrnehmen können und ja eben deshalb die Benutzung eines Condensators für unerlässlich erklärt, so sollte man erwarten, dass es nicht nur gut, sondern geradezu nothwendig sei, die Verbindung der unteren Condensatorplatte mit dem Kühlgefässe aufzuheben, ehe die obere Platte abgehoben wird.²⁾

1) Palmieri, l. c. p. 196.

2) Im Original lautet die Stelle: „Per la migliore riuscita dell' esperienza, giova, che nell' elevare il piattello superiore del condensatore la

Eine der möglichen Ursachen, welche das Auftreten positiver Electricität bei diesem Versuche erklärt, habe ich bereits angedeutet, nämlich ein nicht vorsichtiges Entfernen des Platindrahtes von der unteren Condensatorplatte mit der Hand. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Eisstücke durch das Zerkleinern geladen waren, oder dass bei der Einfüllung derselben Electricität durch Reibung erzeugt wurde, und Palmieri hätte mindestens die Platinschale bis nach erfolgter Einfüllung der Eisstücke mit der Erde in Verbindung halten müssen. Dass er diese Vorsicht gebraucht habe, sagt er nicht.

Ich habe endlich nicht unterlassen, Palmieri's Versuch im Laufe des Sommers mehrmals zu wiederholen, nur mit dem Unterschiede, dass ich anstatt einer Platinschale, da mir eine solche nicht zur Verfügung stand, eine Kupferschale benutzte, welche vermittelt eines Kupferdrahtes mit der unteren Condensatorplatte communicirte, während die obere vermittelt der Gasleitung mit der Erde verbunden war. Die Kupferschale war auf Siegellackstangen befestigt, die auf einer fest auf den Tisch aufgeschraubten Holzplatte aufgeschmolzen waren. Unter Berücksichtigung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln, die sich aus Vorstehendem von selbst ergeben, habe ich auch nicht eine Spur von Electricität wahrnehmen können, obschon auf der mit Eisstücken gefüllten Schale eine ganz beträchtliche Condensation stattgefunden hatte.

Es wäre noch möglich, dass Palmieri das Glück hatte, ein empfindlicheres Electroskop zu benutzen, als mir zur Verfügung stand, und er ist auch der Meinung, dass die Vorzüglichkeit seines von ihm vervollkommeneten Electroskops zum glücklichen Gelingen seines Versuchs beigetragen habe.¹⁾

comunicazione dell' inferiore con la coppa di platino sia stata tolta, während es in der analogen, die leere Schale betreffenden Stelle heisst: Fatta la prova, nel modo che tutti sanno, la foglia d'oro dell' ellettroscopio rimase immobile; nach dem oben gesagten erscheint es mir jedoch bedauerlich, dass Palmieri seine Manipulation im letzteren Falle nicht genauer präcisirt hat.

1) Palmieri, l. c. p. 319.

Eine Mittheilung, welche eine Schätzung der Empfindlichkeit seines Instruments aus bekannten Vorgängen ermöglichte, macht Palmieri nicht. Allein, wenn ich auch gern glaube, dass sein Electroskop empfindlicher ist, als das von mir benutzte, so wird man doch, hoffe ich, aus dieser Darlegung die Ueberzeugung gewonnen haben, dass nicht der Güte des Instruments, sondern gewissen Fehlenquellen, die Palmieri nicht vermieden hat, seine Resultate zuzuschreiben sind.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass das mehrfach geäußerte Misstrauen Palmieri's gegen das Quadrantelectrometer als electroskopisches Instrument für den in Rede stehenden Zweck ganz unbegründet ist. Weit eher wäre ein Misstrauen gegen die Zuverlässigkeit des Electroskops für eine subtile Untersuchung wie die vorliegende gerechtfertigt. Abgesehen von anderen Umständen ist das Quadrantelectrometer offenbar schon deshalb zuverlässiger, weil der Beobachter sich nicht in seiner Nähe zu befinden braucht, während er am Electroskop fortwährend mancherlei Manipulationen vorzunehmen hat, welche bei der geringsten Unsicherheit zu Fehlerquellen werden können.

Nach Entwurf dieser Arbeit geht mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. Franco Magrini zu Florenz eine von demselben verfasste Abhandlung¹⁾ zu, welche ebenfalls eine Wiederholung des zuletzt erwähnten Versuches von Palmieri zum Gegenstande hat. Der Verfasser, der übrigens insofern im Irrthum ist, als er glaubt, Palmieri habe meine Versuche nicht gekannt, gelangt nicht nur, wie ich selbst, zu einem negativen Resultate, sondern lässt auch nicht zweifelhaft, dass Palmieri bei seinen Versuchen nicht alle Fehlerquellen ausgeschlossen hat.

Magrini bediente sich eines Thomson'schen Quadrantelectrometers in der von Mascart modificirten Form. Füllte er die isolirte Platinschale mittelst eines Porcellan- oder Glaslöffels mit Eis, welches mit einem eisernen Hammer auf einem Steine zerkleinert worden war, so wich die Electrometernadel von der Nulllage ab, blieb aber nach etwa

1) Magrini, Nuov. Cim. (3) 20. Jul. Aug. 1886.

einer Minute in Ruhe, wie lange auch Wasserdampf sich condensiren mochte. Verband er die Nadel nach ihrem ersten Ausschlage mit der Erde und isolirte sie dann wieder, so nahm sie nicht ihre Endlage, sondern ihre Anfangslage ein. Er schliesst hieraus mit Recht, dass das Eis durch das Zerkleinern geladen war, und führt zum Beweise an, dass, wenn er so verfuhr, wie ich bei den im Eingange dieser Abhandlung erwähnten Versuchen¹⁾, dass er die mit Eis gefüllte Platinschale kurze Zeit mit der Erde in Verbindung hielt und dann isolirte, die Electrometernadel in Ruhe blieb. Diese Versuche wurden oft und stets mit demselben Erfolge auch bei Anwendung von künstlich erzeugtem Wasserdampf wiederholt. Der Verfasser kommt daher zu dem Schlusse, dass die von Palmieri beobachtete positive Electricität wahrscheinlich Reibungselectricität war, und dass bei der Condensation von Wasserdampf keine Electricitätsentwicklung wahrnehmbar sei.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ., September 1886.

IV. *Erwiderung, betreffend die Pyroelectricität des Quarzes; von B. von Kolenko aus Ekaterinodar in Russland.*

Auf die von Hrn. Hankel in dieser Zeitschrift mitgetheilte Berichtigung der durch meine pyroelectricen Untersuchungen erhaltenen Resultate²⁾ bin ich erst jetzt im Stande, einiges zu erwidern.

Hr. Hankel sucht den Grund dafür, dass seine pyroelectricen Beobachtungen am Quarz mit den von den Herren Friedel, Curie und auch von mir erhaltenen Resultaten nicht übereinstimmen, durch die Verschiedenheit

1) Kalischer, Wied. Ann. **20.** p. 617, 1883.

2) Hankel, Wied. Ann. **26.** p. 150, 1885.

der „thermo“- und der „actino“-electrischen Erscheinungen zu erklären. Indessen widersprechen dieser Erklärung Hankel's alle Beobachtungen, welche ich bereits früher ange stellt hatte und neuerdings mit dem gleichen Resultate wiederholt habe.

Als ich bei der Untersuchung der Quarzkrystalle die Vertheilung der electricischen Pole immer entgegengesetzt der von Hankel angegebenen fand, suchte ich mit grosser Sorgfalt nach der Ursache unseres Widerspruchs, und zwar umsomehr, als die Herren Friedel, Curie und Röntgen zu den gleichen Resultaten gelangt waren, wie ich, und dadurch gleichsam meine Beobachtungen bestätigt worden waren. Dabei konnte mir das sorgfältigste Lesen der Hankel'schen Abhandlung: „Ueber die Wirkung des Ueberstreichens eines Bergkrystalls mit einer Alkoholflamme,“ keinerlei Klarheit bringen. Wenigstens habe ich, solange kein positiver Beweis für das Gegentheil erbracht ist, keinen Grund, zu glauben, dass Quarz zu dem Bestreichen mit der Spiritusflamme sich anders als alle übrigen Mineralien verhält.

Es wird nicht nöthig sein, den ganzen Satz: „Ueber die Wirkung des Ueberstreichens u. s. f.“, noch einmal zu citiren, ich erwähne blos den Schluss, zu welchem Hr. Hankel gekommen ist: „Die Oberfläche des Krystalls muss also nach dem Bestreichen mit der Alkoholflamme eine electricische Spannung zeigen, welche mit der beim Erwärmen auftretenden übereinstimmt“.

Den Beweis für diese Behauptung, die ich für irrig halten muss, sieht Hr. Hankel in folgendem Versuche: „Es wurde“, sagt er, „ein Krystall zwei Stunden hindurch auf der Temperatur von 140° C. erhalten, dann, ohne ihn zu berühren, zur Abkühlung hingestellt und nach Verlauf von sechs Minuten mit dem Pulver bestäubt. Die jetzt auf der Oberfläche erscheinenden Zeichnungen stimmen mit der von mir mittelst des Electrometers gefundenen Vertheilung überein, waren also der nach einem Erwärmen bis 40° C. und Ueberstreichens mit der Alkoholflamme sichtbaren gerade entgegengesetzt.“

Dieser Versuch — der einzige, welchen Hr. Hankel

erwähnt, — bietet entweder eine ganz besondere Ausnahme dar, oder es muss in der Beobachtung selbst ein Fehler gemacht worden sein. Denn schon im Jahre 1883 habe ich gefunden, dass die Lage der electricischen Pole am Quarz bei der Untersuchung mittelst der Kundt'schen Methode, entgegen der Behauptung Hankel's, vollkommen dieselbe bleibt, einerlei, ob man den Krystall durch eine Alkoholflamme zieht oder nicht. Ein bedeutender Unterschied äussert sich nur in der Schärfe des Bildes.

Um genauere Angaben den von Hankel mitgetheilten Versuchen gegenüberstellen zu können, wurden von mir vor kurzer Zeit in dem Laboratorium des Strassburger mineralogischen Instituts einige pyroelectricische Versuche wiederholt, und zwar wurden zu dieser folgende Krystalle benutzt: 1) und 2) Zwei Krystalle von der Handeck; der eine ist ein dunkler Rauchquarz, Nr. 301, 22 mm breit, 42 mm lang; an den drei abwechselnden Prismenkanten treten rechte Trapezflächen hervor. Der zweite ist ein Rauchquarz (Nr. 363) von fast gleicher Grösse, ein linker Zwillings. Diese beiden wurden anfangs auf 112° C. erwärmt, dann wurde die Temperatur bis zu 83° C. erniedrigt und $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ Stunden hindurch constant erhalten; zuletzt löschte ich die Brenner aus und bestäubte die Krystalle bei der bis auf 47 — 53° C. gesunkenen Temperatur des Luftbades. Ein Bestreichen mit der Alkoholflamme fand nicht statt.

3) Ein Rauchquarz vom St. Gotthardt (Nr. 217), 29 mm lang, 11 mm breit.

4) Ein dunkler Rauchquarz vom Tiefengletscher (Nr. 208), 27 mm lang, 12 mm breit.

5) Ein Krystall aus Wattingen (Nr. 188), 30 mm lang, 13 mm breit.

6) Ein Zwillingskrystall von Tavetsch (Nr. 332), fast farblos, 24 mm lang, 14 mm breit.

Die letzten vier Krystalle (3—6) wurden bei mehrfach wiederholten Versuchen 1 Stunde, 1,5 Stunden, 2 Stunden, 2,5 Stunden lang erwärmt. Das Maximum der Temperatur

stieg auf 142° C., und die Versuchstemperaturen waren 136, 133, 127, 110, 90, 80° .

Auch noch drei der von G. vom Rath beschriebenen Quarzkrystalle aus Alexander Co. untersuchte ich auf dieselbe Weise.

Bei allen diesen Versuchen blieb die Vertheilung der electricen Pole bis in das kleinste Detail dieselbe, wie die früher von mir angegebene, d. h. die Vertheilung der electricen Pole am Quarz beim Abkühlen der Krystalle ist immer die gleiche, einerlei, ob man die Krystalle mit der Spiritusflamme bestreicht oder nicht. Hiernach kann ich also nicht meine, sondern nur die Angaben Hankel's für irrig halten.

Was ferner die von mir angegebenen Regeln zur Bestimmung der optischen Drehung der Quarze anlangt, so ist, entgegen der Ausführung des Herrn Hankel, zwischen den von mir und den von Hankel aufgestellten Regeln, — ganz abgesehen davon, dass die Polaritäten die entgegengesetzten Vorzeichen besitzen — doch ein sehr wesentlicher Unterschied vorhanden. Denn der Sinn der Drehung lässt sich, wie ich gezeigt habe, mittelst der electricen Untersuchung einer Prismenkante nur in dem Falle bestimmen, wenn vorher der Charakter des anliegenden Rhomboëders bestimmt war. Es genügt aber nicht, wie Hr. Hankel behauptet, für die Bestimmung der optischen Drehung des Quarzes die Richtung der schiefen electricen Zonen, weil diese meines Erachtens gar nicht existiren.

Mineral. Inst. der Univ. Strassburg i. E., August 1886.

V. *Bemerkungen zu der Abhandlung
des Hrn. Hoppe: „Zur Theorie der unipolaren
Induction“; von E. Edlund.*

(Hierzu Taf. III Fig. 9–11.)

In der obigen Abhandlung¹⁾ beschreibt Hr. Hoppe einige von ihm gemachte Versuche und zieht aus diesen die Schlussfolgerung, dass die von mir ausgesprochene Ansicht über die Natur der unipolaren Induction falsch sei und gegen die Resultate seiner Versuche streite. Ich werde im Folgenden die von Hrn. Hoppe gewonnenen Ergebnisse einer möglichst kurzen Kritik unterwerfen und dabei nachweisen, dass meine Theorie der unipolaren Induction von den Einwendungen des Hrn. Hoppe keineswegs getroffen, sondern im Gegentheil noch mehr bestätigt wird.

Das aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitete und von der Erfahrung bestätigte Gesetz der unipolaren Induction lautet folgendermassen: Wenn sich ein Bahnelement Δs in einem Magnetfelde bewegt, so ist die Induction proportional der Intensität des Feldes in dem Punkte, wo das Bahnelement sich befindet, multiplicirt mit dem Sinus des Winkels α zwischen dem Elemente und der Kraftlinie, sowie mit dem Cosinus desjenigen Winkels φ , den die Bewegungsrichtung mit der Normale der durch die Kraftlinie und das Element gelegten Ebene bildet. Bewegt sich das Bahnelement mit der Geschwindigkeit v in der Entfernung r von einem Magnetpole von der Intensität M , so erhält man, wenn k eine Constante bedeutet, für die Induction den Ausdruck:

$$\frac{kM}{r^2} \cdot v \sin \alpha \cos \varphi \cdot \Delta s$$

oder, wenn man das absolute Maasssystem anwendet und M/r^2 mit μ bezeichnet:

$$(1_a) \quad \mu v \sin \alpha \cos \varphi \cdot \Delta s.$$

Dieses Gesetz gibt über die Art der Entstehung der Induction keinen Aufschluss und stellt dieselbe mit keiner

1) Hoppe, Wied. Ann. 28. p. 478. 1886.

anderen electricischen Erscheinung in Verbindung; es lehrt uns nur, die Grösse der Induction zu berechnen. Jede Theorie, die mit diesem Gesetze nicht übereinstimmt, ist falsch.

Ich habe mir den Verlauf der Induction folgendermassen vorgestellt: Wenn der electricische Strom wirklich in dem Transporte eines im Leiter befindlichen electricischen Fluidums (oder zweier solcher, wie einige annehmen) besteht, so muss, wenn das Bahnelement in Bewegung kommt, dieses Fluidum (oder diese Fluida) in der Bewegungsrichtung convectiv mitgeschleppt werden und in dieser Weise einen Strom bilden, auf welchen der Magnetpol nach dem bekannten Gesetze für den Einfluss eines Magnetpoles auf ein Stromelement einwirkt. Wie ich in früheren Arbeiten bewiesen habe, ist es in Betreff der Induction gleichgültig, ob man ein einziges Fluidum annimmt oder zwei solche, die sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Bezeichnet β den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung des Bahnelementes mit der Kraftlinie einschliesst, und ψ den Winkel, welchen das Bahnelement mit der Normale der durch die Bewegungsrichtung und die Kraftlinie gelegten Ebene bildet, so ergibt sich nach dem Gesetze für die Einwirkung eines Magnetpoles auf ein Stromelement die Inductionsformel:

$$(2_a) \quad \mu v \sin \beta \cos \psi \cdot \Delta s.$$

Ich werde jetzt mathematisch beweisen, dass die Formeln (1_a) und (2_a) identisch sind.

Es sei (Fig. 9) aC das Bahnelement, in welchem die Induction vorgeht, bC seine Bewegungsrichtung und CP die Kraftlinie oder, was dasselbe ist, die Verbindungslinie zwischen dem Pole und dem Bahnelement; ferner seien die Linien AC und BC senkrecht auf CP , erstere in der durch aC und CP gelegten, letztere in der durch bC und CP gelegten Ebene; schliesslich sei FC eine Normale der Ebene bCP , und GC eine Normale der Ebene aCP . Hieraus folgt, dass die Linien GC , BC , AC und FC in derselben Ebene liegen, da sie alle auf CP senkrecht sind. Weil $\sphericalangle FCB$ und $\sphericalangle GCA$ beide rechte sind, so folgt, wenn $\sphericalangle ACB$ beiderseits subtrahirt wird, $\sphericalangle FCA = \sphericalangle BCG$.

Nach der gewöhnlichen Inductionsformel soll das Bahnelement $aC = \Delta s$ mit $\sin(aCP)$ multiplicirt werden oder, da $\sphericalangle ACP$ ein rechter ist, mit $\cos(ACA)$. Dieser Ausdruck soll noch mit dem Cosinus desjenigen Winkels multiplicirt werden, welchen die Bewegungsrichtung mit der Normale der Ebene aCP bildet, d. h. mit $\cos(bCG)$. Da aber die Ebene GCB auf der Ebene bCB senkrecht steht, so ist der räumliche Winkel bei B ein rechter. Aus dem sphärischen Dreieck BGb folgt dann:

$$\cos(bCG) = \cos(GCB) \cdot \cos(bCB).$$

Nach dem gewöhnlichen, aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten Inductionsgesetze erhält man also folgenden Ausdruck der Induction:

$$(1) \quad \mu v \cdot \cos(ACA) \cdot \cos(GCB) \cdot \cos(bCB) \cdot \Delta s.$$

Wir wollen jetzt den Ausdruck der Induction nach der von mir gegebenen Betrachtungsweise aufsuchen.

Wie früher ist aC das Bahnelement Δs , und bC seine Bewegungsrichtung oder der durch die Bewegung verursachte Convectionsstrom. Dieser soll zuerst mit $\sin(bCP)$ oder, was dasselbe ist, mit $\cos(bCB)$ multiplicirt werden. Der Magnetpol strebt, diesen Strom in der Richtung der Normale der durch CP und bC gelegten Ebene, d. h. in der Richtung FC zu führen. Um die Componente in der Richtung des Bahnelementes aC zu erhalten, muss man also mit $\cos(aCF)$ multipliciren. Der Ausdruck der Induction wird folglich:

$$(a) \quad \mu v \cdot \cos(aCF) \cdot \cos(bCB) \cdot \Delta s.$$

In dem sphärischen Dreieck aAF ist aber der räumliche Winkel bei A ein rechter. Man hat daher:

$$\cos(aCF) = \cos(ACA) \cdot \cos(FCA).$$

Wenn man jetzt für $\cos(aCF)$ seinen Werth in die Formel (a) einsetzt, so ergibt sich:

$$\mu v \cdot \cos(ACA) \cdot \cos(FCA) \cdot \cos(bCB) \cdot \Delta s.$$

Da aber $\cos(FCA) = \cos(BCG)$, so erhält man schliesslich die Formel:

$$(2) \quad \mu v \cdot \cos(aCA) \cdot \cos(GCB) \cdot \cos(bCB) \cdot \Delta s,$$

welche mit der Formel (1) identisch ist.

Die von mir aufgestellte Formel zur Berechnung der Induction in einem Bahnelement, dass sich in einem Magnetfelde bewegt, muss also zu einem richtigen Resultate führen.

Ich habe auch behauptet, dass die Induction eines Magnetes in einem Bahnelement, das sich in einiger Entfernung von dem Magnet befindet, nicht dadurch verändert werde, dass dieser in Rotation um seine Axe versetzt wird. Von den Gründen, die für diese Behauptung angeführt werden können, will ich der Kürze halber¹⁾ nur die folgenden hier aufnehmen.

Ausser von der Intensität des Magnetfeldes und der Geschwindigkeit des Bahnelementes hängt die Induction von der gegenseitigen Lage der Kraftlinie, des Bahnelementes und der Bewegungsrichtung ab. Wir denken uns jetzt einen vertical stehenden Magnet und in der Nähe desselben eine Magnetnadel, die sich in eine beliebige Lage einstellen kann. Die Magnetnadel stellt sich dann in die Richtung der Kraftlinie. Wenn nun der Magnet in Rotation um seine Axe versetzt wird, so lehrt die Erfahrung, dass die Magnetnadel ihre Lage dadurch nicht ändert. Die Lage der Kraftlinie ist also von der Rotation unabhängig. Auf dieselbe Weise findet man, dass die Intensität der Wirkung des Magnetes durch die Rotation nicht verändert wird. Daraus folgt, dass die Rotation des Magnetes um seine Axe keinen Einfluss auf die Induction haben kann.

Durch die Beobachtungen von Forssman²⁾, Zöllner³⁾ und anderen ist bekannt, dass ein vertical stehendes Solenoid inducirend auf einen umschliessenden, rotirenden Mantel wirkt, genau wie es ein Magnet in ähnlichem Falle thun würde.

1) Ausführlicheres hierüber findet man in „Bihang till Vet. Ak.s Handlingar“ 10. No. 17. 1885.

2) Forssman, Öfversigt af K. Vet. Akademiens Förhandlingar för 1877. No. 4. p. 15.

3) Zöllner, Pogg. Ann. 160. p. 604. 1877.

Nun aber scheint es unmöglich zu sein, irgend einen denkbaren Grund zu finden, weshalb das Solenoid seine Induction dadurch verändern sollte, dass es in Rotation um seine Axe versetzt wird. Dasselbe muss auch von dem Magnet gelten.

Auf obige Formel (2_a) oder (2) und auf das soeben Angeführte in Betreff der Rotation des Magnetes um seine Axe stützt sich meine Theorie der unipolaren Induction. Es kann hier noch hinzugefügt werden, dass ich diese Theorie an allen mir bekannten Inductionsfällen geprüft und sie stets in vollständiger Uebereinstimmung mit der Wirklichkeit gefunden habe.

Indessen glaubt nun Hr. Hoppe gefunden zu haben, dass die Resultate seiner Versuche mit der von mir aufgestellten Theorie in offenem Widerspruche stehen. Infolge des oben Angeführten glaube ich jedoch mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass irgend ein Fehler in den Schlüssen des Hrn. Hoppe vorkommen muss. Ich will denselben im Folgenden nachweisen.

Ein Magnet *sn* (Fig. 10) mit nach oben gekehrtem Südpol rotirt, von oben gesehen, in entgegengesetztem Sinne, wie die Uhrzeiger, um den stillstehenden Leiter *ab*, der mit dem Magnet durch einen nichtleitenden Stab *ac* verbunden ist. Man verändert nun nichts in der relativen Bewegung des Magnetes und des Leiters, wenn man dem Magnet in der seiner Bewegung entgegengesetzten Richtung eine so grosse Geschwindigkeit gibt, dass er in Ruhe kommt, und gleichzeitig dem Leiter eine ebenso grosse Geschwindigkeit in derselben Richtung ertheilt. Dieser wird sich alsdann den Uhrzeigern entgegen um den stillstehenden Magnet drehen; und die Induction im Leiter bleibt dieselbe wie vorhin, weil die relative Bewegung keinerlei Veränderung erlitten hat. Nach meiner Theorie wird nun die Electricität in *ab* von *a* nach *b*, von unten nach oben geführt. Wenn zwei oder mehrere Magnete auf dieselbe Weise mit dem Leiter *ab* verbunden sind, so wird die Wirkung der Induction verstärkt, weil diese von sämmtlichen Magneten in derselben Richtung erfolgt. Wenn also die Anzahl der Magnete so gross ist, dass sie eine in derselben Richtung rotirende Röhre um

den Leiter bilden, so entsteht dadurch eine Induction, welche die Electricität von dem unteren Ende des Leiters nach dem oberen zu führen strebt. Es bildet sich im Inneren der magnetischen Röhre ein eigenthümliches Magnetfeld, wo die Kraftlinien in allen Richtungen gegen die Peripherie hinausgehen. Befindet sich der Leiter wie dies bei den Versuchen des Hrn. Hoppe der Fall war, in einer solchen Röhre, und sind die Enden a und b des Leiters ausserhalb der Röhre durch einen Leitungsdraht miteinander verbunden, so wird bei der angegebenen Drehungsrichtung ein Strom von dem oberen Ende b durch den äusseren Leitungsdraht nach a gehen. Ein ähnlicher Inductionsfall ist in meiner von Hrn. Hoppe citirten Arbeit p. 15 angeführt.

Infolge irgend einer zufälligen Verwechselung hat aber Hr. Hoppe angenommen, dass nach meiner Theorie keine Induction im Leiter ab entstehen würde, genau wie es der Fall gewesen wäre, wenn der ruhende Leiter sich in einiger Entfernung ausserhalb der rotirenden Magnetöhre befunden hätte.

Wir verweisen jetzt auf die dem Aufsatze des Hrn. Hoppe entlehnte Figur (Fig. 11). Mit Benutzung der von Hrn. Hoppe angegebenen Maasse des Durchmessers der Scheibe i und ihrer senkrechten Höhe über dem Südpol s der Magnetöhre, sowie auch der Länge und des Durchmessers dieser Röhre, kann man nach meiner Theorie berechnen, dass, wenn das System, von oben gesehen, in entgegengesetztem Sinne wie die Uhrzeiger rotirt, in der Scheibe i eine electromotorische Kraft D entsteht, welche einen von der Peripherie zum Mittelpunkte der Scheibe gehenden Strom hervorzurufen strebt. (Wenn die Scheibe i in der durch den Südpol gehenden Horizontalebene gelegen hätte, so würde die electromotorische Kraft nach der entgegengesetzten Richtung gewirkt haben.) Wie Hr. Hoppe selbst bemerkt hat, bekommt man nach derselben Theorie in dem Leiter, welcher den Punkt f mit dem Mittelpunkte verbindet, eine electromotorische Kraft B , die vom Mittelpunkte nach f hin wirkt. Wenn zwischen f und der Peripherie der Scheibe i ein Leiter k eingeschaltet ist, welcher

an der Drehung theilnimmt, so entsteht in diesem, ebenso wie in g , eine electromotorische Kraft C , die von unten nach oben wirkt, wenn die Drehung in der genannten Richtung stattfindet. Die electromotorische Kraft A , welche dem Obigen zufolge in g gebildet wird, ist grösser als B und D zusammen, was aus dem auf p. 18 meiner von Hrn. Hoppe citirten Arbeit Mitgetheilten ohne Schwierigkeiten zu folgern ist. Wenn der Leiter k zwischen f und dem Rande der Scheibe i eingeschaltet ist, so wird in der geschlossenen Leitung die Summe aller Kräfte = $A - B - C - D$.

Nimmt man k fort, und verbindet man das obere Ende von g mit f durch einen ruhenden Leitungsdraht, so erhält man durch die electromotorische Kraft $A - B$ einen Strom, der von dem oberen Ende von g durch den Leitungsdraht nach f geht, wie Hr. Hoppe dies auch in seinem ersten Versuche gefunden hat. (Hr. Hoppe meint, meine Theorie fordere, dass der entstandene Strom nach der entgegengesetzten Richtung gehen müsse.) Verbindet man dagegen f mit dem Rande der Scheibe i , so ist die electromotorische Kraft $A - B - D$ kleiner, als in dem vorigen Falle; die Stromstärke wird infolgedessen geringer, die Richtung des Stromes aber dieselbe wie vorhin, was ebenfalls durch die Beobachtungen des Hrn. Hoppe in seinem vierten Experiment bestätigt wird. (Hr. Hoppe meint, dass nach meiner Theorie der Strom stärker, als im vorigen Falle und von entgegengesetzter Richtung werden müsse) Da die Stromstärke in diesem Falle geringer wird, glaubt Hr. Hoppe als Erklärungsgrund annehmen zu sollen, dass die Kraftlinien sich mit dem Magnet drehen, was doch, wie oben gezeigt wurde, gegen die Erfahrung streitet. Dass die Verbindung zwischen dem Magnet und der Leitung, wie sie in dem zweiten Versuche des Hrn. Hoppe ausgeführt worden ist, meiner Theorie zufolge (wie Hr. Hoppe meint) die Stromstärke vergrössern und daher dem Versuche widersprechen würde, ist unmöglich einzusehen; im Gegentheil fordert die Theorie, dass diese Verbindung keinerlei Einfluss auf die Stromstärke habe, und stimmt daher mit der Erfahrung überein.

In dem dritten Versuche, bei welchem die Säule k zwi-

schen f und dem Rande der Scheibe i eingeschaltet war, verband Hr. Hoppe, durch einen äusseren Leitungsdraht g mit der Peripherie der Scheibe i , und danach dieselbe Peripherie mit f , erhielt aber weder in dem einen noch in dem anderen Falle einen Strom in der äusseren Leitung. Wenn dagegen f mit g verbunden wurde, so ging ein Strom in der äusseren Leitung von g nach f . Ohne mich auf lange Berechnungen einzulassen, was die Behauptung des Hrn. Hoppe nicht erfordern dürfte, will ich nur auf Folgendes aufmerksam machen. Die electromotorische Kraft A ist, wie schon früher genannt worden, grösser als $B + D$; sie ist aber offenbar kleiner als $B + C + D$. Dies folgt sowohl aus einem analogen Versuche, der in meiner von Hrn. Hoppe citirten Arbeit vorkommt, als auch aus dem vierten Experiment des Hrn. Hoppe, welches darthut, dass die electromotorische Kraftsumme $A - (B + D)$ nur einen unbedeutenden Ausschlag gibt. Wenn man nun, mit Kenntniss hiervon, nach dem Kirchhoff'schen Gesetze der Stromverzweigung die Stromstärke in der äusseren Leitung berechnet, so findet man, dass sie in den beiden ersteren Fällen höchst unbedeutend wird, in dem dritten Falle dagegen recht gross, und dass der Strom im letztgenannten Falle in der von der Beobachtung angegebenen Richtung gehen muss. Der dritte Versuch des Hrn. Hoppe stimmt also auch mit meiner Theorie überein.

Aus all diesem geht also hervor, dass meine Theorie, statt durch die Experimente des Hrn. Hoppe widerlegt zu werden, im Gegentheil durch dieselben bestätigt wird. Manches könnte noch hinzuzufügen sein, sowohl in Betreff der theoretischen Betrachtungen des Hrn. Hoppe, als in Betreff seiner Ansichten über die Erklärung der atmosphärischen Electricität; das oben Angeführte wird aber wohl hinreichend sein, um meine Ansichten in Betreff der von Hrn. Hoppe unternommenen Kritik meiner Untersuchung darzulegen.

**VI. Ueber die Darstellung des Zusammenhanges
zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande
der Materie durch die Isopyknen;
von Sigmund von Wroblewski.**

(Aus dem 94. Bde. der Sitzungsber. der Wiener Acad., Sitzung v. 1. Juli 1886,
vom Hrn. Verf. mitgetheilt).

(Hierzu Taf. III Fig. 12.)

Seit der Veröffentlichung der Untersuchungen von Andrews¹⁾ und von Amagat²⁾ ist der Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie wiederholtlich zum Gegenstande eingehender Betrachtungen gemacht worden. Alle diese Betrachtungen gründen sich auf die Untersuchungen der Eigenschaften der Isotherme, einer Curve, welche bei der bestimmten Temperatur den Zusammenhang zwischen dem Druck und Volumen einer bestimmten Gasmenge wiedergibt. Man pflegt den Verlauf der Isotherme durch ein Diagramm zu versinnlichen, in welchem die bei einer bestimmten Temperatur beobachteten Drucke durch Ordinaten und die zugehörigen Volumina durch Abscissen dargestellt werden. Ein solches Diagramm, mehrere Isothermen enthaltend, gestattet den Ueberblick über den Zusammenhang zwischen den beiden Zuständen der Materie.

In diese Betrachtungsweise hat neulich Jamin³⁾ eine Abänderung hineingebracht, indem er für die Construction der Isotherme statt des Volumens dessen reciproken Werth, die Dichtigkeit, benutzte. Der Verlauf der Curve wird dann für die Dichtigkeit durch Ordinaten und für den Druck durch Abscissen festgestellt.

Obleich diese beiden Betrachtungsweisen mit grossem Geschick in ihren Consequenzen verfolgt worden sind, so glaube ich doch, dass die nachfolgende Darstellung des Zu-

1) Andrews, Phil. Trans. 1869 and 1876.

2) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) 19. p. 345. 1880 u. 22. p. 353. 1881.

3) Jamin, Compt. rend. 97. p. 10. 1883; auch in Exner's Rep. 19. p. 728. 1883.

sammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie, welche auf einer neuen Grundlage beruht, viel allgemeiner ist. Sie gestattet nicht nur, den ganzen Zusammenhang von einem neuen Gesichtspunkte zusammenzufassen, sondern sie führt auch zu einigen neuen Consequenzen, welche in den bereits erwähnten Betrachtungsweisen nicht enthalten oder wenigstens bis jetzt nicht ausgesprochen waren. Die hier mitzutheilende Darstellungsweise beruht auf einer neuen Art von Curven, die sowohl auf Flüssigkeiten, wie auch auf Gase angewendet werden können, und deren Verlauf den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Drucke bei gegebener Dichtigkeit des Körpers angibt. Nehmen wir nämlich an, wir hätten eine gewisse Menge Gas oder Flüssigkeit von einer bestimmten Dichtigkeit, welche durch die Temperatur des Körpers und den Druck, dem der Körper unterworfen wird, bedingt ist. Ändert sich die Temperatur des Körpers, so muss auch der Druck geändert werden, damit die Dichtigkeit unverändert bleibt. Die Curve, welche diesen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Druck angibt, will ich die *Isopykne*¹⁾ oder die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen.

Aus der Definition der *Isopykne* folgt, dass, wenn man für einen homogenen isotropen Körper ein System von *Isopyknen* zeichnet, diese Curven nirgends sich schneiden dürfen.

Der Verlauf von *Isopyknen* für einen gegebenen Körper kann nur durch Versuche ermittelt werden. Der Körper, auf welchen das meiste bis jetzt angesammelte Beobachtungsmaterial sich bezieht, ist zweifellos die Kohlensäure, und deshalb werde ich meine Betrachtungen auf diesen Körper beschränken. Das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur ist mit grösster Sorgfalt durch Regnault, Andrews und Amagat studirt und durch van der Waals²⁾, Clausius³⁾ und Sarrau⁴⁾ mathematisch

1) Von *ισο πυκνός*.

2) v. d. Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von Roth. Leipzig 1881.

3) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

4) Sarrau, Compt. rend. 101. p. 941, 994 u. 1145. 1885.

bearbeitet worden. Dessen ungeachtet reichen die bis jetzt aufgestellten Gleichungen der Isotherme für die Kohlensäure bei weitem nicht aus, um den Verlauf der Isopyknen bei diesem Körper in allen ihren Theilen festzustellen. Ja, bei etwas ausgedehnterem Gebrauche führen sie sogar zu ganz unmöglichen und mit der Definition der Isopykne in Widerspruch stehenden Resultaten.

Man muss die durch Clausius¹⁾ aufgestellte Zustandsgleichung für die Kohlensäure, und zwar in der Form, welche ihr neulich Sarrau²⁾ gegeben hat, als eine sich am nächsten an das vorhandene Beobachtungsmaterial anschliessende Formel betrachten. Bedeutet T die absolute Temperatur, p den Druck in Atmosphären und v das Volumen (wobei als Einheit dasjenige Volumen gilt, welches die zum Versuch genommene Kohlensäure unter dem Druck von einer Atmosphäre und bei 0° C. einnimmt), so ist nach Sarrau:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K \varepsilon^{-T}}{(v + \beta)^2}.$$

Für die in dieser Gleichung vorkommenden Constanten hat Sarrau zuletzt folgende Werthe gegeben:

$$R = \frac{1}{273}, \quad K = 0,016\,551, \quad \varepsilon = 1,00285, \quad \alpha = 0,001\,150, \\ \beta = 0,000\,703.$$

Zur Berechnung einer Isopykne für bestimmte, auf Wasser von 4° C. bezogene Dichtigkeit d kann diese Gleichung, die ich weiter kurzweg „Clausius-Sarrau'sche Gleichung“ nennen werde, folgenderweise benutzt werden. Ist m die Masse der zu dem Versuche genommenen Kohlensäure und s ihr auf das Wasser von 4° C. bezogenes specifisches Gewicht, so ist:

$$m = vs,$$

und der obigen Bemerkung in Bezug auf Volumeneinheit gemäss ist bei $v = 1m = 0,001\,977$. Man hat also nur das aus der Gleichung:

1) Ueber die Beziehung dieser Gleichung zu den früher aufgestellten Formeln von Rankine, Hirn, Recknagel und v. d. Waals sehe man Clausius, l. c. p. 347.

2) Sarrau, l. c. p. 1145.

$$\frac{0,001\,977}{d} = v$$

sich ergebende Volumen v in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung zu setzen und für verschiedene Werthe von T entsprechende p zu berechnen. Die aus den zusammengehörigen Werthen von T und p sich ergebende Curve ist die Isopykne für die Dichtigkeit d oder ganz kurz die „Isopykne d “. Inwieweit die auf diese Weise berechnete Isopykne dem wirklichen Verlauf dieser Curve entspricht, davon wird gleich die Rede sein.

Auf dem dieser Abhandlung beigegebenen Diagramm (Taf. III, Fig. 12) sind die Temperaturen in Graden der absoluten Temperatur durch Abscissen und die Drucke in Atmosphären durch Ordinaten dargestellt worden. Die mit AB bezeichnete Curve ist die Verflüssigungscurve oder die Spannkraftcurve des gesättigten Dampfes der flüssigen Kohlensäure. Für den Theil der Curve zwischen -25 und $+30^{\circ}$ C. sind die Zahlen von Regnault¹⁾ und für die niedrigeren Temperaturen als -25° diejenigen von Raoul Pictet²⁾ benutzt worden. Die mit CD bezeichnete Curve ist aus den von Amagat für die Kohlensäure gefundenen kleinsten Werthen des Productes aus Druck und Volumen construiert worden. Wird ein Gas bei einer höheren als der kritischen Temperatur comprimirt, so nimmt bekanntlich das Product vp anfänglich ab, erreicht ein Minimum und wächst dann von neuem. Der Druck, unter welchem dieses Product zu einem Minimum wird, hängt von der Temperatur ab und wächst mit derselben.³⁾ Beide Curven sind verschiedene Zweige einer und derselben Curve, da die Verflüssigungscurve ebenfalls nichts weiter als die Curve der kleinsten Werthe des Productes vp ist. Hat man nämlich eine bestimmte Menge Kohlensäure zum Theil

1) Entnommen aus: Fortschritte der Physik. 18. p. 352. 1862.

2) R. Pictet, Ann. de chim. et de phys. (5) 13. p. 213. 1878.

3) Nach den Messungen von Amagat (Ann. de chim. et de phys.

(5) 22. p. 374. 1881) liegt dieses Minimum für Kohlensäure:

bei 35,1° C.	bei 92,1 Atm.	bei 70,0° C.	bei 171,0 Atm.
„ 40,2 „	„ 105,2 „	„ 80,0 „	„ 184,2 „
„ 50,0 „	„ 128,9 „	„ 90,2 „	„ 197,3 „
„ 60,0 „	„ 151,3 „	„ 100,0 „	„ 210,5 „

als Flüssigkeit und zum Theil als gesättigten Dampf, und befindet sich alles zusammen unter dem Druck p , so wird bei constant bleibendem Druck das Product vp zu einem Minimum, wenn der ganze Dampf verflüssigt worden ist.

Die Verflüssigungcurve ist convex in Bezug auf die Temperaturaxe, die aus den Versuchen von Amagat abgeleitete Curve ist dagegen concav. Die Verbindung zwischen diesen beiden Curven fehlt, da die Bestimmungen von Amagat erst bei 35°C . beginnen, und da die Zuverlässigkeit der Messungen von Regnault oberhalb 30°C . angezweifelt werden muss. Der Verlauf der beiden Zweige lässt aber schliessen, dass der Inflectionspunkt der Curve, die man wegen der Rolle, welche ihr zukommt, die Hauptcurve des Diagramms nennen kann, gerade auf diesem fehlenden Stücke sich befindet.

Alle übrigen Linien auf dem Diagramm (mit Ausnahme der Linien EF , GH und IK , deren Bedeutung unten auseinander gesetzt werden soll) sind die Isopyknen für die Dichtigkeit von 0,025 bis 1,2, wobei, um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, die Dichtigkeit so gewählt worden ist, dass sie von der Isopykne 0,05 an bis zur Isopykne 1,2 immer um 0,05 wächst.

Alle Isopyknen sind sowohl von der Region der höchsten, wie von der Region der niedrigsten Drucke an bis in die Nähe der Verflüssigungcurve mit Hülfe der Clausius-Sarrau'schen Gleichung berechnet worden. Die durch die Gleichung angegebene Lage von Isopyknen stimmt bei den höheren Drucken mit der Erfahrung überein. Sie gibt die durch Cailletet und Hautefeuille¹⁾ angegebenen Dichtigkeitswerthe der Kohlensäure bei 0 und -23°C . für Drucke von 100, 200 und 300 Atmosphären wieder. Die Gleichung wird aber unbrauchbar in der Nähe der Verflüssigungcurve, indem sie die Isopyknen durch diese Curve gehen und sich schneiden lässt, was mit der Definition der Isopykne unvereinbar ist. Man würde die Lage der von der Region der höchsten Drucke kommenden Isopyknen auf der Verflüssigungcurve feststellen können, hätte man richtige

1) Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. 92. p. 901. 1881.

Werthe für die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes. Es liegen darüber zwar sehr sorgfältige Bestimmungen von Andreeff¹⁾ vor, sie können aber, wie dies Sarrau mit Recht hervorgehoben hat²⁾, besonders bei den Temperaturen, welche sich der kritischen Temperatur nähern, unmöglich richtig sein. Andreeff hat nämlich die flüssige Kohlensäure in den bekannten Natterer'schen Glasröhren gemessen und berechnete das oberhalb der Flüssigkeit befindliche, nicht verflüssigte Gas unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes. Vergleicht man die aus der Gleichung der Isotherme durch Sarrau berechneten Werthe mit den von Andreeff angegebenen, so sind die Andreeff'schen Werthe beträchtlich grösser und der Unterschied wächst mit der Temperatur. So ist bei -10° C. die Dichtigkeit der Kohlensäure nach Andreeff 0,9952, nach Sarrau 0,95; bei 10° C. dagegen nach dem ersteren 0,8948, nach dem zweiten 0,785.

Ogleich die Kritik von Sarrau im ganzen wohlbegründet ist, so wäre es doch Unrecht, den ganzen Unterschied zwischen den Sarrau'schen und Andreeff'schen Werthen auf die Ungenauigkeit der Berechnungen von Andreeff zu schieben. Ich habe mich im verflossenen Jahre bei einer Untersuchung, die demnächst publicirt werden soll, der flüssigen Kohlensäure und der von Andreeff für 0° angegebenen Dichtigkeit zur Volumenbestimmung der Gefässe bedient, die ich erst nach Abschluss der Beobachtungsreihen zerschneiden konnte, um sie mit dem Quecksilber auszuwägen. Die durch Wägung bestimmten Volumina waren nur wenig verschieden von den mit Hülfe der Kohlensäure erhaltenen Werthen, woraus ich mir den Schluss erlaube, dass die von Sarrau berechneten Werthe viel zu gering sind.

Dieses Ergebniss hat für die Darstellung von Isopyknen folgende Deutung: Die Schnittpunkte der aus der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen müssen auf der

1) Andreeff, Lieb. Ann. 110. p. 1. 1859.

2) Sarrau, l. c. p. 1148.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIX.

Verflüssigungcurve etwas mehr nach rechts liegen, als dies aus der Clausius-Sarrau'schen Gleichung folgt. Mit anderen Worten müssen diese Isopyknen, ehe sie in die Nähe der Verflüssigungcurve gelangen, leicht 'concau in Bezug auf die Temperaturaxe sein und durch ihre Concauität an die Curve der kleinsten Producte von vp erinnern.¹⁾

Keine Isopykne darf aber die Verflüssigungcurve schneiden. Es müssen deshalb sämmtliche von der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen in der Nähe der Verflüssigungcurve einen Wendepunkt haben, von jetzt an in Bezug auf die Temperaturaxe convex sein und in ihrem weiteren Verlauf sich dicht an die Verflüssigungcurve anschliessen. Von diesem Verhalten der Isopyknen sagt die Clausius-Sarrau'sche Gleichung gar nichts.

Ebenso lässt sie uns im Stich, wenn wir, die von der Region der niedrigsten Drucke kommenden Isopyknen verfolgend, in die Nähe der Verflüssigungcurve gelangen. Die Gleichung lässt die Isopyknen diese Curve schneiden, führt also wieder zu einem unmöglichen Resultate. Wir müssen deshalb auch hier annehmen, dass die aus der Region der

1) Nachschrift. Nachdem das Manuscript zum Druck bereits fertig war, erschien in Compt. rend. vom 31. Mai 1886 (102. p. 1202) eine Abhandlung von Cailletet und Mathias, die zum Theil zu ihrem Gegenstande die Bestimmung der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke des gesättigten Dampfes hat.

Die von den Verfassern benutzte Methode gestattete, den von Andreeff begangenen Fehler zu eliminiren. Die erhaltenen Werthe sind beträchtlich grösser als die von Sarrau berechneten, wie die folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	-10° C.	+10° C.	+30° C.
Sarrau	0,950	0,785	0,461
Cailletet und Mathias	0,960	0,842	0,53
Andreeff	0,9952	0,8948	—

Während Cailletet den Grund der Abweichung der von ihm und Mathias erhaltenen Werthe von den Sarrau'schen in den Schwierigkeiten, mit denen die Versuche bei niedrigen Temperaturen verbunden sind, sucht, folgt diese Abweichung vielmehr mit Nothwendigkeit aus dem im Text Gesagten.

niedrigsten Drucke gelangenden Isopyknen schwach concav in Bezug auf die Temperaturaxe sind, in der Nähe der Verflüssigungcurve einen Wendepunkt haben, in ihrem weiteren Verlaufe sich an diese Curve anschliessen und ganz so wie dieselbe in Bezug auf die Temperaturaxe convex sind.

Sämmtliche Isopyknen, also sowohl aus der Region der höchsten wie der niedrigsten Drucke vereinigen sich, indem sie in die Nähe der Verflüssigungcurve gelangen, zu einem Bündel dicht aneinander sich anschliessender Curven, ohne jedoch zu einer Curve zusammenzufallen. In wie kleine Distanzen sie aneinander kommen, davon wird weiter unten die Rede sein.

In Bezug auf den Verlauf der Isopyknen in der Region der höheren Temperaturen ist Folgendes zu bemerken: Auf dem Diagramm schneidet die Isopykne 0,5 den oberen Zweig der Hauptcurve bei 84° C. In Wirklichkeit kann dies nicht der Fall sein. Dies ergibt sich übrigens aus folgender Betrachtung: Setzt man in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung diejenigen Werthe der Constanten, welche nach Sarrau¹⁾ allein aus den Versuchen von Amagat sich ergeben und folglich fast denselben Grad von Wahrscheinlichkeit wie die ebenfalls aus den Amagat'schen Versuchen abgeleitete Curve der kleinsten Werthe von vp haben, so findet man, dass die Isopykne 0,5 auch bei 100° C. noch unterhalb der Hauptcurve liegt. Für die Berechnung der in dieser Abhandlung benutzten Constanten hat Sarrau die Versuche von Amagat mit denjenigen von Regnault und von Cailletet und Hautefeuille combinirt, also mit den Versuchen, welche mit den Beobachtungsfehlern von ganz verschiedener Ordnung behaftet sind. Und wenn dadurch das allgemeine durch das Diagramm gelieferte Bild an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, so ist die relative Lage der Isopyknen bei den höheren Temperaturen zu dem oberen Zweig der Hauptcurve unsicherer geworden.

Das ganze Diagramm gibt also einen allgemeinen Begriff von jedem Zustande, in welchem die Kohlensäure bei

1) Sarrau, l. c. p. 944.

den Temperaturen zwischen -50 und $+100^{\circ}$ C. und bei den Drucken zwischen 10 und 400 Atmosphären sich befinden kann. Durch die Bewegung auf einer Ordinate gelangt man von einer Isopykne zur anderen durch blosse Druckänderung, dagegen durch Bewegung auf einer Abscisse erreicht man dasselbe durch blosse Temperaturänderung. Hiermit gibt der Uebergang von einer zur anderen Isopykne in verticaler oder horizontaler Richtung sofort einen Begriff von der Compressibilität der Substanz und ihrer Ausdehnbarkeit durch Wärme im betreffenden Orte des Diagramms.

Der gewöhnlichen, seit Andrews populär gewordenen Auffassung zufolge heisst dasjenige, was auf der linken Seite des Diagramms oberhalb der Verflüssigungcurve bis zu der durch die sogenannte kritische Temperatur ($30,92^{\circ}$ C.) geführten Ordinate liegt, Flüssigkeit und alles, was ausserhalb dieser Schranke sich befindet, Gas.

Die nähere Betrachtung des Diagramms und der durch die Isopyknen angegebenen Eigenschaften des Körpers zeigt, dass diese Auffassung eine irrige ist, und dass, wenn wir auf dem Diagramm zwei Zustände der Materie unterscheiden wollen, diese beiden Zustände nicht durch die besagte Ordinate voneinander getrennt sind, sondern durch die Hauptcurve des Diagramms. Mit anderen Worten trennt diese Curve das ganze durch das Diagramm versinnlichte Gebiet in zwei Theile: alles, was unterhalb von ihr sich befindet, ist Gas, und alles, was oberhalb von ihr liegt, ist Flüssigkeit.

Zu diesem Resultate führt zuerst die Betrachtung der Zusammendrückbarkeit der Substanz.

Untersucht man nämlich die Geschwindigkeit, mit welcher die Dichtigkeit sich ändert, d. h. bildet man die Quotienten aus der Dichtigkeitsänderung in die Druckänderung, so findet man, dass der Quotient:

$$\frac{d_1 - d}{p_1 - p}$$

in welchem d_1 und d zwei den benachbarten Isopyknen entsprechende Dichtigkeiten und $p_1 - p$ die auf der Ordinate zwischen ihnen gemessene Druckdifferenz bedeuten, ganz denselben Aenderungen unterliegt, ohne Rücksicht darauf.

ob die Ordinate rechts oder links von der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate sich befindet.

Die nachstehende Tabelle, welche nur so weit gerechnet ist, wie es der Verlauf der Isopyknen gestattet, gibt Zeugniß davon.

$d_1 - d$	$\frac{d_1 - d}{p_1 - p}$ bei der absoluten Temperatur von					
	273°	293°	313°	333°	353°	373°
0,05—0,025	0,00257	0,00230	0,00208	0,00190	0,00175	0,00162
0,1—0,05	352	295	254	223	192	181
0,15—0,1	—	438	340	279	245	207
0,2—0,15	—	732	472	350	285	233
0,25—0,2	—	—	674	483	320	255
0,3—0,25	—	—	0,01004	519	353	270
0,35—0,3	—	—	1453	587	372	273
0,4—0,35	—	—	1838	608	368	266
0,45—0,4	—	—	1792	573	344	247
0,5—0,45	—	—	1344	494	306	223
0,55—0,5	—	—	0,00901	403	262	195
0,6—0,55	—	—	600	319	219	167
0,65—0,6	—	—	412	250	181	142
0,7—0,65	—	—	269	185	141	115
0,75—0,7	—	0,00890	227	161	126	103
0,8—0,75	—	234	160	122	099	084
0,85—0,8	—	165	122	097	081	—
0,9—0,85	—	127	098	080	—	—
0,95—0,9	0,00114	088	072	—	—	—
1,0—0,95	087	070	052	—	—	—
1,05—1,0	065	054	—	—	—	—
1,1—1,05	049	—	—	—	—	—
1,15—1,1	038	—	—	—	—	—

Der Quotient nimmt also zu, wenn man vom unteren Theile des Diagramms aufsteigt, ohne Rücksicht darauf, ob man sich auf der linken oder rechten Seite der besagten Ordinate befindet, und dann, nachdem er den grössten Werth erreicht hat, beginnt er abzunehmen. Zeichnet man die Curven der gleichen Quotienten von $(d_1 - d) / (p_1 - p)$, so bekommt man wieder Curven, die ähnlich wie die Hauptcurve des Diagramms unten convex und oben concav in Bezug auf die Temperaturaxe sind. Die als Beispiel davon auf dem Diagramm angegebene und mit *GH* bezeichnete punktirte Curve ist die Curve des Quotienten 0,0008. Wir finden also keinen specifischen Unterschied im Verhalten des Körpers

auf den beiden Seiten der durch die kritische Temperatur gelegten Ordinate. Auch in Bezug auf die Aenderung, die der Quotient $(d_1 - d)/(p_1 - p)$ mit der Temperatur erleidet, ist kein spezifischer Unterschied zu constatiren. Ein Blick auf die oben angeführte Tabelle zeigt, dass der Quotient auf dem ganzen Diagramm ganz langsam mit der Zunahme der Temperatur abnimmt.

Untersucht man den Compressibilitätscoefficienten, welcher mit dem obigen Quotienten nicht verwechselt werden darf¹⁾, so findet man, dass er Aenderungen derselben Art erleidet, sowohl auf der linken, wie auf der rechten Seite der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate. Die nachfolgende Tabelle überzeugt uns davon.

Isopyknen, zwischen welchen k gültig ist	k bei der absoluten Temperatur von		
	273°	323°	373°
0,05—0,025	0,004 072 000	0,002 648 000	0,001 872 000
0,1 —0,05	1 391 000	792 600	521 500
0,15—0,1	—	340 800	199 200
0,2 —0,15	—	223 200	112 000
0,25—0,2	—	176 000	73 510
0,3 —0,25	—	151 500	51 890
0,35—0,3	—	132 600	37 570
0,4 —0,35	—	108 700	27 370
0,45—0,4	—	80 180	19 850
0,5 —0,45	—	53 340	14 280
0,55—0,5	—	33 710	10 230
0,6 —0,55	—	21 010	7 320
0,65—0,6	—	13 280	5 250
0,7 —0,65	—	7 980	3 630
0,75—0,7	—	6 020	2 850
0,8 —0,75	—	3 840	2 010
0,85—0,8	—	2 650	—
0,9 —0,85	—	1 880	—
0,95—0,9	0,000 002 635	1 530	—
1,0 —0,95	1 812	—	—
1,05—1,0	1 229	—	—
1,1 —1,05	926	—	—
1,15—1,1	639	—	—

1) Ist das Volumen des Körpers unter dem Druck einer Atmosphäre und bei der Versuchstemperatur gleich v und bei den Drucken p_1 und p_2 und derselben Temperatur gleich v_1 und v_2 , so ist der Compressibilitätscoefficient gegeben durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{v} \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}.$$

Die auf dem Diagramm mit *JK* bezeichnete punktirte Curve verbindet alle Orte, wo der Compressibilitätscoëfficient den Werth 0,000 002 6 hat. Sie dient als Beispiel dafür, dass keine Discontinuität auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate vorhanden ist. Während dieser Coëfficient, gerechnet zwischen denselben benachbarten Isopyknen, mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst er, wenn wir bei constantem Druck das Diagramm in der Richtung der zunehmenden Temperatur durchschreiten. Bei höherer Temperatur ist also die Kohlensäure compressibler, als bei der niedrigeren.¹⁾

$d - d_1$	α bei den Drucken von		
	50	70	100 Atm.
1,2 — 1,15	0,00414	0,00399	0,00395
1,15 — 1,1	455	455	433
1,1 — 1,05	529	518	501
1,05 — 1,0	625	610	610
1,0 — 0,95	752	721	658
0,95 — 0,9	896	829	783
0,9 — 0,85	1131	1070	980
0,85 — 0,8	1389	1250	1116
0,8 — 0,75	2222	2040	1234
0,75 — 0,7	—	2404	1831
0,7 — 0,65	—	5208	1924
0,65 — 0,6	—	—	2604
0,6 — 0,55	—	—	3636
0,55 — 0,5	—	—	4000
0,5 — 0,45	—	—	4630
0,45 — 0,4	—	—	5000
0,4 — 0,35	—	—	3861
0,35 — 0,3	—	—	2778
0,3 — 0,25	—	0,07407	1786
0,25 — 0,2	—	2841	1111
0,2 — 0,15	—	1333	—
0,15 — 0,1	0,01136	—	—

Untersucht man die Kohlensäure in Bezug auf die Ausdehnbarkeit durch Wärme, so findet man auch in dieser Hinsicht keinen specifischen Unterschied auf den beiden Seiten der besagten Ordinate. Die vorstehende Tabelle, welche den nach der Formel:

1) Dasselbe Verhalten (d. h. dass der Compressibilitätscoëfficient mit der Temperatur wächst, dagegen langsam abnimmt, wenn der Druck grösser wird) ist bekanntlich durch Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 11. p. 520. 1877) auch bei anderen Flüssigkeiten gefunden worden.

$$\frac{r_1 - v}{v} \cdot \frac{1}{t_1 - t} = \frac{d - d_1}{d_1} \cdot \frac{1}{t_1 - t} = \alpha$$

gerechneten Coëfficienten bei den Drucken von 50, 70 und 100 Atmosphären darstellt, gibt ein Zeugniß davon.

Wir stossen also auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate in keiner Hinsicht auf eine Discontinuität, und wir können deshalb dieser Ordinate keine spezifische Bedeutung beilegen. Es berechtigt uns nichts, diese Ordinate als die Grenze zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande anzunehmen. Der Begriff der kritischen Temperatur als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases unmöglich ist, erscheint deshalb als unbegründet. Und in demselben Grade, in welchem die Aufstellung dieses Begriffes durch Andrews für die Verflüssigung der permanenten Gase förderlich gewesen ist, indem sie gewisse Winke in Bezug auf die dem Experimente zu legende Richtung erteilte, in demselben Grade würde jetzt das Festhalten an der Interpretation, welche Andrews der von ihm selbst entdeckten Thatsache beigelegt hat, der weiteren Entwicklung der Wissenschaft hinderlich sein.¹⁾

Untersuchen wir dies genauer.

Andrews hat die Interpretation der kritischen Temperatur als derjenigen, oberhalb welcher keine Verflüssigung des Gases möglich ist, auf zwei Thatsachen begründet: auf der Unmöglichkeit, die Bildung des Meniscus bei der Kohlensäure bei einer höheren Temperatur als 30,92° C. zu bemerken und auf der Gestalt der Isotherme.

Jamin²⁾ hat aber bereits mit Recht bemerkt, dass die erstere von diesen Thatsachen gar nichts beweist, dass ein Gas bei genügendem Druck auch oberhalb dieser Temperatur verflüssigbar ist, und dass nur ein durch Andrews unberücksichtigt gelassener Umstand es zu sehen verhindert.

1) Es wird kaum nöthig sein, hinzuzufügen, dass die von Mendelejeff gegebene Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur (vgl. O. E. Meyer, kinetische Theorie der Gase, p. 64—65) noch weniger mit der im Text entwickelten Auffassung vereinbar ist.

2) Jamin, Compt. rend. 96. p. 1448. 1883. Auch in Exner's Rep. 19. p. 723. 1883.

Dieser Umstand besteht darin, dass, während bei den niedrigeren Temperaturen die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes eine geringere, als die der erzeugten Flüssigkeit ist, in der Nähe der kritischen Temperatur der Unterschied zwischen beiden Dichtigkeiten sehr klein¹⁾ wird. Bei der kritischen Temperatur kann also aus optischen Gründen die Bildung einer Flüssigkeit nicht mehr wahrgenommen werden. Andererseits, infolge der Kleinheit dieses Unterschiedes zwischen beiden Dichtigkeiten kann die Ausscheidung der Flüssigkeit aus dem gesättigten Dampfe und die Bildung des Meniscus nicht erfolgen.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies aufs vollständigste. Während z. B. bei 272°, d. h. -1° C. die Isopyknen 0,1 und 0,9 der Verflüssigungcurve sich nähern, also der Dichtigkeitsunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit 0,8 beträgt, nähern sich ihr bei der kritischen Temperatur, bei welcher unter dem kritischen Druck die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure etwa 0,5 beträgt²⁾, die Isopyknen 0,4 und 0,5. Noch ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse für die Curve der kleinsten Producte von vp , da hier die ihr benachbarten Isopyknen immer mehr auseinandergehen, und weil der Unterschied der Dichtigkeit auf den beiden Seiten der Hauptcurve immer kleiner wird.

Was die zweite Thatsache, auf welche Andrews sich stützte, und zwar die Gestalt der Isotherme unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur anbetrifft, so beweist sie ebenfalls nichts. Da der Unterschied zwischen der Dichtigkeit der durch die Condensation erzeugten Flüssigkeit und derjenigen des gesättigten Dampfes oberhalb der kritischen

1) Dass dieser Unterschied — entgegen der gewöhnlichen Annahme — nicht gleich Null wird, davon wird später die Rede sein.

2) Nach Cailletet und Mathias (l. c.) soll die Dichtigkeit der Kohlensäure bei dem kritischen Punkt gleich 0,46 sein, doch ist diese Zahl viel zu klein. Sie ist nicht durch Messung erhalten worden, sondern folgt aus einer Betrachtung, welche die Gleichheit der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei dem kritischen Punkt voraussetzt. Die aus den Cailletet'schen Versuchen abgeleiteten Interpolationsformeln liefern für den kritischen Punkt für die Flüssigkeit 0,51 und für den gesättigten Dampf 0,361.

Temperatur fast verschwindend klein wird, so ist kein Grund mehr für die Bildung der charakteristischen Biegung, welche in der Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur die eingetretene Verflüssigung kennzeichnet, vorhanden. Diese Biegung wird gerade durch den merklichen Unterschied in der Dichtigkeit hervorgerufen.

Die beiden von Andrews angeführten Gründe zur Bekräftigung seiner Auffassung des Begriffs der kritischen Temperatur erweisen sich also als nicht stichhaltig.

Einen viel ernsteren Einwand gegen die in dieser Abhandlung auseinandergesetzte Auffassungsweise würde man im ersten Augenblick aus der Lehre von der Verdampfungswärme hernehmen können. Man behauptet gewöhnlich, dass es von der kritischen Temperatur an und darüber keine latente Wärme mehr gebe. Wo der erzeugte gesättigte Dampf dieselbe Dichtigkeit wie die erzeugende Flüssigkeit hat, erscheint keine Wärme zur Vollführung dieser Zustandsänderung nothwendig. Es kann deshalb keine Rede von dem flüssigen Zustande oberhalb der kritischen Temperatur sein.

Darauf lässt sich in erster Reihe erwidern, dass die Behauptung von dem Nullwerden der Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur den Beobachtungen durchaus nicht entspricht.

In meiner Abhandlung „Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel“ habe ich einen Fall einer solchen Zustandsänderung beim flüssigen Stickstoff beschrieben. Da dieser Fall mit der vorliegenden Betrachtung im Zusammenhang steht, so erlaube ich mir, die betreffende Stelle aus der erwähnten Abhandlung hier wörtlich anzuführen:

„Bei einem Versuche konnte die Auflösung der Flüssigkeit in Gas sehr scharf beobachtet werden. Die Flüssigkeit wurde unweit unterhalb -146° erhalten und dann durch Verlangsamung des Ganges der Pumpen und Hinzulassung des Gases immer wärmer gemacht. Nachdem das Galvanometer $-145,2^{\circ}$ und das Manometer 33,7 Atmosphären zeigten, und die Flüssigkeit nur durch die Lichtbrechung erkannt werden konnte, wurde der Hahn so gelassen, dass der Druck

ganz langsam abnahm, während die Temperatur der Flüssigkeit infolge der erwärmenden Einwirkung des Aethylens noch immer stieg. Nun wurde beobachtet:

Temperatur	-145,2	145,15	144,9° C.
Druck in Atmosphären	33,67	33,62	33,55 33,47.

Von der Flüssigkeit sah man dann nichts. Einen Augenblick nachher ging durch den Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthielt, ein Schimmer, der Meniscus wurde deutlich, das Niveau der Flüssigkeit sank tief hinunter, indem der grösste Theil in eine dicke Dampfwolke verwandelt wurde. Das Manometer zeigte 33,33 Atmosphären. Die ganze Umwandlung vollzog sich also ohne Druckänderung. Sofort begonnene Bestimmungen zeigten, dass die Temperatur des übrig gebliebenen Restes der Flüssigkeit sank, und man beobachtete weiter:

Temperatur	-145,2	145,1	145,2	145,25	145,3	145,55	145,85° C.
Druck in Atm.	33,3	33,28	33,27	33,25	33,24	33,21	33,34

bis zuletzt gleich nach der letzten Ablesung alle Flüssigkeit verdampft war.“¹⁾

Wie man sieht, vollzog sich diese Zustandsänderung nicht ohne Wärmeverbrauch.

Ich bin fest überzeugt, dass die Verwandlung einer Flüssigkeit in gesättigten Dampf bei der kritischen Temperatur ohne eine — wenn auch unmessbar kleine Druckabnahme oder Wärmeabsorption unmöglich ist, und dass eine solche Verwandlung sich an die Erscheinungen anschliesst, welche bei der Expansion einer comprimierten Gasmenge infolge der inneren Arbeit auftreten. Bekanntlich ist es unmöglich, ein Gas zu expandiren, ohne dass dabei Wärme absorbirt wird. Ich glaube, dass zwischen beiden Erscheinungen, der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit und der infolge der Expansion eines Gases stattgefundenen Absorption der Wärme kein spezifischer Unterschied vorhanden ist, und dass beide Erscheinungen nur verschiedene Stufen eines und desselben Processes, der Ueberwindung der Molecular-

1) v. Wroblewski, Wien. Ber. 91. p. 698. 1885; auch Wied. Ann. 25. p. 398. 1885.

kräfte, repräsentiren. Die Verdampfungswärme ist deshalb beim Ueberschreiten der kritischen Temperatur nicht gleich Null, sondern sie convergirt gegen die Expansionswärme, d. h. gegen die Wärmeabsorption, welche eine bis zu fast derselben Dichtigkeit, wie die Flüssigkeit comprimirte Gasmenge bei einer unmessbar kleinen Druckabnahme hervortreten lässt.

Zweitens ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur nicht gleich, da die entsprechenden Isopyknen auf den verschiedenen Seiten der Hauptcurve liegen und miteinander nicht zusammenfallen.

Es muss aber noch ein Umstand berücksichtigt werden. Wie bereits gesagt worden ist, wird die Hauptcurve weder in ihrem unteren, noch im oberen Zweig durch eine Isopykne geschnitten. Die Isopykne 0,5, welche ungefähr der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure bei dem kritischen Punkte entspricht, kommt gleich ganz in die Nähe des oberen Zweiges der Hauptcurve des Diagramms und folgt ihr in gleicher Richtung, soweit es die Versuche von Amagat, welche leider über 100° C. nicht hinausgehen, zu schliessen erlauben.

Unsere Kenntnisse in Bezug auf die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei der Kohlensäure sind nur als annäherungsweise richtige zu betrachten. Wird einmal diese Beziehung in viel weiteren Grenzen und mit viel grösserer Genauigkeit, als dies bis jetzt der Fall war, ermittelt worden sein, so kann sich ergeben, dass die durch den kritischen Punkt hindurchgehende Isopykne sich vollständig an den oberen Zweig der Hauptcurve anschliesst.

Nimmt man jetzt in Betracht, dass die Molecularkräfte, welche den Aggregatzustand des Körpers bedingen, und welche ihrem Wesen nach Attractionskräfte sind, nur Functionen der Entfernung der einzelnen Körpertheilchen, also Functionen der Dichtigkeit, nicht aber Functionen der Temperatur sein können¹⁾, so ist kein Grund vorhanden, warum

1) Vgl. eine Bemerkung bei v. d. Waals (l. c. p. 62): „Dass a (Attraction der Körpertheilchen) nicht von t (Temperatur) abhängt, ist schon

der Körper, solange er dieselbe Dichtigkeit behält, seinen Aggregatzustand ändern sollte.¹⁾ Man könnte deshalb mit vollständigem Recht jeden beliebigen Punkt der durch den kritischen Punkt hindurchgehenden Isopykne von $30,92^{\circ}$ C. an hinauf als den „kritischen Punkt“ bezeichnen. Daraus aber würde sich nicht folgern lassen, dass man bei diesem neuen kritischen Punkte den Meniscus noch ebensogut beobachten könne, wie bei $30,92^{\circ}$ C., da bei diesem neuen Punkte die benachbarten Isopyknen viel weiter voneinander entfernt sind, als bei der kritischen Temperatur.

Es wird deshalb viel richtiger sein, dem Begriffe des kritischen Punktes der Andrews'schen Auffassung nicht beizupflichten und darunter nur die Temperatur zu verstehen, bei welcher unter dem Sättigungsdrucke die Bildung des Meniscus noch wahrgenommen werden kann. Statt dessen kann aber ein neuer Begriff eingeführt werden: die kritische Dichtigkeit oder die kleinste Dichtigkeit, welche der Körper als Flüssigkeit haben kann. Die dieser Dichtigkeit entsprechende Isopykne, welche mit Recht als kritische Isopykne bezeichnet werden kann, schliesst sich der Hauptcurve des Diagramms in ihrem ganzen Verlaufe an.

Es ist also klar, dass auch bei 100° C. die Ueberführung der Kohlensäure aus der kritischen Dichtigkeit in eine geringere — jenachdem diese Ueberführung durch Druckabnahme oder Temperaturerhöhung geschieht — ohne Wärmeabsorption oder Wärmezufuhr nicht erfolgen kann.

Wir sehen also, dass die in dieser Abhandlung entwickelte Auffassungsweise mit den Thatsachen in keinem Widerspruche steht.²⁾

aus der Bedeutung desselben klar. Wenigstens werden wir kaum der Attraction die eigenthümliche Eigenschaft, eine Temperaturfunction zu sein, zuerkennen“.

1) Selbstverständlich beschränken sich hier diese Betrachtungen nur auf den Zusammenhang zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande der Materie.

2) Das Diagramm lässt nur einen Umstand nicht aufgeklärt, und zwar dass die Curve des grössten Quotienten von $(d_1 - d)(p_1 - p)$, welche mit EF bezeichnet ist, nicht mit der Curve der kleinsten Producte von

Die Unhaltbarkeit der Andrews'schen Auffassung ergibt sich übrigens aus der aufmerksamen Beobachtung der Vorgänge bei dem kritischen Punkte. Ich muss mit besonderem Nachdrucke betonen, dass nichts schwieriger und trügerischer ist, als eine präzise Angabe der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes. Ich habe in der bereits oben citirten Abhandlung: „Ueber den Gebrauch etc.“, auf die Schwierigkeiten, mit welchen diese Bestimmung verbunden ist, aufmerksam gemacht. Diese Schwierigkeiten sind keineswegs experimenteller Art, sondern sie sind Folgen der ganzen Unbestimmtheit, welche auf dem Begriffe des kritischen Punktes haftet. Zur Begründung dieses erlaube ich mir, noch eine Beschreibung aus der citirten Abhandlung anzuführen.

Verflüssigt man ein Gas, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenoxyd in einer unten zugeschmolzenen, in durch Verdampfen abgekühltes Aethylen eingetauchten Glasröhre, so steigt die Säule des verflüssigten Gases nicht über eine gewisse, höchstens 1—2 cm von dem Niveau des Aethylens entfernte Stelle hinauf, da an dieser Stelle die Glasröhre eine Temperatur hat, welche für das betreffende Gas die kritische ist. „Je schwieriger verflüssigbar das Gas ist, desto näher von dem Niveau des Aethylens befindet sich diese Stelle. Sucht man durch Vergrößerung des Druckes, unter welchem das Gas sich befindet, die Flüssigkeitssäule zu erhöhen, so wird der Meniscus flacher, dann verschwommen und zuletzt verschwindet er. Macht man jetzt den Druck durch Herauslassen von Gas etwas kleiner, so kommt der Meniscus nahezu an derselben Stelle, auf welcher er verschwunden war, wieder zum Vorschein.“ Nachdem darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass „das Verschwinden des Meniscus in dem soeben beschriebenen Falle lediglich eine optische Erscheinung ist und nur dadurch entsteht, dass die Dichtigkeit des Gases in der unmittelbar auf der Flüssigkeit liegenden Schicht sich der Dichtigkeit der obersten Schicht

v *p* zusammenfällt. Dieser Umstand wird seine Aufklärung erst dann finden, wenn die Gleichung der Isotherme für die Kohlensäure eine definitive Form erhalten hat.

der Flüssigkeit nähert“; heisst es an dem angeführten Orte weiter:

„Das Verschwinden des Meniscus ist, wie gesagt, nicht momentan. Er wird zuerst verschwommen und undeutlich, und nachdem er verschwunden ist, kann noch die Stelle, wo er sich befindet, leicht mit blossem Auge erkannt werden, wenn man hinter den Apparat eine angezündete Kerze bringt, dann das Auge etwas unter- oder oberhalb der Meniscusstelle hält und durch diese Stelle nach oben oder nach unten sieht. Wird der Versuch in meinem alten Apparate in der engen Glasröhre gemacht, so sieht man es noch besser, da infolge der verschiedenen Lichtbrechung die Röhre oberhalb und unterhalb dieser Stelle einen anderen scheinbaren inneren Durchmesser hat. Erst nachdem der Gasdruck um ein paar Atmosphären grösser geworden, ist nichts zu unterscheiden. Wir haben nichtsdestoweniger unten die Flüssigkeit, deren Dichte mit der Höhe der Säule von Schicht zu Schicht abnimmt, dann an einer Stelle der Röhre eine Schicht, wo die Flüssigkeit wahrscheinlich continuirlich in das Gas übergeht und schliesslich das Gas mit der von Schicht zu Schicht abnehmenden Dichtigkeit. Die Abnahme der Dichtigkeit im Gas ist durch die Temperaturvertheilung in der Röhre veranlasst.“¹⁾

Man möge nun sagen, auf welchen Moment aus dem hier geschilderten Vorgange die Andrews'sche Auffassung des kritischen Punktes Anwendung finden könnte. Ist es der Moment, in welchem der Meniscus verschwommen wird oder der Moment, in welchem er bereits unsichtbar und dessenungeachtet noch vorhanden ist?²⁾ Aus dieser Beschreibung des Vorganges geht nur eins klar hervor, und zwar, dass wenn der Begriff des kritischen Druckes irgend einen Sinn haben soll, er nur den Druck, unter welchem man das

1) v. Wroblewski, Wien. Ber. 91. p. 691—692. 1885; auch Wied. Ann. 25. p. 393—394. 1885.

2) Aus diesem Grunde sind alle numerischen Angaben über den kritischen Zustand von einer gewissen Subjectivität nicht frei, die bei allen theoretischen Betrachtungen (wie z. B. bei der van der Waals'schen Theorie der übereinstimmenden Zustände) nicht ausser Acht gelassen werden soll.

Gas von der Flüssigkeit nicht mehr zu unterscheiden vermag, bedeuten kann, nicht aber den Druck, unter welchem keine weitere Verflüssigung des Gases möglich wäre. Und wenn die kritische Temperatur nur als diejenige zu bezeichnen ist, welche dem kritischen Drucke entspricht, so ist es ebenfalls lediglich die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit von dem Gase optisch nicht mehr zu unterscheiden ist, nicht aber die Grenze für die Verflüssigbarkeit des Gases.

Das Nichtbeachten dieses Umstandes hat bereits zu manchem irrigen Schlusse auf verschiedenen Gebieten der Physik geführt. Das Verschwinden des Meniscus infolge der Druckzunahme des auf der Flüssigkeit lagernden Gases ist z. B. durch Cailletet mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas verwechselt worden und hat ihn zur Behauptung verleitet, man könne durch die Zunahme des Gasdruckes die Flüssigkeit, welche unter diesem Gase sich befindet, im Gase zu einem homogenen Ganzen auflösen.¹⁾ Derselbe Fehler hat sich später in die Betrachtungen von van der Waals eingeschlichen, indem derselbe, sich auf den Standpunkt von Cailletet stellend, aus den Versuchen mit Gasgemischen einen ähnlichen Satz abgeleitet hat, welcher leider im Widerspruch mit den Thatsachen steht oder wenigstens aus dem Versuche, welcher ihm zur Grundlage dient, keineswegs folgt.²⁾ Dasselbe muss gesagt werden

1) Cailletet, *Compt. rend.* **90.** p. 210—211. 1880.

2) Dieser Satz lautet: „Alle Körper können sich miteinander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt“ (van der Waals, *l. c.* p. 142—446). Der Versuch, aus welchem dieser Satz abgeleitet worden ist, besteht darin, dass man ein Gasgemisch — welches bei den Versuchen von Cailletet aus 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft und bei den Versuchen von van der Waals aus 9 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft oder aus 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. HCl bestand — comprimirt, bis ein Theil des Gemisches flüssig wird. Diese Flüssigkeit ist im Falle des Gemisches der Luft mit der Kohlensäure nichts anderes, als stark mit anderem Gase gesättigte Kohlensäure. Wird das Comprimiren weiter fortgesetzt, so verschwindet der Meniscus, und die Röhre sieht homogen aus. Aus diesem Versuche folgt aber nicht, dass die Flüssigkeit sich im Gase zu einem homogenen Ganzen aufgelöst hat. Denn lässt man jetzt den Druck — wie ich neulich gezeigt habe — langsam abnehmen, so wird ein neuer Meniscus auf einer viel höheren Stelle der

von der von Kundt behaupteten Möglichkeit, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mittelst Gasdruckes, welches wir ohne grosse Schwierigkeiten erreichen können, auf Null zu bringen und mithin die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in den „Cagniard de la Tour'schen“ Zustand überzuführen¹⁾, wie auch von der daraus abgeleiteten Schlussfolgerung, man könne eine Flüssigkeit bei hinreichend hohem Gasdrucke durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen.²⁾ Alle diese Behauptungen beruhen, wie gesagt, auf der Verwechselung des optischen Verschwindens des Meniscus mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas.

Auch können die Versuche von Hannay und Hogarth über die angebliche Löslichkeit fester Körper in Gasen — soweit ich diese Versuche aus dem in den Beiblättern (4. p. 335 — 336. 1880) befindlichen Referate beurtheilen kann — sehr einfach erklärt werden. Wenn die englischen Verfasser finden, dass der in einer Flüssigkeit gelöste feste Körper — solange der hinreichende Druck herrscht

Glasröhre, in welcher der Versuch gemacht wird, sichtbar, und man bemerkt auf der alten Flüssigkeit jetzt eine neue Flüssigkeit, welche ein ganz anderes optisches Verhalten zeigt und durch eine scharfe Meniscusfläche von der ursprünglichen Flüssigkeit getrennt ist. Die neu hinzugekommene Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einige Zeit getrennt bleiben, beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch zum Schlusse aus beiden Flüssigkeiten eine homogene Flüssigkeit entsteht.

Die also bei der Druckzunahme verschwundene Flüssigkeit hat sich nicht nur in dem auf ihr lagernden Gase nicht aufgelöst und mit ihm nicht gemengt, sondern sie hat ihre Meniscusfläche vollständig erhalten und ist von der neu zugekommenen Flüssigkeit während der ganzen Zeit der Nichtsichtbarkeit getrennt geblieben. Näheres darüber in meiner Abhandlung Wien. Ber. 92. p. 639. 1885; auch Wied. Ann. 26. p. 134. 1885.

1) Kundt, Wied. Ann. 12. p. 549. 1881, auch p. 540, wo der von Caillietet beschriebene Versuch mit dem Verschwinden des Meniscus zur Grundlage für die ganze Betrachtung genommen wird.

2) Kundt, l. c. p. 550. Dass die Kundt'schen Versuche anders aufgefasst werden müssen und ihre Erklärung in der von mir angegebenen Beziehung zwischen den Absorptions- und Capillaritätsercheinungen finden, habe ich schon im Jahre 1882 gezeigt. Compt. rend. 95. p. 284—287 u. p. 342—343. 1882.

— selbst bei um 130° höherer Temperatur als der kritische Punkt gerade wie vorher in der Lösung festgehalten wird und erst bei plötzlicher Erniedrigung des Druckes in Gestalt von Schnee fällt oder sich an der Glaswand festsetzt, so ist dies nur die Folge davon, dass die Dichtigkeit des Lösungsmittels bei dieser Temperatur noch nicht kleiner, als die kritische geworden ist. Der Körper blieb also noch immer in der Flüssigkeit aufgelöst, und erst nachdem durch die Druckabnahme die Flüssigkeit zu Gas wurde, fand die Ausscheidung des festen Körpers statt.

Die Betrachtung des Diagramms führt uns noch zu einer interessanten Consequenz.

Stefan hat bereits vor einem Jahre gezeigt, dass, wenn eine Flüssigkeit sich unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes befindet und durch eine scharf sichtbare Meniscusfläche vom Dampf getrennt ist, dessenungeachtet ein continuirlicher Uebergang in der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf vorhanden sein müsse.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies auf das Vollständigste. Nehmen wir an, wir hätten im geschlossenen Raume flüssige Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es sei die Temperatur, bei welcher wir diese Betrachtungen anstellen wollen, gleich 0° C. Dann ist die Dichte der Flüssigkeit gleich 0,925 und diejenige des gesättigten Dampfes 0,0879.¹⁾ Da sowohl die Flüssigkeit wie das Gas unter demselben Drucke stehen, so sind die beiden Punkte auf dem Diagramm, welche diese beiden Zustände der Kohlensäure angeben, unmessbar nahe voneinander entfernt, sie befinden sich aber auf den entgegengesetzten Seiten der Hauptcurve des Diagramms und zwischen ihnen gehen nebeneinander, sich an diese Curve anschliessend, sämtliche Isopyknen von 0,925 an bis 0,0879. Wird jetzt das Volumen des geschlossenen Raumes verkleinert, so wird ein Theil des Dampfes von der Dichtigkeit 0,0879 in die Flüssigkeit von der Dichtigkeit 0,925 verwandelt. Damit aber diese Verwandlung geschehe, muss der betreffende Theil

1) Nach Cailletet u. Mathias, l. c.

der Substanz aus dem Punkte, welcher auf dem Diagramm unterhalb der Hauptcurve liegt, zum Punkte, welcher auf der entgegengesetzten Seite dieser Curve sich befindet, hinübergeführt werden. Er muss bei dieser Ueberführung sämtliche dazwischen liegenden Isopyknen schneiden. Mit anderen Worten, solange die Verflüssigung dauert, wird in der Trennungsschicht zwischen Flüssigkeit und Gas kein sprungweiser, sondern ein continuirlicher Uebergang der Dichtigkeit vorhanden sein. Nun ist aber ebenso leicht zu zeigen, dass derselbe Zustand in der Grenzschicht vorhanden sein muss, wenn der geschlossene Raum unverändert bleibt, oder wenn die Flüssigkeit in einem offenen Raume verdampft.

Die Dicke dieser Grenzschicht, in welcher der continuirliche Uebergang der Dichtigkeit herrscht, muss, wie sich aus diesen Betrachtungen ergibt, unmessbar klein sein, und nur Dank diesem Zustande ist die Flüssigkeit durch die sichtbare Meniscusfläche von dem auf ihr liegenden Dampfe getrennt.

VII. *Ueber die Reflexion an der Grenze krystal-
linischer elliptisch polarisirender Medien;*
von Karl Schmidt.

(Hierzu Taf. IV Fig. 1.)

Ogleich bei einer grossen Zahl durchsichtiger und undurchsichtiger Medien Untersuchungen angestellt sind über den Polarisationszustand des an ihnen reflectirten Lichtes, wurden bis jetzt solche Versuche nicht ausgeführt an der Grenze elliptisch polarisirender Medien.

Die Untersuchung der Reflexion an diesen Medien hat durch die neueren Beobachtungen Kundt's u. a., welche ihr Augenmerk auf die Drehung der Polarisationssebene durch Reflexion an magnetischen Metallspiegeln richteten, sowie durch die theoretischen Untersuchungen, welche in neuerer Zeit angestellt sind, ein erhöhtes Interesse gewonnen.

Auf Anrathen des Hrn. Geheimrath v. Helmholtz

unternahm ich im vergangenen Winter eine Untersuchung, welche zum Zweck hatte, die obige Lücke auszufüllen und besonders zu ermitteln, ob bei Medien, welche das durchgehende Licht bald im Sinne des Uhrzeigers, bald im umgekehrten drehen, ein Unterschied der Drehung der Polarisationsebene des linear polarisirt einfallenden durch Reflexion stattfindet.

Bevor ich zur Besprechung der Experimente übergehe, erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer den aufrichtigsten Dank auszusprechen für die Anregung, die er mir bei der Durchführung der Untersuchung hat zu Theil werden lassen.

A. Experimenteller Theil.

1. Einstellung des Apparates.

Auf das Tischchen eines mit horizontalem Theilkreise versehenen Spectrometers wurde ein Quarzkrystall so aufgestellt, dass seine spiegelnde Fläche parallel der Drehungsaxe des Apparates war.

Das auffallende Licht war Sonnenlicht; dasselbe wurde durch einen Heliostaten auf eine achromatische Linse geworfen, in deren Brennpunkt sich eine mit Fadenkreuz versehene kleine Blende befand, welche dann wiederum mit dem Brennpunkte der Collimatorlinse zusammenfiel. Das auf diese Weise wieder parallel austretende Sonnenlicht wurde durch ein zwischen Collimatorlinse und Spiegelfläche befindliches Nicol linear polarisirt.

Durch diese Anordnung gelang es, die unregelmässige Bewegung des Heliostaten unschädlich zu machen. Zugleich liess sie auch eine genauere Bestimmung der Incidenzwinkel zu, als wenn man nur durch Blenden und Nicol das parallele Sonnenlicht hätte auf den Spiegel fallen lassen.

Als Beobachtungsrohr benutzte ich eine aus dem Babinet'schen Compensator und Analysator bestehende Combination. Beide konnten an eine kleine Messinghülse festgeschraubt werden, welche dann ihrerseits auf dem drehbaren Fernrohrträger des Instrumentes befestigt war.

Die Anwendung von Linsen im Beobachtungsrohre wurde gänzlich vermieden. Die Entfernung der Linsen geschah aus dem Grunde, jegliche störende Depolarisation des reflectirten Lichtes durch Brechung in den Linsen zu vermeiden.

Allerdings wird auf diese Weise eine genaue Messung des Einfallswinkels unmöglich, auf welchen Umstand auch Hr. Quincke hinweist¹⁾; aber wie dieser bemerkt, ist der Einfluss von Linsen für die Beobachtung so störend, dass man lieber diese Ungenauigkeit mit in den Kauf nimmt.

Für jede Beobachtungsreihe wurde eine Stellung des Prismas fixirt und mit einem auf dem anderen gleichfalls beweglichen Träger des Instruments befindlichen, mit Linsen und Fadenkreuz versehenen Beobachtungsrohre der Einfallswinkel für diese Stellung bestimmt. Die weiteren Incidenzwinkel wurden bestimmt durch Ablesen an einem zweiten Theilkreise des Apparates, der Ablesungen bis auf 3—4' mit Sicherheit gestattete. Ueber dieser Theilung verschob sich ein mit dem Prismatische fest verbundener Nonius, sodass man durch diesen die Aenderung in der Stellung des Tisches und dadurch auch die des Incidenzwinkels messend verfolgen konnte.

Am Ende jedes Beobachtungssatzes wurde dann noch einmal mit Hülfe des Fernrohres der Incidenzwinkel für diese Stellung am anderen Theilkreise abgelesen. Es fand sich so, dass die in den Tabellen angegebenen Incidenzwinkel bis auf 3' richtig sind, also die Grenze der für den günstigsten Fall von Hrn. Quincke angegebenen²⁾ Genauigkeit (5') mehr als erreicht war.

Der Babinet'sche Compensator ist fast ganz nach den von Jamin³⁾ gegebenen Vorschriften angefertigt. Eine kleine Abweichung ist die, dass die beiden Quarzkeile mit ihren Hypotenusenflächen mit Canadabalsam aufeinander gekittet sind und sich so gemeinsam durch die Mikrometerschraube verschieben; bei dem Jamin'schen Apparate verschiebt sich nur die eine Platte.

1) Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 359. 1866.

2) Quincke, l. c. p. 359.

3) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 29. p. 271. 1850.

2. Die Genauigkeit in der Beobachtung.

Die in den Tabellen angegebenen Werthe für die Phasenverzögerung sind die arithmetischen Mittelwerthe aus je zehn gut untereinander übereinstimmenden Ablesungen am Compensator. Im Mittel ist der wahrscheinliche Fehler von zehn Ablesungen:

$$= \pm 0,1 \text{ bis } 0,2^r.$$

Da einem Gangunterschiede von $\frac{1}{4}\lambda$ bei den die beiden Quarzkeile durchsetzenden Strahlen eine Verschiebung¹⁾ von 1083,8 Trommeltheilen entspricht, so sind die Angaben der Phasendifferenz in $\frac{1}{4}\lambda$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von:

$$\pm 0,014 \frac{1}{4}\lambda \text{ bis } 0,028 \frac{1}{4}\lambda$$

behaftet.

Die Angabe des wiederhergestellten Polarisationsazimuthes resultirt aus zwölf Nicoleinstellungen. Der wahrscheinliche Fehler betrug nicht über $\pm 10'$ für diese Beobachtungen; jedoch zeigten die an verschiedenen Tagen angestellten Beobachtungen Abweichungen bis $\frac{1}{2}^\circ$, wengleich das Mittel aus den zwölf Ablesungen für jeden Tag noch nicht die oben angegebene Fehlergrenze erreicht hatte.

Diese Abweichungen erklären sich einerseits daraus, dass es nicht möglich ist, die Spiegelfläche durch Reinigen wieder ganz in denselben Zustand zurückzuführen. Schon geringe Veränderungen vermögen, wie öfter in den Experimentaluntersuchungen erwähnt wird, grossen Einfluss auf den Polarisationszustand des Lichtes auszuüben.²⁾

Einen zweiten Grund finde ich in der schon besproche-

1) Die Bestimmung der Constanten geschah nach bekannten Methoden; bei Feststellung des 0-Punktes des Analysators muss man ganz besonders darauf zu achten, ob der Babinet'sche Compensator den beiden Strahlen einen Gangunterschied von „ $n\lambda$ “ oder „ $\frac{1}{2}n\lambda$ “ ertheilt, wenn man, wie dies bei allen meinen Beobachtungen geschah, grosse Azimuthe wählt. Bei meinen Versuchen war dasselbe = 85° .

2) Leider kam mir erst kürzlich ein Aufsatz von Seebeck (Pogg. Ann. 20. p. 37. 1830) zu Gesicht, worin er erwähnt, dass er nach längerem Probiren auf das Colcothar als Polituremittel gestossen sei, wodurch er sehr schön übereinstimmende Resultate erhalten; dass dagegen das Reinigen mit Alkohol, aqua destillata — wie ich es auch gefunden — nicht ganz befriedigend zum gewünschten Ziele führt.

nen Ungenauigkeit der Einstellung des Incidenzwinkels. Gerade in der Nähe der Incidenzwinkel, die dem Polarisationswinkel nahe kommen, gehen die auftretenden Aenderungen sehr schnell vor sich, sodass Abweichungen in dem Winkel auch abweichende Werthe in den Analysatorstellungen zur Folge haben müssen.

3. Die Beobachtungsmethode.

Von allen elliptisch- (circular-) polarisirenden Medien bietet der Quarz für die Untersuchung die günstigsten Aussichten. Sein Rotationsvermögen übertrifft bei weitem das der drehenden Natronsalze; dasselbe ist etwa um das Fünffache grösser.¹⁾

Dabei lässt er sich leicht in schönen durchsichtigen Krystallen erhalten, die in jeder Richtung gegen die optische Axe gut spiegelnde Flächen anzuschleifen gestatten.

Zinnober, dessen Rotationsvermögen allerdings das des Quarzes um das Fünfzehnfache übertrifft — nach Descloiseaux²⁾ dreht eine 1 mm dicke Platte die Polarisationsebene um 325° — lässt sich sehr schwierig in hinreichend reinen und grossen Krystallen erhalten. Auch wird er sich schwierig in jeder gewünschten Richtung zur Axe anschleifen lassen, da der Bruch muschelartig ist. Da er das Licht stark absorbiert und bricht ($n_o = 2,854$, $n_e = 3,201$ Descl. l. c.), würde es gewiss grosses Interesse bieten, auch dieses Medium der Untersuchung zu unterziehen.

Bei Flüssigkeiten, die ähnliche Rotationsphänomene aufweisen, ist die drehende Kraft wiederum sehr gering.

Zunächst wurden Versuche gemacht an senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzplatten; die eine war aus einem *L*-, die andere aus einem *R*-Quarz geschnitten.

Bei beiden wurde zunächst das reflectirte Licht in der Nähe senkrechter Incidenz beobachtet. Ich stellte einen dunklen Streifen zwischen die Parallelfäden des Compensators

1) Pape, Pogg. Ann. 139. p. 224 ff. 1870.

2) Desloiseaux, Compt. rend. 44. p. 876 et 909. 1857.

und bewirkte durch Drehen am Analysator, dass die Streifen möglichst dunkel werden.

Dann näherte ich mich durch gleichzeitiges Drehen des Prismatischen und des Beobachtungsrohres dem Polarisationswinkel und verfolgte, nachdem ich denselben durchschritten, die Erscheinung bis in die Nähe streifender Incidenz.

Bei dieser Bewegung der Spiegelfläche und des Beobachtungsrohres mussten zunächst die Nicolstellungen geändert werden, damit die Streifen das Maximum der Dunkelheit bewahrten, ein Zeichen, dass die beiden Componenten verschieden geschwächt wurden, da eine Drehung der Polarisationsebene eintrat. Die Fransen behielten dagegen ihre Stellung in der Mitte der Parallelfäden bei. Etwa $3-4^\circ$ vor dem Polarisationswinkel fingen die Streifen an zu wandern, und nun musste auch die Mikrometerschraube des Compensators zur Verschiebung der Quarzkeile benutzt werden, damit die dunkle Franse die Stellung in der Mitte der Fäden bewahrte. Bei Winkeln, die den Polarisationswinkel um $3-4^\circ$ übertrafen, blieben dann die Streifen in der Mitte der Fäden stehen und behielten diese Stellung bis zur streifenden Incidenz bei. Die Nicolstellungen mussten jedoch ständig geändert werden, aber in umgekehrtem Sinne, als wie vor dem Polarisationswinkel. Das Azimuth der Polarisationsebene näherte sich also wieder der ursprünglichen Lage.

Das Resultat der Beobachtung war:

Bei beiden Platten erfolgte die Verschiebung der Streifen in gleichem Sinne.

Beide Platten zeigen positive Reflexion nach Jamin's¹⁾ Terminologie.

Bei dem eben beschriebenen Beobachtungsverfahren kann der Quarz nur als krystallinisches Medium angesehen werden, dagegen dürfen wir nicht annehmen, dass die Reflexion in der Nähe des Polarisationswinkels, wo gerade die Beobachtungen das meiste Interesse darbieten, an der Grenze eines elliptisch-polarisirenden Mediums stattgefunden.

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 31. p. 281. 1851.

Hr. v. Lang¹⁾ hat nämlich durch sorgfältige Beobachtungen nachgewiesen, dass der Quarz nur so lange als elliptisch-polarisirendes Medium zu betrachten sei, als die Wellennormale des durchgehenden Lichtes mit der optischen Axe einen Winkel einschliesst, der kleiner als 25° ist. Fällt nun Licht unter dem Polarisationswinkel ($56^\circ 50'$ — Jamin²⁾) ein, so pflanzt sich die gebrochene Welle in einer Richtung fort, sodass die Wellennormale mit der optischen Axe einen Winkel von $32,5^\circ$ bildet. Es durchsetzt also die Welle den Krystall in einem Gebiete, das ausserhalb der Region der elliptischen Polarisation liegt.

Uebereinstimmend mit Jamin zeigen diese Beobachtungen, dass auch an der Grenze krystallinischer Medien die beiden Componenten im reflectirten Licht eine Phasendifferenz von 0 bis π erfahren, wenn man von Stellen senkrechter Incidenz zu streifender übergeht.³⁾

Es scheint sich mir aus diesem Resultate eine allgemeinere Definition des Polarisationswinkels für krystallinische Medien, als Hr. Dorn sie aufstellt, zu ergeben. Derselbe gibt in seiner Ausgabe der Neumann'schen Vorlesungen über Optik als „einzig mögliche“ Definition des Polarisationswinkels für krystallinische Medien die folgende an⁴⁾:

„Wenn natürliches Licht unter dem Polarisationswinkel auffällt, ist die ganze reflectirte Lichtmenge überhaupt polarisirt.“

Man kann im Anschluss an die Beobachtungsergebnisse als Polarisationswinkel den Winkel definiren, bei dem der Gangunterschied der parallel und senkrecht zur Incidenzebene schwingenden Componenten im reflectirten Lichte gleich $\frac{1}{2}\lambda$ ist.

1) v. Lang, Wien. Ber. math.-phys. Cl. 60. 2. Abth. p. 767. 1869.

2) Jamin, l. c. p. 303.

3) Ausser Quarz finden sich in Jamin's Tabelle (l. c.) noch folgende Krystallmedien: Turmaline, Spath, Alaun, Hyalit.

4) Dorn, Vorlesungen über theor. Optik, gehalten an der Univ. Königsberg von Dr. F. Neumann. p. 179.

Man erhält dann eine allgemeinere Definition des Polarisationswinkels überhaupt, da für alle isotropen Medien, die Jamin untersucht hat, für den Winkel, dessen Tangente gleich dem Brechungsindex des Mediums ist, dieser Gangunterschied $= \frac{1}{2}\lambda$ ist. Die Definition lässt sich auch auf circular- und elliptisch-polarisierende Medien ausdehnen.

Um nun den Quarz in seiner Eigenschaft als elliptisch-polarisierendes Medium bezüglich des reflectirten Lichtes zu untersuchen, wurden Spiegelflächen so angeschliffen, dass die gebrochene Welle den Krystall im Gebiete der elliptischen Polarisation durchsetzte, wenn das Licht in der Nähe des Polarisationswinkels auffiel.

Es kamen zwei aus einem *R*- und *L*-Quarz geschnittene Prismen zur Untersuchung.

Die nicht zur Spiegelung benutzte Fläche war bei den Prismen so gegen die Spiegelfläche orientirt, dass das den Krystall durchsetzende Licht, wenn das einfallende die Fläche in der Nähe des Polarisationswinkels trifft, unter fast senkrechter Incidenz auf der Hinterfläche anlangt, also fast ganz durch dieselbe hindurchtritt.¹⁾ Dadurch ist der Einfluss des aus dem Krystall zurückkommenden Lichtes auf das reflectirte möglichst und jedenfalls besser vermieden, als wenn man die Hinterfläche mit einer flüssigen, später erstarrenden Schicht bestreicht, die ungefähr denselben Brechungsindex wie der Quarz hat und durch Beimengung von Russ als absorbirendes Medium wirkt. Dieses Verfahren musste ich bei den früher untersuchten Quarzplatten in Anwendung bringen. Im übrigen war die Beobachtungsmethode die oben beschriebene.

Die Beobachtungsergebnisse sind folgende:

1) Die Zeichnung Taf. IV Fig. 1 möge den Gang der Lichtstrahlen noch besser veranschaulichen. Dieselbe gibt einen Grundriss des Prismas.

Einfalls- winkel φ	Ablesungen am Ocul. Nicol		$x = \frac{S}{P}$	Ablesungen am Bab. Comp.		δ in $\frac{1}{2} \lambda$
1) <i>R</i> -Quarzprisma.						
0	1127°	43'	1,0	53,179		0,0
55° 50'	148	33	0,0218	52,475		0,062
56 5	51	58	164	455		63
— 20	55	31	109	048		97
— 35	59	31	0,0047	51,686		0,132
— 50	62	10	0,0006	49,546		331
57 5	62	1	0,0012	44,523		690
— 20	59	29	48	43,243		880
— 35	55	18	0,0112	42,680		930
— 50	50	36	186	470		950
90 —	1122	23	1,0	41,976		1,0

2) *L*-Quarzprisma.

Die für den *L*-Quarz gefundenen Zahlen stimmen mit den obigen so nahe überein, dass eine weitere Mittheilung nur eine Copie der obigen Tabelle liefern würde. Die vorkommenden Abweichungen sind genügend durch Beobachtungsfehler zu erklären.

Die Beobachtungen haben somit ergeben:

1) Durch Reflexion an der Grenze durchsichtiger elliptisch-polarisirender Medien bleibt linear polarisirt einfallendes Licht nicht bei allen Incidenzwinkeln in diesem Zustande. Fällt das Licht in der Nähe des Polarisationswinkels auf, so ist das reflectirte elliptisch polarisirt.

2) Ein Unterschied in der Rotationsrichtung findet bei der Reflexion an links- und rechtsdrehenden Medien aus derselben Substanz nicht statt.

3) Auch die Abnahme und das Anwachsen des Amplitudenverhältnisses der beiden Componenten findet an beiden Arten in gleicher Weise statt.

4) Die starke Schwächung der einen Amplitude und die damit verbundene starke Drehung der Polarisations Ebene durch Reflexion scheint eine Eigenthümlichkeit dieser Medien zu bilden.¹⁾

1) Die Beobachtungen an senkrecht zur Axe geschnittenen Quarzplatten ergeben für $\varphi = 56^\circ 50'$, $x = 0,01022$ (Jamin, Ann. de chim. et de phys. 29. p. 303. 1850); ich finde für diesen Winkel $x = 0,0006$.

B. Theoretischer Theil.

Es war natürlich von grossem Interesse, die Beobachtungsergebnisse mit den in neuerer Zeit aufgestellten Theorien zu vergleichen.

Ueber die an der Grenze polarisirender Medien auftretenden Bewegungsvorgänge haben besonders die Herren E. Ketteler und W. Voigt theoretische Untersuchungen angestellt. Inwieweit ihre Resultate mit den Experimenten übereinstimmen, soll im Folgenden gezeigt werden.

I. Die Voigt'sche Theorie.

Im 19. Bande dieser Annalen entwickelt Hr. Voigt eine Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Medien.¹⁾ Er definiert als solche diejenigen, für deren Schwingungen das Princip der Energie gilt.²⁾ Es müssen diese Media eine sehr geringe Absorptionsfähigkeit besitzen; streng müsste dieselbe = 0 sein. Ein solcher Körper ist ohne Frage der Quarz; man wird daher die Resultate der Theorie auf diesen anwenden dürfen und die für ihn beobachteten Thatsachen mit denselben vergleichen und Schlüsse aus dieser Vergleichung ziehen können.

Für unseren augenblicklichen Zweck ist hauptsächlich die Behandlung des Reflexionsproblems von Interesse. Der Verfasser entwickelt³⁾ aus seiner Theorie unter Anwendung einer Erweiterung des Kirchhoff'schen Grenzprincipes allerdings nur Gleichungen, die für circular-polarisirende Medien gelten; es lässt sich jedoch zeigen, dass diese Formeln auch auf den Quarz Anwendung finden.

Ich knüpfe zu dem Zwecke an die sechs Gleichungen an, die Wied. Ann. 19. p. 886 (und 889) entwickelt sind:

$$A_1 = a_1 + b_1 + \dots \quad A_2 = a_2 - \dots \text{etc.}$$

Es sind dies Relationen zwischen physikalisch weiter noch nicht definirten Constanten; diese Constanten treten

1) Voigt, Wied. Ann. 19. p. 873. 1883.

2) Voigt, l. c. p. 874.

3) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 522. 1884.

als Coëfficienten früher entwickelter Functionen auf. Ueber die einzelne Grösse kann man auch nichts weiter aussagen, dagegen kann man eine Zahl derselben so zu einem Complex vereinigen, dass man diese zusammengesetzte Grösse mit den aus der geläufigeren Anschauung vom Fresnel'schen Ellipsoid folgenden Constanten identificiren kann. Diese Identificirung wollen wir im Folgenden vornehmen.

Setzt man in die aus der Theorie für die Lichtbewegung folgenden Differentialgleichungen ¹⁾ als Integrale lineare Functionen von $\sin(t/T - \rho/\lambda) 2\pi$ ein, wo $\rho = lx + my + nz$ und l, m, n die Richtungscosinus der Wellennormale bedeuten, so kann man das Fresnel'sche Gesetz für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ableiten.

Hr. Voigt ²⁾ findet für dieses die Gleichung:

$$\frac{l^2}{\omega^2 - \frac{B_1}{T}} + \frac{m^2}{\omega^2 - \frac{B_2}{T}} + \frac{n^2}{\omega^2 - \frac{B_3}{T}} = 0,$$

wo ω die Geschwindigkeit bezeichnet,

$$B_1 = e + b_1 - b_1' \cdot 2\pi/T \text{ etc. und}$$

$\Gamma = m + r - nr^2$ gesetzt sind; [e ist die Elasticitätsconstante, b_1, b_1' sind die in den besprochenen Relationen auftretenden Constanten, T ist die Schwingungsdauer für die betreffende Lichtwelle, $\tau = 2\pi/T$ und m, r, n endlich Coëfficienten, die in den früher erwähnten Functionen vorkommen].

Die Grössen $2\sqrt{B_1/\Gamma}$ etc. sind nichts anderes, als die Haupttaxen des Fresnel'schen Ellipsoides. Legt man nämlich den Betrachtungen die von Green aufgestellte Potentialfunction für krystallinische Medien zu Grunde, so ergibt sich für die Geschwindigkeit die Gleichung:

$$\frac{l^2}{\omega^2 - a^2} + \frac{m^2}{\omega^2 - b^2} + \frac{n^2}{\omega^2 - c^2} = 0,$$

wo a, b, c die halben Haupttaxen sind; aus Vergleichung der Relationen folgt die Richtigkeit der Behauptung.

Diese Ueberlegung werden wir später zu benutzen haben.

1) Voigt, Wied. Ann. 19. p. 886. 1883.

2) Voigt, l. c.

Es soll nun zunächst die in der Grenze geleistete Arbeit betrachtet werden.

Der Grenzübergang an polarisirenden Medien.

Um die für diese Medien gültigen Intensitätsformeln zu entwickeln führt der Verfasser die folgende Grenzbedingung¹⁾ ein:

„Die in der Grenze zweier Medien von den ponderablen Theilen ausgehenden, auf die Aethertheile wirkenden Kräfte leisten eine Arbeit, die einem vollständigen Differentialquotienten nach der Zeit gleichzusetzen ist.“

Um das Princip analytisch zu formuliren, müssen die an der Grenze wirkenden Kräfte betrachtet werden. Dieselben zerfallen in zwei Theile²⁾; die einen rühren her von den für krystallinische Medien entwickelten Gliedern; hinzu kommen dann die Kräfte, welche die elliptische Polarisation hervorrufen.

Für diese lässt sich der von Hrn. Voigt aufgestellte Arbeitswerth³⁾ direct verwerthen, da derselbe allgemeine Gültigkeit besitzt; denn Band 19 p. 893 § IV wird erwähnt, dass diese Kräfte für isotrope circular polarisirende wie für krystallinische elliptisch polarisirende Medien ganz gleiche analytische Ausdrücke haben.

Der andere Theil der Arbeit wird für Quarz auf dieselbe Form zu bringen sein, wie ihn Hr. Voigt für isotrope Medien ableitet, nur wird der constante Coëfficient der Formel einen anderen Werth erhalten.

Die an der Grenze wirkenden Kräfte sind einmal die vom Aether herrührenden elastischen Druckcomponenten⁴⁾:

$$X_z = -e \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right); \quad Y_z = -e \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right); \quad Z_z = -2e \frac{\partial w}{\partial z}.$$

hier sind:

e die Elasticitätsconstante,

1) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 513. 1884.

2) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 524. 1884.

3) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 527. 1884.

4) G. Kirchhoff, Vorles. über Mechanik. Vorles. 11. p. 121.

$u v w$ die Verrückungscomponenten nach den Coordinatenaxen,

X_z, Y_z, Z_z die bekannten Druckkräfte, dann die von den zwischen Körper und Aethermoleculen wirkenden Kräften herrührenden Glieder¹⁾:

$$- \mathfrak{A}_3 = b_2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) + b_2' \frac{\partial}{\partial t^2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right);$$

(b_2 und b_2' siehe oben),

da nun als Integrale der Differentialgleichungen lineare Functionen des $\sin 1/\tau (t - \rho/\omega)$ gelten²⁾, wo $1/\tau = 2\pi/T$ ist, so wird man setzen können:

$$- \mathfrak{A}_3 = \left(b_2 - \frac{b_2'}{r^2} \right) \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \text{ und}$$

$$- \mathfrak{B}_3 = \left(b_1 - \frac{b_1'}{r^2} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)$$

$$- \mathfrak{C}_3 = \left(a_3 - \frac{a_3'}{r^2} \right) \frac{\partial w}{\partial z} + \left(c_1 - \frac{c_1'}{r^2} \right) \frac{\partial v}{\partial y} + \left(c_2 - \frac{c_2'}{r^2} \right) \frac{\partial u}{\partial x}$$

(a, a_1, c, c_1 siehe oben).

Mit Heranziehung der Incompressibilitätsbedingung wird die letzte Gleichung:

$$- \mathfrak{C}_3 = \left[a_3 - \frac{a_3'}{r^2} - \left(c_1 - \frac{c_1'}{r^2} \right) \right] \frac{\partial w}{\partial z} + \left[c_2 - \frac{c_2'}{r^2} - \left(c_1 - \frac{c_1'}{r^2} \right) \right] \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Diese Formeln gelten ganz allgemein für krystallinische Medien mit drei Symmetrieebenen. Für den optisch einaxigen Quarz vereinfachen sich die Gleichungen noch.

Zunächst $B_1 = B_2$ ³⁾, da in diesem Falle das Fresnel'sche Ellipsoid ein Rotationsellipsoid wird. Berechnet man ferner aus den für diese Medien gültigen Geschwindigkeitsformeln:

$$v_0^2 = a^2; \quad v_e^2 = a^2 + (a^2 - c^2) \sin^2 u,$$

wo u den Winkel zwischen optischer Axe und Wellennormale bedeutet, die Grösse der Hauptaxen a und c , so findet

1) Voigt, Wied. Ann. 19. p. 886. 1883.

2) s. oben p. 461.

3) s. oben p. 461.

man für Quarz aus den Beobachtungen $n_0 = 1/v_0 = 1,5471$
 $n_e = 1/v_e = 1,5563$:

$a = 0,6463$; $b = c = 0,6426$; $(a^2 - c^2) = 0,0046$,
 also auch $B_1' - B_3' = 0,0046$.¹⁾

Man wird nun sehr angenähert $B_1 = B_3$ setzen dürfen, und überhaupt die zwischen den optischen Constanten vorkommenden Differenzen als Grössen höherer Ordnung betrachten können. Dadurch vereinfachen sich die oben erwähnten Relationen sehr beträchtlich, man erhält statt der sechs angegebenen²⁾ Relationen folgende zwei:

$$a - b - c + e = b + e$$

$$a' - b' - c' = b'.$$

Daraus folgt dann, wenn man wieder $e + b - b' / \tau^2 = B$ setzt:

$$X_z - \mathfrak{A}_3 = B \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right); \quad Y_z - \mathfrak{B}_3 = B \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right);$$

$$Z_z - \mathfrak{C}_3 = 2B \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Die gesammte von diesen Kräften geleistete und in Betracht kommende Arbeit wird dann:

$$\mathfrak{S} = B \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) u' + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) v' + 2 \frac{\partial w}{\partial z} w' \right].$$

Vergleicht man diese Relation mit der³⁾ von Hrn. Voigt angegebenen, so findet man, dass sich diese aus jener ableitet, wenn man einfach $\varepsilon = B$ setzt.

Unter den gemachten Annahmen lässt sich dann auch zeigen, dass „B“ durch einen ganz analogen Werth zu ersetzen ist, wie in der Voigt'schen Untersuchung die Grösse ε . Leitet man nämlich für ein Coordinatensystem, das so liegt, dass die Wellenebene mit der xy -Ebene zusammenfällt, die Differentialgleichungen der Bewegung ab, so folgt aus diesen Gleichungen:

$$\omega_1^2 \Gamma = B_1,$$

$$\omega_2^2 \Gamma = B_1 - (B_1 - B_3) \sin^2 \varphi,$$

1) wo $B_1' = B_1 / \Gamma$ etc. sind.

2) Voigt, Wied. Ann. 19. p. 886. 1883.

3) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 525. 1884.

wo q den Winkel zwischen optischer Axe und Normale bedeutet und $\Gamma = m + r - nr^2$ zu setzen ist; da $(B_1' - B_3') \sin^2 q$ sehr klein¹⁾ ist, wird man $B_1 = B = \omega^2(m + r - nr^2)$ setzen dürfen, und für ε besteht die Relation²⁾:

$$\varepsilon = \left(e + a - \frac{a^1}{r^2} \right) = \omega^2(m + r - nr^2),$$

wo r und n die für isotrope Medien gültigen Constanten sind.

Gibt man die oben gemachten Annahmen zu, so lässt sich die Voigt'sche Theorie der Reflexion direct auf den Quarz anwenden; es werden ohne weiteres die vom Verfasser gegebenen Endformeln zur Vergleichung mit der Erfahrung benutzt werden können.

Es soll dies im Folgenden geschehen. Als Integrale der Differentialgleichungen gelten folgende Grössen³⁾:

$$r_e = E_p \sin \psi_e, \text{ wo } \psi_e = \frac{1}{r} \left(t - \frac{\rho_e}{\omega} \right)$$

ist, und r die Verrückungscomponente in der Einfallsebene bedeutet:

$$\begin{aligned} v_e' &= E_e' \sin \psi_e + E_e'' \cos \psi_e, \\ r_r &= R_p' \sin \psi_r + R_p'' \cos \psi_r, \\ v_r &= R_e' \sin \psi_r + R_e'' \cos \psi_r. \end{aligned}$$

Unter Zugrundelegung dieser Werthe und aus der Combination des oben erwähnten Grenzprincipes mit dem der Continuität leitet Hr. Voigt dann die für circular polarisirende Medien gültigen Intensitätsformeln für das reflectirte Licht ab, die dann unter gewissen Annahmen auf ziemlich einfache Form gebracht werden können.⁴⁾

Diese Gleichungen benutze ich im Folgenden, will sie

1) Bei meinen Versuchen war $q < 3^\circ$, also $\sin^2 q < 0,0025$, daher $(B_1' - B_3') \sin^2 q < 0,000\ 012$. Es ist durch die gemachten Annahmen und Vereinfachungen eigentlich der Quarz zu einem isotropen Körper geworden; dies direct anzunehmen, schien nicht gerathen, da es die der Theorie eigene Combination der Constante ist, welche die Vereinfachungen als gültig erscheinen lässt.

2) Voigt, Wied. Ann. 19. p. 884. 1883.

3) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 531. 1884.

4) Voigt, Wied. Ann. 21. p. 532. 1884.

aber noch durch die Annahme vereinfachen, dass in dem Integrale:

$$v_e = E'_i \sin \psi_e + E''_i \cos \psi_e$$

$E''_i = 0$ wird; dann ist das einfallende Licht linear polarisirt.

Man kann jetzt setzen $E'_i = \sin \alpha$; $E_p' = \cos \alpha$, wo α das Polarisationsazimuth im einfallenden Lichte ist.

Man erhält dann:

$$NR_{p'} = -\cos \alpha [\cos(\varphi - \varphi_1) \sin(\varphi + \varphi_1) \sin(\varphi - \varphi_2) + \cos(\varphi - \varphi_2) \sin(\varphi + \varphi_2) \sin(\varphi - \varphi_1)],$$

$$NR_{p''} = -\sin \alpha [\sin(\varphi + \varphi_2) \sin(\varphi - \varphi_1) - \sin(\varphi + \varphi_1) \sin(\varphi - \varphi_2)],$$

$$NR_{i'} = \sin \alpha [\cos(\varphi + \varphi_2) \sin(\varphi + \varphi_1) \sin(\varphi - \varphi_2) + \cos(\varphi + \varphi_1) \sin(\varphi + \varphi_2) \sin(\varphi - \varphi_1)],$$

$$NR_{i''} = \frac{1}{2} \cos \alpha \sin 2\varphi (\sin 2\varphi_1 - \sin 2\varphi_2).$$

Da nun die Brechungsindices der L - und R -Welle sehr wenig voneinander verschieden sind, so wird man setzen können:

$$\varphi_2 = \varphi_1 + \Delta\varphi' \text{ und } (\Delta\varphi')^2 = 0;$$

dann vereinfachen sich die obigen Relationen bedeutend, und man erhält, wenn man noch setzt:

$$d = \varphi - \varphi_1, \quad s = \varphi + \varphi_1;$$

$$NR_{p'} = \cos \alpha \{(\cos^2 d \sin s - \cos 2\varphi_1 \sin d) \Delta\varphi' - \sin 2d \sin s\} \\ = a_p \Delta\varphi' + b_p,$$

$$NR_{p''} = -\sin \alpha \sin 2\varphi \Delta\varphi' = a_p' \Delta\varphi',$$

$$NR_{i'} = \sin \alpha \{ \sin 2s \sin d + \Delta\varphi' (\cos^2 s \sin d - \cos 2\varphi_1 \sin s) \} \\ = a_i \Delta\varphi' + b_i,$$

$$NR_{i''} = -\cos \alpha \sin 2\varphi \cos 2\varphi_1 = a_i' \Delta\varphi'.$$

Um aus diesen Werthen eine Gleichung für die Phasendifferenz abzuleiten, die die beiden Componenten im reflectirten Lichte zeigen, wollen wir setzen:

$$R_{p'} = R_p \cos \mu \quad R_{p''} = R_p \sin \mu, \quad R_{i'} = R_i \cos \nu \quad R_{i''} = R_i \sin \nu,$$

so wird: $r_r = R_p \sin(\psi_r + \mu)$, $v_r = R_i \sin(\psi_r + \nu)$

und $\mu - \nu = \delta$ wird die Phasendifferenz der Componenten sein; berechnet man weiter, so folgt:

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{R_{p''}}{R_{p'}}, \quad \operatorname{tg} \nu = \frac{R_{i''}}{R_{i'}}$$

und dann:

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg}(\mu - \nu) = \frac{R_p'' R_s' - R_s'' R_p'}{R_p' R_s'' + R_p'' R_s'}$$

oder mit den oben angegebenen Abkürzungen:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{a_p' b_s + a_s' b_p}{b_s b_p + \Delta \varphi' (a_p b_s + a_s b_p)} \Delta \varphi'.$$

Für die praktische Berechnung genügt die einfachere Formel:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{a_p' b_s + a_s' b_p}{b_s b_p} \Delta \varphi'.$$

Mittelst dieser sind die folgenden Werthe berechnet worden.

Nimmt man an, dass die obige Gleichung für ein rechtsdrehendes Medium gilt, so erhält man die Gleichung für ein linksdrehendes dadurch, dass man „ $+\Delta \varphi'$ “ mit „ $-\Delta \varphi'$ “ vertauscht, es würde also aus der Gleichung folgen, dass bei *L*- und *R*-drehendem Medium ein Unterschied in der Rotationsrichtung vorhanden wäre; dieses ist durch die Versuche nicht bestätigt worden.

Berechnet man ferner für den Winkelraum $p \pm 3^\circ$, wo p der Polarisationswinkel ist, die Werthe der Phasendifferenz nach jener Formel, so erhält man Werthe, die zwischen $0,000\ 117 \frac{1}{2} \lambda$ und $0,000\ 199 \frac{1}{2} \lambda$ liegen, die also bedeutend kleiner sind, als die beobachteten.

Es führen uns also die von Hrn. Voigt benutzten Grenzprincipien unter Zugrundelegung seiner Lichttheorie nicht zu einer mit der Erfahrung in Einklang stehenden Lösung der Aufgabe.

Die Ketteler'sche Theorie.

Den Lichtübergang an der Grenze elliptisch-polarisirender Medien behandelt auch Hr. Ketteler in seinem vor kurzen erschienenen Werke: „Theoretische Optik, gegründet auf das Bessel-Sellmeier'sche Princip“.

Der Verfasser behandelt allerdings nur für die senkrechte Incidenz das Problem; um daher die oben beschriebenen Beobachtungsergebnisse mit den aus seinen Gleichungen und Principien gefolgerten Formeln vergleichen zu können,

hätten dieselben für beliebige Incidenz berechnet werden müssen. Da Hr. Ketteler bei Ableitung der besprochenen Gleichungen auf die Untersuchung der Reflexion an isotropen Medien zurückgeht, so war dieser Weg auch für die erweiterten Rechnungen einzuschlagen.

Wir wollen nun zunächst prüfen, ob die für isotrope Körper aus jenem Principe abgeleiteten Gleichungen mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate ergeben.

Um die für absorbirende Medien gültigen Intensitätsformeln abzuleiten, benutzt Hr. Ketteler die für vollkommen durchsichtige Medien gültigen Fresnel'schen Gleichungen. In diese wird für den Brechungsindex ein complexer¹⁾ Werth eingesetzt, wie dies zuerst von Cauchy bei Ableitung der für Metallreflexion gültigen Gleichungen eingeführt ist.

Es werden dadurch auch die Werthe R_p und R_s complex; bringt man dieselben dann auf die Normalform einer complexen Grösse „ $re^{i\delta}$ “, so bedeutet r die Amplitude und δ die Phasenänderung.

Die Ketteler'sche Formel für die auf die oben ange deutete Weise berechnete Phasendifferenz der beiden Componenten habe ich zur Berechnung und Vergleichung mit einer von Jamin an Flintglas beobachteten Reihe benutzt.

Die Formel soll zunächst mitgetheilt werden²⁾:

$$\operatorname{tg}(\delta_p - \delta_s) = \frac{2x \cos \varphi \sin^2 \varphi'}{\cos(\varphi - \varphi') \cos(\varphi + \varphi')};$$

es bedeutet:

x den Absorptionscoefficienten; φ und φ' den Einfallswinkel und Brechungswinkel; δ_p und δ_s die Phasenänderung der beiden Componenten. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten und berechneten Werthe in $\frac{1}{4}\lambda$:

1) Ketteler, Theoret. Optik. p. 195.

2) Ketteler, l. c. p. 219 (F. 33b). In der dort angegebenen Formel steht statt „ φ “ ein Winkel „ τ “, der mit φ durch die Gleichung zusammenhängt (p. 225) $x^2 = n_1^2 \sin^2 \varphi (\operatorname{ctg}^2 \tau' - \operatorname{ctg}^2 \varphi')$; n_1 = absolute Brechungsindex der Luft = 1 (1,00029). Für Glas ist $x^2 = 0$, daher $\tau' = \varphi$.

Incidenz	berechn. nach Cauchy's Gl.	beob- achtet	berechn. nach Ketteler's Gleichung
53°	0,027	0,026	0,024
55	41	39	37
57	71	41	—
59	0,223	0,217	0,202
59,5	382	401	388
60	623	640	644
61	842	877	867
63	910	939	948
$n = 1,714$	$\kappa = 0,0446$		$p = 59^\circ 45'$

Die Uebereinstimmung ist vollkommen befriedigend und theilweise besser als die aus Cauchy's Gleichung berechnete. Jedoch leidet die Formel an zwei Mängeln, die wohl Bedenken gegen ihre Gültigkeit zulassen.

Erstens ist dieselbe nicht allgemein gültig. Jamin hat gefunden, dass alle durchsichtigen Medien, deren Brechungsindex $< 1,46$ ist, negative Reflexion zeigen (d. h. die Phase des senkrecht zur Incidenzebene polarisirten Lichtes ist gegen die parallele Komponente beschleunigt). Für solche Medien muss $\text{tg}(\delta_p - \delta_s) < 0$ werden. In der obigen Gleichung kann aber nur das Glied $\cos(\varphi + \varphi') < 0$ werden. Für den Polarisationswinkel „ p “ ist $\cos(\varphi + \varphi') = 0$ für:

$$\begin{array}{l} \text{Winkel} < p \text{ ist } \cos(\varphi + \varphi') > 0 \\ \text{''} > p \text{ '' '' '' '' } < 0. \end{array}$$

Es gibt somit die Ketteler'sche Formel nur Körper positiver Reflexion.

Dann steht aber die Ableitung der Gleichung mit der Erfahrung in Widerspruch. Hr. W. Wernicke¹⁾ hat durch eine auf einfache Ueberlegung gestützte Experimentaluntersuchung gezeigt, dass durch Reflexion an wenig absorbirenden Medien die parallel zur Incidenzebene polarisirte Komponente keine merkliche Phasenänderung erleidet.

Die Ketteler'sche Theorie ergibt²⁾:

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 25. p. 203. 1885.

2) Ketteler, Theoret. Optik. p. 216 (F. 26) und p. 219 (F. 33); letztere ist oben etwas umgeformt, da sie in dieser Gestalt für die numerische Berechnung bequemer erscheint.

$$\operatorname{tg} \delta_s = \frac{2 \kappa \cos \varphi \sin^2 \varphi'}{\sin(\varphi - \varphi') \sin(\varphi + \varphi')}$$

$$\operatorname{tg} \delta_p = \frac{8 \kappa \cos \varphi \sin^2 \varphi' \cos^2 \varphi'}{\sin 2(\varphi - \varphi') \sin 2(\varphi + \varphi') - 16 \kappa^2 \sin^4 \varphi' \cos^2 \varphi'}$$

Berechnet man numerisch, so ergibt sich z. B.:

für φ	=	53°	59°	65° 15'	}	$\frac{1}{2} \lambda$
„ δ_s	=	0,008	0,007	0,008		
„ δ_p	=	0,032	0,213	0,970		
$\delta = \delta_p - \delta_s$	=	0,024	0,206	0,962		
beobachtet		0,026	0,217	0,959		

Man erhält im allgemeinen bessere Uebereinstimmung, wenn man die Grösse δ_s nicht gegen δ_p vernachlässigt. Jedenfalls sind die von der Theorie verlangten Grössen hinreichend, um sich bei Versuchen, wie sie W. Wernicke angestellt hat, bemerklich zu machen.

Die Ketteler'sche Theorie der Reflexion an isotropen Medien führt somit zu Widersprüchen mit der Erfahrung.

Das Reflexionsproblem für polarisirende Medien behandelt der Verfasser nur für senkrechte Incidenz. Da die von ihm für diese Medien aufgestellten Differentialgleichungen¹⁾ durch Integrale befriedigt werden können, die vollkommen dieselbe Form haben, wie die für inactive Medien gültigen, so müssen auch die aus den Grenzbedingungen — da auch diese dieselben sind — folgende Relationen für die Intensitäten und Phasenänderungen im reflectirten Lichte gleiche Werthe wie früher erhalten. Hr. Ketteler²⁾ setzt auch einfach in die für inactive Medien gültigen Gleichungen die Werthe der Brechungs- und Extinctionscoefficienten der L - und R -Welle ein.

Da vorläufig Versuche noch nicht vorliegen, die die Frage beantworten, ob auch bei diesen Medien nur die parallel, der Incidenzebene polarisirte Componente Phasenänderungen erfährt durch Reflexion, meine oben beschriebenen Versuche aber nur eine Phasendifferenz der beiden Com-

1) Ketteler, l. c. p. 388 u. 389.

2) Ketteler, l. c. p. 431.

ponenten nachweisen, so würde auch vorläufig eine erweiterte, für beliebige Incidenzwinkel gültige Berechnung der in Frage stehenden Grössen noch nicht mit der Erfahrung verglichen werden können.

Ich hoffe, auf einem anderen Wege die von Hrn. Wernicke für diese Medien noch nicht durchgeführte Untersuchung ausführen zu können, und denke, dass mich die von Hrn. Geheimrath v. Helmholtz vorgeschlagene Methode, die sich auf die Resultate der oben beschriebenen Experimentaluntersuchung stützt, zum Ziele führen wird.

VIII. *Ueber die Deformation der Metallplatten durch Schleifen; von H. Muraoka.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 2—4.)

§ 1. In einer kleinen Arbeit über japanische Spiegel¹⁾ theilte ich die merkwürdige Eigenschaft der festen Körper mit, dass sie als dünne Platten durch Risse oder Schleifen nach der geritzten oder geschliffenen Seite convex werden. Die Ursache dieser Deformation suchte ich in der molecularen Spannung. Da diese Eigenschaft der festen Körper bis jetzt vollständig unbekannt war, und ein etwas eingehenderes Studium derselben wohl zur Kenntniss der molecularen Kräfte beitragen könnte, so unternahm ich es, einige messende Bestimmungen für Metalle auszuführen. Damals bemerkte ich, dass die Convexität von der Dicke der Platte abhängig sei. Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, den Krümmungsradius zunächst als Function der Dicke darzustellen, und dann Beziehungen zwischen der biegenden Wirkung des Schleifens und der Elasticitätsconstante zu finden.

§ 2. Zur Bestimmung der Krümmung darf man nicht etwa die zu untersuchende Platte einfach schleifen und den Krümmungsradius messen, sondern man muss die Defor-

1) Muraoka, Wied. Ann. 22. p. 249. 1884.

mation während des Schleifens verhindern; denn sonst kann die Platte unmöglich gleichmässig geschliffen werden, was für die messenden Zwecke nothwendig ist. Hierzu ist die Anwendung des Wood'schen Metalles vorzüglich geeignet, wie ich dies in der Notiz¹⁾ „über japanische Spiegel“ beschrieben habe. Es wurde nämlich von Holz ein Kästchen gefertigt, dessen Boden die Form der zu untersuchenden Metallplatte hatte und etwas grösser war als diese. In dasselbe wurde die zu schleifende Platte hineingelegt, sodass sie auf der Mitte des Bodens zu liegen kam. Das Kästchen wurde dann in warmes Wasser hineingesenkt und das Wood'sche Metall auf der Metallplatte geschmolzen und langsam abgekühlt. So erhielt man die Platte mit dicker Belegung von Wood'schem Metall, welche man schleifen konnte, ohne dass eine Krümmung während des Schleifens stattfand. Hat man das Schleifen und Poliren in geeigneter Weise ausgeführt, so braucht man nur die Platte in warmes Wasser hineinzulegen und vom Wood'schen Metalle zu befreien, um die Deformation erfolgen zu lassen. Es zeigte sich aber, dass das Wood'sche Metall stellenweise nicht gut an der Metallplatte haftete. Deshalb wurde die Platte zunächst unter Anwendung des gewöhnlichen Löthwassers mit Wood'schem Metalle überzogen und darauf in obiger Weise behandelt. Im warmen Wasser wurde dann die Platte von dem Wood'schen Metalle so benetzt, als ob sie amalgamirt wäre.

§ 3. Zum Schleifen wurden anfänglich harte ebene Thonschieferstücke benutzt. Da es aber für die angewandte Messungsmethode günstiger war, die Platte von vornherein etwas rund zu schleifen, so wurde aus dickem Glase eine concave Schleifschale gefertigt und die in beschriebener Weise präparirte Metallplatte mit Granatpulver von verschiedener Feinheit geschliffen, wie man bei der Herstellung der Glaslinsen verfährt. Das letzte Feinschleifen geschah mit japanischer Kirschenkohle, wie sie gewöhnlich zur Bearbeitung der Schmucksachen gebraucht wird. Schliesslich wurde die Platte

1) Muraoka, Wied. Ann. 25. p. 138. 1885.

mit einem Gemisch von Schmirgel und Thon polirt. Die Fläche war dann blank genug, um für die angewandte Spiegelungsmethode benutzt zu werden. Für weiche Metalle, wie Zinn, war zum Poliren die Anwendung von Leder und Ochsenhornpulver geeignet.

§ 4. Zur Bestimmung des Krümmungsradius bediente ich mich der Methode durch Spiegelung. Die geschliffene Metallplatte wurde vertical aufgestellt, ihr gegenüber eine Lichtquelle in gleicher Höhe angebracht, welche man mittelst einer Schlittenvorrichtung parallel zur Metallplatte verschieben konnte. Als Maassstab an der Metallplatte dienten zwei in einen Rahmen eingespannte feine Seidenfäden, zu welchen noch ein dritter senkrecht stand. Die mit diesem Maassstabe versehene Platte wurde auf einem beliebig verstellbaren Gestell angebracht und so aufgestellt, dass die parallelen Fäden vertical zu liegen kamen und das Lichtbild auf dem horizontalen Faden sich bewegte, wenn die Lichtquelle auf dem Schlitten verschoben wurde. Die Verschiebung des Lichtes geschah immer so weit, bis sein Bild mit einem der verticalen Fäden zusammenfiel. Die Lichtquelle wurde mit einem Zeiger und einem feinen Spalte versehen, dessen Breite man beliebig ändern konnte. Die Einstellung des Lichtes konnte man an dem Maassstab des Schlittens ablesen. Das Spiegelbild wurde natürlich mit Fernrohr beobachtet. Bezeichnet:

L die Verschiebung des Lichtes,

l diejenige des Bildes,

A die Distanz zwischen der Metallplatte und dem Schlitten,

r den Krümmungsradius, so findet bei convexem Spiegel die Beziehung statt:

$$(1) \quad r = \frac{2Al}{L-2l}.$$

Sollte dieses r der Krümmungsradius sein, welchen man erhält, wenn die Krümmung nur durch die Wirkung des Schleifens erfolgt, so müsste man, um ihn zu erhalten, die Metallplatte vollständig eben schleifen und nach der Ablösung des Wood'schen Metalles die Messung vornehmen. Es ist aber eine schwere Arbeit, eine Fläche vollkommen

eben zu machen und darauf hin zu prüfen. Deshalb schliß ich die Platte von vornherein convex und bestimmte den Krümmungsradius vor und nach der Ablösung des Wood'schen Metalles. Aus diesen beiden Werthen der Krümmungsradien kann man denjenigen Krümmungsradius berechnen, welchen man erhalten würde, wenn die Platte anfänglich eben geschliffen wäre; ich nenne ihn kurz den „reducirten Radius“.

§ 5. Um den reducirten Radius r aus den Radien r_1 und r_2 vor und nach der Deformation zu berechnen, muss man sich zunächst eine Vorstellung machen, von welcher Art eigentlich die Deformation ist. Nehmen wir der Einfachheit wegen einen parallelepipedischen dünnen Stab und machen auf einer Seitenfläche senkrecht zur Längsrichtung parallele Risse, so findet an jedem Risse die Biegung statt, und wenn alle Risse und ihre Entfernungen gleich sind, so muss der Stab nach der Deformation die Form eines regelmässigen Polygons annehmen, dessen Grenzwert ein Kreis ist. Wenn wir also anstatt Risse zu machen, senkrecht zur Längsrichtung gleichmässig schleifen — was dasselbe bedeutet, wie unzählig viele feine Risse machen —, so müssen wir aus dem parallelepipedischen Stabe einen kreisförmig gebogenen Stab erhalten. Nun wollen wir aber, weil ein parallelepipedischer Stab von vollkommen ebenen Seitenflächen schwer herzustellen ist, statt dessen einen von vornherein kreisförmigen Stab herstellen und diesen der deformirenden Wirkung des Schleifens aussetzen. Es fragt sich dann, welche Form erhält der Stab nach der Deformation? Bezeichnet man das Bogenelement zwischen den beiden Rissen des Schleifens mit ds und den zugehörigen Contingenzwinkel mit $d\varphi$, so sind, wenn das Schleifen gleichförmig geschieht, ds und $d\varphi$ constant, somit auch $ds/d\varphi = \text{constant}$. Die Form des Stabes nach der Deformation ist also ein Kreis, denn $ds/d\varphi$ gibt den Krümmungsradius an.

Es handelt sich nun um die Berechnung des reducirten Radius r aus den beobachteten Werthen r_1 und r_2 . Sei AOB

(Fig. 2) ein Kreisbogen, dessen Radius r ist. Wird eine Tangente als Abscissenaxe und die Normale dazu als Ordinatenaxe angenommen, so gilt für den Kreis die Gleichung:

$$x^2 + (r - y)^2 - r^2 = 0.$$

Ist der Winkel φ klein genug, so kann man das Quadrat von y vernachlässigen, und es wird aus der Gleichung:

$$y = \frac{x^2}{2r}.$$

Danach haben wir für den Metallstab nach der Deformation die Gleichungen:

$$y_1 = \frac{x^2}{2r_1}, \quad y_2 = \frac{x^2}{2r_2},$$

woraus folgt:

$$y_2 - y_1 = \frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Dies ist der Ausdruck für die Senkung der Stelle x durch Deformation. Da wir überhaupt mit kleiner Krümmung zu thun haben, so nehme ich hier an, dass im Falle der Stab anfänglich gerade ist, auch die nämliche Senkung $y_2 - y_1$ stattfindet, dann stellt die Gleichung:

$$(2) \quad y = \frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

die Curve nach der Deformation des parallelepipedischen Stabes dar. Weil die Krümmung sehr klein ist, so kann man sie einfach dem zweiten Differentialquotienten gleich setzen und erhält als Werth des reducirten Radius den Ausdruck:

$$(3) \quad r = \frac{1}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}}.$$

Man sieht, dass $r = r_2$ wird für $r_1 = \infty$. Hiernach kann man die Curvengleichung (2) auch schreiben:

$$(2_a) \quad y = \frac{x^2}{2r}.$$

§ 6. Die Formeln (2) und (3) leitete ich ab unter der Annahme eines parallelepipedischen Stabes, dessen eine Seitenfläche senkrecht zur Längsrichtung geschliffen wird. Die

Behandlung eines solchen Stabes war äusserst schwierig. In erster Linie war das Schleifen senkrecht zur Längsrichtung fast unmöglich. Wenn nämlich das Schleifen so weit vorgeschritten war, dass man die Platte poliren konnte, so blieben immer grössere Risse zurück, und wenn man sie mit grosser Mühe wegschaffte, so kamen wieder neue hinzu. Noch schlimmer war die Unregelmässigkeit der Deformation, besonders bei grösserer Länge des Stabes. Diese Schwierigkeiten waren bei einer kreisförmigen Scheibe, wenn sie ohne Richtungsvorzug geschliffen wurde, viel geringer, und ich nahm daher für alle Versuche die letztere Form und machte die Annahme, dass die Formel (3) annäherungsweise gültig sei. Die Versuche zeigten, dass, wenn das Schleifen und die Politur gleichmässig geschieht, die Grösse der Krümmung unabhängig ist von der Richtung des Schleifens oder des Polirens.

Anfänglich verfertigte ich aus Kupferplatten von verschiedener Dicke kreisförmige Scheiben von 4 cm Durchmesser und bestimmte bei jeder Scheibe den Krümmungsradius an verschiedenen Stellen und nahm das Mittel. Die erhaltenen Werthe von r für verschiedene Dicken waren aber so unregelmässig, dass man aus den Zahlen keinen Zusammenhang zwischen Dicke und Krümmungsradius finden konnte. Die Ursache dieser Unregelmässigkeit ist sicher darin zu suchen, dass die Elasticität sehr von der Behandlung abhängig ist. Es ist bekannt, dass eine käufliche Metallplatte nicht an allen Theilen gleiche Elasticität besitzt, und letztere ist ja auch bei gewalzten Platten abhängig von der Richtung. Zur grösseren Sicherheit verwendete ich daher nur eine Kreisscheibe, glühte sie in starkem Kohlenfeuer zwischen zwei ebenen Ziegelsteinen aus und liess sie an. Nach der Abkühlung wurde sie mit Säure gewaschen, um sie von der Oxydschicht zu befreien. Darauf wurde sie an einer Seite mit Wood'schem Metalle in beschriebener Weise belegt und an der anderen Fläche geschliffen und polirt. War die Messung des Krümmungsradius vor und nach der Ablösung des Wood'schen Metalles fertig, so wurde dieselbe Scheibe wieder ausgeglüht und in genau gleicher Weise behandelt

und gemessen. Diese Operation wurde wiederholt vorgenommen, sodass die Metallscheibe allmählich dünner wurde. Selbst bei dieser Sorgfalt kamen noch Unregelmässigkeiten vor. Es wurde daher bei wenig differirenden Dicken das Mittel genommen.

Die für vier Metalle, nämlich Kupfer, Messing, Stahl und Gold erhaltenen Zahlen zeigen, dass die Abhängigkeit des Krümmungsradius von der Dicke am besten durch die Formel:

$$(4) \quad r = A \cdot a^3$$

sich ausdrücken lässt, worin r den reducirten Krümmungsradius, a die Dicke und A eine von der Substanz abhängige Constante bedeutet. Der Werth von A wurde aus den beobachteten Zahlen berechnet und aus demselben wieder der Krümmungsradius r zurückberechnet. Die Werthe sind in den folgenden Tabellen enthalten:

Kupfer. $A = 84\ 100.$			Stahl. $A = 169\ 000.$		
Dicke a in Centi- metern	Krümmungsradius r in Centimetern		Dicke a in Centi- metern	Krümmungsradius r in Centimetern	
	beobacht.	berechn.		beobacht.	berechn.
0,158	324	332	0,153	594	667
0,145	262	256	0,137	444	475
0,130	193	185	0,132	345	389
0,117	135	135	0,121	313	300
0,108	112	106	0,110	264	225
Messing. $A = 94\ 100.$			Gold. $A = 268\ 000.$		
0,157	357	364	0,130	688	589
0,149	317	312	0,121	428	475
0,142	278	369	0,115	310	408
0,131	206	212	0,0931	250	216
			0,0855	175	168

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Grössen allerdings sehr gering ist, aber gegenüber den Unregelmässigkeiten, die sich für andere Metalle ergaben, muss ich sie befriedigend nennen.

Uebrigens zeigen die Zahlen für Silber und Zink, wenn

sie auch unregelmässig sind, dass die Beziehung zwischen r und a weder eine lineare, noch eine quadratische ist, dass vielmehr die cubische Gleichung am geeignetsten ist. Ein auffallendes, von den anderen gänzlich abweichendes Verhalten zeigte Antimon. Für dieses passte eine lineare Gleichung am besten.

§ 7. Suchen wir jetzt nach der Beziehung zwischen der Deformation und der Elasticitätsconstante. Die Grösse der Deformation ist offenbar abhängig erstens davon, in welcher Weise sich die Wirkung des Risses oder des Schleifens rings um die gestörte Stelle ausbreitet, und zweitens von der Elasticitätsconstante, solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird. Da ich noch nicht im Stande bin, eine allgemeine Theorie darüber aufzustellen, so knüpfe ich hier eine provisorische Betrachtung an, welche wenigstens annähernd der Wahrheit zu entsprechen vermag.

Zu dem Zwecke mache ich die Annahme, dass wenn auf einem Flächenelement df der Oberfläche eines elastischen Stabes eine Störung verursacht wird, wenn also df geschliffen wird, sie sich nach beiden Seiten in gleicher Weise ausbreitet, und zwar so, dass sie in der Entfernung λ verschwindet. λ ist also voraussichtlich eine sehr kleine, von der Art der molecularen Beschaffenheit und Umlagerung abhängige Grösse und mag die „Wirkungsweise“ genannt werden.

Sei b die Breite eines parallelepipedischen Stabes, dessen Längsrichtung als Abscissenaxe gewählt werden kann, so verursacht das Schleifen des Flächenelementes $b \cdot d\xi$ eine Biegung des Stabes nach beiden Seiten desselben. Die Biegung ist offenbar an der Stelle $b \cdot d\xi$ am stärksten und nimmt allmählich ab, bis sie bei λ Null wird. Dieser Bedingung entspricht die bekannte Curvengleichung für die Biegeelasticität:

$$(5) \quad y = \frac{12 P}{E a^3 b} \left(\frac{l x^2}{2} - \frac{x^3}{6} \right),$$

worin l die ganze Länge des an einem Ende befestigten Stabes bedeutet, an dessen anderem Ende die Kraft P senkrecht zur Stabrichtung wirkt. Denn, wenn man die Krüm-

mung, da sie überhaupt sehr klein ist, durch den zweiten Differentialquotienten darstellt, so ist sie:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{12P}{Ea^3 b} (l - x),$$

welcher Ausdruck am grössten ist für $x = 0$, und gleich Null wird für $x = l$. Nimmt man also die Gl. (5) für den vorliegenden Fall als gültig an und bezeichnet mit P die biegende Kraft, welche durch das Schleifen der Flächeneinheit verursacht wird, so ist $P \cdot b \cdot d\xi$ diejenige für das Flächenelement $b d\xi$. Ist AB (Fig. 3) die Längsrichtung des Stabes, welcher in der Mitte 0 befestigt wird, so wird eine an der Stelle ξ wirkende Elementarkraft $P \cdot b d\xi$ eine Senkung der Stelle x innerhalb der Wirkungsweite λ hervorbringen, welche gleich ist:

$$y d\xi = \frac{12P}{Ea^3} \left[\frac{\lambda(x-\xi)^2}{2} - \frac{(x-\xi)^3}{6} \right] d\xi, \text{ oder:}$$

$$(6) \quad y d\xi = C \left[\frac{\lambda(x-\xi)^2}{2} - \frac{(x-\xi)^3}{6} \right] d\xi, \text{ worin: } C = \frac{12P}{Ea^3}.$$

Die Senkung der Stelle $\xi + \lambda$ ist daher:

$$(6_a) \quad S d\xi = \frac{C\lambda^3}{3} d\xi,$$

φ und α sind die Richtungsänderungen der Normale an der Stelle x , resp. $\xi + \lambda$. Von der Wirkung der Störung $P \cdot b d\xi$ nach der anderen Seite $\xi 0$ wollen wir vorläufig absehen.

Die Senkung irgend eines Punktes x' ist das Integral aller Elementarsenkungen, welche durch die Elementarkraft $P \cdot b d\xi$ von 0 bis x' hervorgebracht wird. Dieses Integral zerfällt in zwei Theile, da die Senkung theils durch Störungen ausserhalb der Wirkungsweite, theils aber durch solche innerhalb derselben hervorgebracht wird. Um die Integration auszuführen, setze ich:

$$(7) \quad x' = n\lambda + x, \quad 0 \cong x \cong \lambda,$$

sodass der Stab in lauter gleiche Intervalle nach λ getheilt wird (Fig. 4). Ich numerire die Abtheilungen mit 0, 1, 2, 3 , sodass x' in die n . Abtheilung zu liegen kommt. Dem Punkte x' in der n . Abtheilung entsprechen die Punkte $x, x + \lambda, x + 2\lambda \dots$ in den Abtheilungen, resp. 0, 1, 2 , wie es in der Figur ersichtlich ist.

Die Senkung einer Stelle durch die Störung $P.bd\xi$ an der Stelle ξ ausserhalb der Wirkungsweite λ besteht augenscheinlich darin, dass zunächst die Stelle $\xi + \lambda$ um $S.d\xi$ gesenkt wird, und von hier an der Stab als die geometrische Tangente an dem Punkte M sich fortsetzt. Sei $0 \equiv \xi \equiv x$, so verursacht die Störung $P.bd\xi$:

im Punkte	die Senkung
x	$y d \xi$
$x + \lambda$	$S d \xi + (x - \xi) a d \xi$
$x + 2\lambda$	$S d \xi + (x + \lambda - \xi) a d \xi$
$x + 3\lambda$	$S d \xi + (x + 2\lambda - \xi) a d \xi$
⋮	⋮
$x + (n - 1)\lambda$	$S d \xi + [x + (n - 2)\lambda - \xi] a d \xi$
$x + n\lambda$	$S d \xi + [x + (n - 1)\lambda - \xi] a d \xi$.

Der letzte Ausdruck ist also die Senkung der Stelle x' durch eine einzige Elementarkraft $P.bd\xi$ in der nullten Abtheilung. Dieselbe Kraft an dem Punkte $\xi + \lambda$ in der Abtheilung 1 wird x' senken um:

$$S.d\xi + [x + (n - 2)\lambda - \xi] d\xi,$$

ebenso diejenige auf $\xi + 2\lambda$ um:

$$S d \xi + [x + (n - 3)\lambda - \xi] d \xi$$

u. s. w., jede um das Intervall λ entfernte Elementarkraft $P.bd\xi$ senkt x' um:

$$S d \xi + [x + m\lambda - \xi] a d \xi,$$

wo m eine ganze Zahl bedeutet, welche die Werthe von $n - 1$ bis 0 annehmen kann. Die Summe dieses Ausdruckes von $m = n - 1$ bis 1 ist die Senkung der Stelle x' , welche die Elementarkräfte an den Punkten $\xi, \xi + \lambda, \dots, \xi + (n - 2)\lambda$ hervorbringen.

Sie ist also:

$$(8) \quad (n - 1) S d \xi + \sum_{m=1}^{n-1} [x + m\lambda - \xi] a d \xi.$$

Die Summation dieses Ausdruckes von $\xi = 0$ bis λ gibt uns also die Senkung der Stelle x' durch die Gesamtkräfte auf den Abtheilungen 0 bis $n - 2$. Die Senkung durch die Kräfte in der n . Abtheilung von dem Punkte $(n - 1)\lambda$ bis $(n - 1)\lambda + x$ folgt aus der Summation des Ausdruckes $S d \xi + [x - \xi] a d \xi$

von $\xi = 0$ bis x . Das sind die Senkungen durch alle Elementarkräfte, welche ausserhalb der Wirkungsweite wirken. Die Senkung durch die innerhalb der Wirkungsweite thätigen Elementarkräfte erhält man einfach, indem man den Ausdruck (6) von 0 bis λ integrirt. Die Summe dieser Integrale ist also die Senkung aller zwischen 0 bis x' thätigen Kräfte nach der Richtung $0x'$. Die Wirkung der Kräfte nach der anderen Richtung ist offenbar genau gleich wie nach der Richtung $0x'$. Diese Wirkung hat ebenfalls x' zu erleiden, weil die Senkung nur nach der freien Seite stattfinden kann. Die totale Senkung für x' erhält man also, indem man die Integrale verdoppelt, also:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} y' &= 2 \int_0^{\lambda} \left[(n-1) S d\xi + \sum_{m=1}^{n-1} (x + m\lambda - \xi) \alpha d\xi \right] \\ &+ 2 \int_0^x [S d\xi + (x - \xi) \alpha d\xi] + 2 \int_0^{\lambda} y d\xi. \end{aligned} \right.$$

Gehen wir nun zur Ausrechnung des Integrals. Die Werthe von $S d\xi$ und $y d\xi$ sind aus (6_a) und (6) zu entnehmen. α lässt sich aus der allgemeinen Curvengleichung (5) ableiten. Es ist:

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{12P}{Ea^3b} \left(lx - \frac{x^2}{2} \right),$$

und weil φ sehr klein, kann man den Winkel mit der Tangente verwechseln und schreiben:

$$\varphi = \frac{12P}{Ea^3b} \left(lx - \frac{x^2}{2} \right),$$

und dies für unsere Elementarkraft $P \cdot b d\xi$ angewendet, gibt:

$$\varphi d\xi = C \left(\lambda x - \frac{x^2}{2} \right) d\xi,$$

welcher Ausdruck für $x = \lambda$ übergeht in:

$$(10) \quad \alpha d\xi = \frac{C\lambda^2}{2} d\xi.$$

Werden diese Werthe in (9) eingesetzt, so wird daraus nach einiger Zwischenrechnung:

$$y' = C \int_0^\lambda \left(\frac{1}{2} n^2 \lambda^3 + \frac{1}{6} n \lambda^3 - \frac{2}{3} \lambda^3 + \lambda^2 x - \lambda^2 \xi \right) d\xi \\ + C \int_0^x \left(\frac{2}{3} \lambda^3 + x \lambda^3 - \xi \lambda^3 \right) d\xi + C \int_0^\lambda \left[\lambda (x - \xi)^2 - \frac{(x - \xi)^3}{3} \right] d\xi.$$

Vor der Ausführung der Integration will ich den Werth n aus (7) eliminiren. Aus (7) folgt:

$$n = \frac{x' - x}{\lambda}.$$

Da x höchstens gleich λ werden kann, welches letztere selbst eine sehr kleine Grösse ist, so vernachlässige ich x gegen x' und schreibe:

$$n = \frac{x'}{\lambda}.$$

Wird dies in das Integral eingeführt, so folgt:

$$y' = C \int_0^\lambda \left(\frac{1}{2} x'^2 \lambda + \frac{1}{6} x' \lambda^2 - \frac{2}{3} \lambda^3 + \lambda^2 x - \lambda^2 \xi \right) d\xi \\ + C \int_0^x \left(\frac{2}{3} \lambda^3 + x \lambda^3 - \xi \lambda^3 \right) d\xi + C \int_0^\lambda \left[\lambda (x - \xi)^2 - \frac{1}{3} (x - \xi)^3 \right] d\xi.$$

Wir sehen, dass alle Glieder unter dem Integralzeichen sehr kleine Factoren x, ξ, λ enthalten. Das erste Glied aber enthält nur einen derselben, während die anderen zwei oder drei enthalten. Vernachlässigen wir demnach die letzteren gegen das erste, so wird aus dem Integral:

$$y' = C \int_0^\lambda \frac{1}{2} x'^2 \lambda d\xi = \frac{C}{2} \cdot x'^2 \lambda^2$$

oder, wenn wir nunmehr den Strich weglassen, so ergibt sich als Curvengleichung:

$$(11) \quad y = \frac{C \lambda^2}{2} \cdot x^2.$$

Dies ist eine Parabel, deren Krümmungsradius:

$$r = \frac{[1 + C^2 \lambda^4 x^4]^{3/2}}{C \lambda^2}$$

ist, welcher, solange $C^2 \lambda^4 x^4$ gegen 1 klein genug ist, gesetzt werden kann:

$$(12) \quad r = \frac{1}{C\lambda^2}.$$

Vermöge dieses Werthes r nimmt die obige Curvengleichung die Form an:

$$(11_a) \quad y = \frac{1}{2r} \cdot x^2.$$

§ 8. Die eben erhaltene Curvengleichung (11_a) und diejenige (2_a), welche letztere wir durch rein geometrische Betrachtungen erhalten haben, sind identisch. Indem wir jetzt die Gleichung für die Biegeelasticität zu Hülfe nahmen, haben wir eine Beziehung des Krümmungsradius zu der Elasticitätsconstante bekommen. Führen wir nämlich den Werth C aus (6) ein, so wird:

$$(13) \quad r = \frac{E}{12} \cdot \frac{1}{P\lambda^2} \cdot a^3,$$

und es ist nach (4):

$$A = \frac{E}{12} \cdot \frac{1}{P\lambda^2},$$

eine Constante, welche für verschiedene Substanzen charakteristisch ist. Wäre P , d. i. die Kraft auf der Flächeneinheit, welche beim Schleifen auftritt, und λ , d. i. die Wirkungsweite der Elementarkraft $P \cdot bd\xi$ auf dem Flächenelement $bd\xi$, constant für alle Substanzen, so müsste man für A eine dem Elasticitätsmodul E proportionale Zahl bekommen. P und λ sind aber wahrscheinlich abhängig von der Art der molecularen Lagerung des Körpers, wie dies sich beim Antimon, einem Körper mit entschieden krystallinischem Gefüge, durch sein merkwürdiges Verhalten kund gibt (§ 6). Ferner sind P und λ gewiss bedingt durch die Feinheit des Schleifens und der Politur. Der Grad derselben war, wie man durch die Schärfe des Spiegelbildes urtheilen konnte, für verschiedene Metalle ungleich, und selbst bei demselben Metalle und sorgfältiger gleichmässiger Behandlung war es schwierig, immer die gleiche Feinheit zu erlangen. Das ist wohl mit der Grund, warum die beobachteten Zahlen nicht so regelmässig waren, wie man es nach der angewendeten Methode erwarten konnte.

Den Werth des Productes $P\lambda^2$ kann man für die vier Metalle aus dem Werthe A und dem Elasticitätsmodul E berechnen. Es ist:

$$(14) \quad P\lambda^2 = \frac{E}{12A}.$$

Nimmt man für Kupfer, Messing, Stahl und Gold annähernd $E =$ bezüglich 12400, 9000, 21000 und 8100 an, und bedenkt ferner, dass diese Zahlen für E auf Kilogramme und Quadratmillimeter bezogen sind, dass man also A auf Millimeter beziehen muss, so ergeben sich als Werth des Productes $P\lambda^2$ folgende Zahlen:

Kupfer	Messing	Stahl	Gold
1,23	0,795	1,04	0,253.

Zur Kenntniss der molecularen Kräfte wird es von nicht geringem Interesse sein, wenn es gelingen sollte, die Werthe von P und λ oder wenigstens des Productes $P\lambda^2$ für verschiedene Substanzen zu bestimmen.

Tokyō, den 9. April 1886.

IX. *Gültigkeit der Linsenformel für nicht homogene Linsen; von K. Exner.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 5.)

An anderem Orte¹⁾ habe ich durch Rechnung nachgewiesen:

1. Ein durchsichtiger Körper von der Gestalt eines geraden Kreiscylinders, dessen Brechungsexponent eine Function des Abstandes von der Axe des Cylinders und in der Axe ein Maximum oder Minimum ist, wirkt in Bezug auf einen in der Axe oder in der Nähe der Axe des Cylinders befindlichen leuchtenden Punkt oder Gegenstand wie eine Linse, indem er ein Bild des Gegenstandes entwirft, welches

1) Sigm. Exner, Arch. f. d. ges. Phys. 38. p. 285. 1886; Karl Exner, Wied. Ann. 28. p. 111. 1886.

den gewöhnlichen Linsengesetzen unterliegt, und dessen Lage insbesondere durch die Linsenformel:

$$(1) \quad \frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{p}$$

unter analogen Voraussetzungen gegeben ist, wie bei den gewöhnlichen Linsen. Die Gültigkeit der Linsenformel in dem betrachteten Falle wurde später von meinem Bruder Sigm. Exner¹⁾ experimentell bestätigt.

2. Nach welchem Gesetze immer der Brechungsexponent n mit der Entfernung von der Axe variire, immer kann dieses Gesetz in der Nähe der Axe unter den gemachten Voraussetzungen ausgedrückt werden durch:

$$(2) \quad n = n_1 + cx^2,$$

wo c eine Constante ist. Die Brennweite des betrachteten, als Linse wirkenden Körpers ist dann:

$$(3) \quad p = -\frac{1}{2ce},$$

wenn e die Länge der Axe des Cylinders ist.

3. Gilt die Gl. (2) nicht nur für die Nähe der Axe, sondern bis zur Mantelfläche des Cylinders, in welcher der Brechungsexponent gleich n_2 sei, so werden auch die Randstrahlen im Bildpunkte vereinigt, und die Constante c wird:

$$(4) \quad c = \frac{n_2 - n_1}{h^2},$$

wenn h der Radius der Basis des Cylinders ist. Hierdurch geht noch Gl. (3) über in:

$$(5) \quad p = \frac{h^2}{2e(n_1 - n_2)}.$$

Die Formeln (3), (4), (5) wurden später experimentell bestätigt durch eine Arbeit von Dr. Ludwig Matthiessen.²⁾

In der Abhandlung Matthiessen's wird auch die oben definirte Linsenwirkung eines cylindrischen Körpers neuerdings berechnet, und zwar unter den Voraussetzungen, dass Gl. (2) gelte, und dass der Bruch $(n_1 - n_2)/n_2 = \zeta$ sehr klein sei. Für die Brennweite wird gefunden:

1) Sigm. Exner, l. c. p. 283.

2) L. Matthiessen, Exner's Rep. 22. p. 333. 1886.

$$(5_a) \quad p = \frac{h^2}{2(n_1 - n_2)e} \cdot \frac{n_2}{n_1}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von meiner Gl. (5) durch den Factor n_2/n_1 . Da jedoch ζ in der Rechnung Matthiessen's als eine sehr kleine Grösse angenommen und behandelt ist, ist auch im Resultate $n_2/n_1 = 1$ zu setzen, wodurch die beiden Gleichungen identisch werden. Ist x die Entfernung eines der Axe parallelen, einfallenden Randstrahles von der Axe, so trifft nach Matthiessen dieser Strahl nach seinem Durchgange durch den Cylinder die Axe in einer Entfernung vom Cylinder gleich:

$$(5_b) \quad \frac{h \left(1 - z \frac{h^2 - x^2}{h^2} \right)}{2n_2 \sqrt{\zeta \frac{\eta}{r}}}.$$

Aus demselben Grunde, aus welchem in Gl. (5_a) $n_2/n_1 = 1$ zu setzen war, ist auch hier das zweite Glied des Zählers zu streichen. Setzt man überdies für η den aus den Rechnungen Matthiessen's zu entnehmenden Werth, so geht der Ausdruck (5_b) über in:

$$\frac{h^2}{2(n_1 - n_2)e}.$$

Der Ausdruck (5_b) ist demnach sehr angenähert identisch mit den Ausdrücken (5_a) und (5) in Uebereinstimmung mit den von mir früher gefundenen Resultaten. Schliesslich gelangt auch Matthiessen zur Gültigkeit der Linsenformel für den in Rede stehenden Fall.

Matthiessen¹⁾ hat seine Formel (5_a), und hiermit auch meine Formel (5) an gequollenen Linsenexperimentell verificirt. Bei den durch die Messungen gegebenen Zahlen war durchschnittlich $n_1/n_2 = 1,01$, also wenig von der Einheit verschieden.

Ich will nun noch zeigen, dass unter analogen Voraussetzungen wie bei den gewöhnlichen Linsen die Linsenformel auch für alle Arten nicht homogener Linsen gilt.

Sei (Fig. 5) EE' der von zwei Rotationsflächen begrenzte lichtbrechende Körper, und AA' die gemeinsame Axe der

1) L. Matthiessen, l. c.

Flächen, resp. die Axe der Linse. Von dem leuchtenden Punkte s der Axe treffe ein Centralstrahl sm auf die Linse. Der Gang mm' des Strahles in der Linse muss als parallel mit der Axe angesehen werden, wenn Gegenstands- und Bildweite im Vergleiche mit der Linsendicke sehr gross sein sollen. Soll in einem Punkte s' der Axe ein Bild des Punktes s entstehen, so muss nach einem Principe der Optik die optische Länge von $smm's'$ gleich der optischen Länge von ss' sein. Das gibt (Fig. 5):

$$(6) \quad \frac{x^2}{2a} + \frac{x^2}{2r} + l + \frac{x^2}{2r'} + \frac{x^2}{2b} = l_1,$$

wenn $f'g$ und $f'g'$ Kreise mit den Centren in s und s' sind, ferner r und r' die Krümmungsradien der Linse in f und f' , schliesslich l und l_1 die optischen Längen von mm' und ff' . Ist l eine Function von x und in ff' ein Maximum oder Minimum, so hat man:

$$(2_a) \quad l = l_1 + gx^2,$$

wo g eine Constante ist. Demnach wird die Gl. (6):

$$(7) \quad \frac{1}{a} + \frac{1}{b} = - \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} + 2g \right) = \frac{1}{p}$$

die Linsenformel.

Für die gewöhnlichen Linsen ist:

$$g = -n \left(\frac{1}{2r} + \frac{1}{2r'} \right)$$

und folglich:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = (n - 1) \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right).$$

Multiplcirt man diese Gleichung mit $x^2/2$:

$$\frac{x^2}{2a} + \frac{x^2}{2b} = (n - 1) \left(\frac{x^2}{2r} + \frac{x^2}{2r'} \right),$$

so erscheint sie als der unmittelbare Ausdruck der Bedingung der Gleichheit der optischen Längen von $smm's'$ und ss' .

Denn es ist:

$$\frac{x^2}{2a} = gh, \quad \frac{x^2}{2b} = g'h', \quad \frac{x^2}{2r} = fh = hm, \quad \frac{x^2}{2r'} = f'k = k'm'.$$

St. Gilgen, im August 1886.

X. *Ein Mittel zur Entscheidung zwischen den electrodynamischen Punktgesetzen von Weber, Riemann und Clausius.*

Vorläufige Mittheilung von E. Budde.

Aus einer längeren Untersuchung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand erlaube ich mir folgendes Ergebniss vorläufig hervorzuheben:

Von allen überhaupt möglichen Combinationen liefert die bequemsten, mit den jetzt üblichen Beobachtungsmitteln eben wahrnehmbaren Resultate die ponderomotorische Einwirkung freier Electricität auf einen Magnet. Die Theorie weist nach, dass der Unterschied zwischen dem Weber'schen und dem Clausius'schen Gesetz sowohl, wie der Unterschied zwischen dem Riemann'schen und dem Clausius'schen Gesetz niemals durch eine dauernde Ablenkung des Magnets erkennbar werden kann, sondern dass beide Unterschiede nur durch einmalige Stösse zur Erscheinung gelangen können. Solche Stösse treten auf, wenn eine freie Ladung E' aus dem Unendlichen in die Nähe des Magnets gebracht wird oder umgekehrt. Praktisch lässt sich das ohne grobe Störungen nur in der Art ausführen, dass man den Magnet in einen metallischen Hohlkörper H einschliesst und diesem Körper H eine Ladung E' ertheilt. Die beste, in der That die einzig brauchbare Anordnung erhält man dann, wenn man den Magnet fein in der Art im Inneren von H aufhängt, dass seine Axe vertical hängt. Dann ist nach dem Clausius'schen Gesetz die Wirkung einer beliebig bewegten Electricitätsmenge auf den Magnet unter allen Umständen gleich Null.

Mit den beiden anderen Gesetzen habe ich die Rechnung durchgeführt unter der Annahme, der Hohlkörper H sei eine Kugel, und der Magnet sei an einem Coconfaden so aufgehängt, dass seine Axe in den verticalen Durchmesser der Kugel fällt. Lässt man dann die Potentialfunction der freien Electricität E' im Inneren der Kugel plötzlich um V zunehmen, so erhält der Magnet einen rotatorischen Stoss, dessen Momentanmoment:

nach Weber $\frac{2}{3}\sqrt{k}NV$, nach Riemann $2\sqrt{k}NV$

ist. Hierin bedeutet \sqrt{k} das Verhältniss der electromagnetischen zur electrostatischen Stromeinheit, N das Moment des Magnets in magnetischem Maass, und V soll in electrostatischem Maass gemessen sein. Bei positivem V hat der Stoss denselben Sinn, wie die Molecularströme im Magnet.

Zur Orientirung bemerke ich noch, dass die Rechnung für das Weber'sche Gesetz mit der Hypothese angestellt ist, dass die absoluten Werthe der Strömungsgeschwindigkeiten beider Electricitätsarten im galvanischen Strom gleich seien. Ich halte diese Hypothese für höchst unwahrscheinlich, aber sie gehört einmal zu den Grundlagen des Weber'schen Gesetzes¹⁾, und es lässt sich nachweisen, dass und wie sie für die Molecularströme metallischer Magnete dieselbe Gültigkeit hat, wie für galvanische Ströme. Man muss also mit ihr rechnen. Beim Riemann'schen Gesetz dagegen ist das Ergebniss von jener Hypothese unabhängig.

Ist nun τ das Directionsmoment des Magnets, M sein (und des angehängten Spiegelchens) Trägheitsmoment, so liefern die obigen Stösse einen Winkelausschlag von:

$$\frac{2}{3}\sqrt{k}\frac{NV}{\sqrt{\tau M}} \text{ nach Weber,} \quad 2\sqrt{k}\frac{NV}{\sqrt{\tau M}} \text{ nach Riemann.}$$

Ich denke mir nun den Hohlkörper H als eine Kugel von 25 bis 30 cm Durchmesser; zu 2 cm Schlagweite geladen, hat eine solche etwa $V=200$ in C.-G.-S.-Maass. Der Magnet sei ein Stäbchen von 15 cm Länge und 1 mm Durchmesser; derselbe wiegt dann etwa 0,93 g und hat ein Trägheitsmoment von $0,93 \cdot \frac{1}{805}$ (überall C.-G.-S.-Maass). Der Spiegel ist so klein und leicht wie irgend möglich zu nehmen; hat er etwa 1 cm Durchmesser und wiegt $\frac{1}{20}$ g, so kann man das Gesamtträgheitsmoment der aufgehängten Masse auf etwa $\frac{1}{200}$ bringen. Ein Milligramm guten Stahls in dünnen Stäbchen nimmt etwas über 0,1 von magnetischem Moment an, wir können also $N=100$ setzen. Das gesammte Directionsmoment τ besteht 1) aus dem Directionsmoment des wenigstens 10 cm langen Coconfadens, 2) aus einem Rest von magnetischem

1) Vgl. Lorberg, Pogg. Ann. Ergbd. S. p. 599, 1878.

Moment, der daher rührt, dass der Magnet nicht absolut senkrecht hängt. Das letztere wäre der Stabilität wegen geradezu wünschenswerth, doch muss die Schiefstellung des Magnets auf ein Minimum herabgedrückt werden, weil sie sonst das Trägheitsmoment merklich vergrössert. Nach dem, was über die Stabilität astasirter Magnete bekannt ist, können wir ohne Bedenken annehmen, τ sei auf $\frac{1}{3600}$ desjenigen Werthes herabgedrückt, den es haben würde, wenn der Magnet in gewöhnlicher Weise wie eine Compassnadel aufgehängt wäre. Rechnen wir 0,18 für die erdmagnetische Horizontalintensität, so ist demnach $\tau = 0,18 \cdot \frac{100}{3600} = \frac{1}{200}$ und $\sqrt{\tau M} = \frac{1}{200}$. Endlich ist $\sqrt{k} = \frac{1}{3} 10^{-10}$, und damit wird der Weber'sche Ausschlag: $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} 10^{-10} \cdot 100 \cdot 200 \cdot 200 = \frac{1}{3} \cdot 10^{-4}$, d. i. 1 mm bei Spiegelablesung mit nahe 6 m Scalenabstand.

Der Riemann'sche Ausschlag ist dreimal so gross. Die Schwingungszeit der Suspension beträgt bei den vorausgesetzten Massen gerade π Secunden, der Stoss wird also in $\frac{1}{2}\pi$ Secunden ablaufen; seine Kürze ist der Beobachtung günstig. Ausserdem kann man ein Multiplicationsverfahren einführen, etwa folgendermassen: Man stelle eine grosse und dickwandige Leydener Flasche sehr gut isolirt auf, setze ihren Knopf ein für allemal mit der Hohlkugel H in leitende Verbindung und leite vorläufig den Knopf zur Erde ab. In diesem Zustande lade man sie vom äusseren Beleg aus, stelle die Schwingungszeit T des Magnets fest und berühre dann mit der Ableitung in Zwischenräumen gleich T den äusseren und den inneren Beleg der Flasche. Die Kugel würde man am besten mit einem Fenster aus zwei parallelen Glasscheiben versehen, zwischen denen, sorgfältig mit Kitt umgeben, eine leitende durchsichtige Flüssigkeit enthalten ist: die innere Scheibe ist dann durch die Constanz der Potentialfunction vor jeder electricen Aenderung geschützt, und Aenderungen der äusseren haben keine electrostatische Wirkung auf die Suspension. Sehr feste Aufstellung selbstverständlich.

Meine Mittel reichen zur Anstellung des Versuches nicht aus; ich würde mich freuen, wenn andere Physiker sich desselben annehmen wollten. Die ausführliche Theorie gedenke ich demnächst zu veröffentlichen.

XI. Ueber ein neues Galvanometer; von J. Kollert.

(Hierzu Taf. IV Fig. 6–7.)

Im 23. Bande dieser Zeitschrift ¹⁾ beschreibt Hr. Rosenthal ein empfindliches Galvanometer, dessen günstige Wirkung darauf beruht, dass die Multiplicatorwindungen den Polen des Magnets sehr nahe gebracht sind. Ich habe ein ähnliches Instrument construirt, das sich jedoch in einer Anzahl von Punkten wesentlich von dem Rosenthal'schen unterscheidet, und das vor demselben verschiedene Vorzüge zu besitzen scheint.

Die äussere Ansicht stellt Fig. 6 dar, während Fig. 7 schematisch die Anordnung der wesentlichen Theile erkennen lässt; beide Figuren sind in drittel der natürlichen Grösse gezeichnet. Die vier Multiplicatorrollen sind aus Elfenbein gefertigt und enthalten je 4000 Windungen sogenannten Telephondrahtes (der Draht hat ohne Ueberspinnung ca. $\frac{1}{16}$ mm Durchmesser). Der Radius der innersten Windungen ist 0,35 cm, der der äussersten 1,25 cm, die Dicke der Drahtrollen = 0,77 cm. Es kommen somit auf 1 qmm des Wicklungsraumes ca. 58 Windungen. Die Gesamtlänge des Drahtes ist ca. 800 m, der Widerstand 4555 Ohm bei 17°C.; ich bemerke noch, dass der Preis des Drahtes noch nicht 3 Mark beträgt. Die Rollen sind paarweise auf zwei um die Axe des Instrumentes drehbaren und durch eine Druckschraube fest zu klemmenden Armen befestigt, welche mit Hülfe einer am Rande der Bodenplatte angebrachten, übrigens nur ganz rohen Gradtheilung unter einem Winkel von ca. 72° gegeneinander befestigt sind. Die Magnete bestehen aus kreisförmig gebogenen Stücken von sehr dünner Damenuhrfeder; der Radius des Kreises ist 3 cm, und die Länge eines Magnets beträgt den sechsten Theil des Kreisumfanges. Dieselben sind an einer möglichst leicht gearbeiteten Aufhängung befestigt, welche weiter oben (innerhalb *D*, Fig. 6) den Glimmerflügel einer Töpler'schen Luftdämpfung und darüber im Spiegel-

1) Rosenthal, Wied. Ann. 23. p. 677. 1884.

gehäuse *S* einen ca. 0,3 mm dicken Spiegel von 2 cm Durchmesser trägt. Wie aus Fig. 7 zu ersehen ist, sind die Magnete so angebracht, dass das ganze System astatisch ist. Als Aufhängefaden dient ein 25 cm langer, einfacher Coconfaden. Das ganze Instrument ruht auf einem mit Stellschrauben versehenen Messingdreifuss und ist um einen Conus drehbar. Der Spiegel und das Spiegelgehäuse ist ebenfalls nach verschiedenen Richtungen hin drehbar. Die Stromzuführung erfolgt durch die in zwei Gruppen zu je vier auf Kreisbogenstücken aus Hartgummi befestigten Klemmen *K*. Die vier Rollen sind hintereinander geschaltet und so verbunden, dass sich ihre Drehungsmomente addiren; dabei subtrahiren sich aber, wie leicht ersichtlich, die magnetischen Vertheilungswirkungen, sodass durch den Strom eine Aenderung des Nadelmagnetismus nicht oder nur in äusserst geringem Maasse stattfindet. Um Störungen durch den Luftzug zu verhindern, ist der die Magnete und Multiplicatorrollen enthaltende Theil des Instruments von einem leicht abnehmbaren Gehäuse *G* aus Messingrohr umschlossen. Beim Transport genügt es, die Magnete so weit zu senken, dass sie selbst oder auch der Dämpfungsflügel sich aufliegen.

Ich habe nun zunächst die Wirkungen der vier Rollen berechnet unter der Voraussetzung, dass die Magnetpole mit den Mittelpunkten der Drahtrollen zusammenfallen. Bezeichnen M_1 und M_2 die Stärken der Magnetpole, I die Stromstärke in absolutem magnetischen Maass pro Quadratcentimeter des Wicklungsraumes (also hier das 5800fache der Stromstärke im Leitungsdrahte), so ergab die Rechnung bei Zugrundelegung des cm, g, sec-Systems als Drehungsmoment des Stromes:

$$D = 30,426 I (M_1 + M_2).$$

Als Horizontalcomponente des Erdmagnetismus für Chemnitz ist 0,19 zu nehmen, sodass, weil die Axenlänge der Magnete 3 cm beträgt, als Drehungsmoment des Erdmagnetismus sich ergibt:

$$A = 3 \cdot 0,19 \cdot (M_1 - M_2) = 0,57 (M_1 - M_2).$$

Für einen sehr schwachen Strom, der nur eine äusserst geringe Ablenkung α hervorbringt, sodass sich dabei die

Magnetpole noch nicht merklich von den Spulenmitten entfernen, somit D constant zu setzen ist, hat man:

$$\sin \alpha = \frac{D}{J} = 53,379 I \frac{M_1 + M_2}{M_1 - M_2}.$$

Die Grösse $(M_1 + M_2)/(M_1 - M_2)$ kann man leicht bestimmen, indem man einen und denselben Strom einmal nur durch die Rollen 1 und 2, sodann nur durch 3 und 4 schickt. Sind α_1 und α_2 die in beiden Fällen beobachteten Ablenkungen, so ist:

$$\alpha_1 = k \cdot I \cdot \frac{M_1}{M_1 - M_2}; \quad \alpha_2 = k \cdot I \cdot \frac{M_2}{M_1 - M_2},$$

also $M_1 : M_2 = \alpha_1 : \alpha_2$. Der Versuch ergab $M_1 : M_2 = 38,5 : 32,5 = 6 : 5$ ca. Die Astasirung ist also eine sehr schlechte, da sich die Magnetismen der beiden Magnete nur wie 6:5 verhalten; dieselbe ist aber absichtlich nicht verbessert worden, da sich das Instrument für die Messungen, zu denen es bestimmt ist, als hinreichend empfindlich erwies. Aus obigem Werthe folgt aber:

$$\frac{M_1 + M_2}{M_1 - M_2} = 11,8.$$

Es müsste somit für einen Strom von:

$$0,000\ 000\ 001\ A, \quad \text{d. h. } I = 0,000\ 000\ 58,$$

$$\sin \alpha = 0,000\ 365,$$

d. h. angenähert $\text{tg } 2\alpha = 0,00073$ sein. Da der Scalenabstand 1355,4 S.-T. betrug, so müsste folglich obigem Strom ein Ausschlag von 1 S.-T. entsprechen, was, wie sich sogleich zeigen wird, mit der directen Beobachtung vollkommen übereinstimmt.

Um das Instrument zu prüfen, bez. zu aichen, bediente ich mich auf Vorschlag des Hrn. Prof. Weinhold einer Wheatstone'schen Brückencombination, in deren Brücke das zu prüfende Galvanometer eingeschaltet war. Es seien A und B Ein- und Austrittsstelle des Stromes, C und D die Punkte, mit denen das Galvanometer verbunden ist; ferner sei $AC = w_1$, $AD = w_2$, $BC = w_4$, $BD = w_3$, $CD = w$. Ist alsdann e die Potentialdifferenz zwischen den Punkten A und B , so ist:

$$i = e \frac{w_1 w_3 - w_2 w_4}{w (w_1 + w_3) (w_2 + w_4) + w_1 w_3 (w_2 + w_4) + w_2 w_4 (w_1 + w_3)}.$$

Bei der zu den Versuchen benutzten Vorrichtung war (in Ohm):

$$w_1 = w_2 = 19990; \quad w_3 = 20003,2 + x; \quad w_4 = 19998.$$

Im Zweige w_3 befand sich ein Siemens'scher Widerstandskasten, sodass der Werth x leicht variirt werden konnte. Die Potentialdifferenz zwischen A und B wurde mittelst eines Torsionsgalvanometers von Siemens und Halske gemessen, dessen Reductionsfactor wiederholt mit dem Silbervoltmeter bestimmt worden war. Es ergab sich $e = 1,087$ V., wobei der Strom von einem mittleren Daniell'schen Element geliefert wurde. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei n den einseitigen Ausschlag in Scalentheilen bedeutet.

x in Ohm	i in 10^{-9} Amp.	n	$i : n$
0	2,878	2,1	1,370
9,421	8,091	5,9	1,371
18,842	13,303	9,5	1,400
28,263	18,514	13,2	1,403
37,684	23,723	17,0	1,395
47,105	28,930	20,9	1,384
94,21	54,946	39,8	1,381
188,42	106,870	77,0	1,388
282,63	158,649	114,5	1,386
376,84	210,285	151,2	1,391
471,05	261,778	188,3	1,390
565,26	313,136	224,7	1,393

Es ist somit bis zu einem Ausschlagswinkel von 5° sicher die Stromstärke den abgelesenen Scalentheilen proportional, und es entspricht im Mittel ein Scalenthail einer Stromstärke von $0,000\ 000\ 001\ 388$ A. Die grösseren Abweichungen am Anfang rühren vom Gebrauch eines ziemlich mangelhaften Fernrohres her, dass kaum Fünftelscalentheile zu schätzen gestattete. Dabei war die Dämpfung so beträchtlich, dass bei den grössten beobachteten Ausschlägen ein Hinausschwingen über die endgültige Ruhelage um höchstens 8 Scalentheile erfolgte; dies war sogar dann noch der Fall, wenn durch Umlegen des Commutators der entgegengesetzte Ausschlag hervorgerufen wurde.

Die hier verwendete Methode der Aichung hat vor einer Aichung mittelst einfacher Stromabzweigung von einem aus-

gespannten Drahte den entschiedenen Vorzug, dass die zugeschalteten Widerstände x grössere und deshalb genauer bestimmbare Werthe besitzen.

Nach dem Obigen ist die Empfindlichkeit meines Galvanometers etwa die doppelte von der des Rosenthal'schen bei möglichster Astasirung¹⁾, ein Resultat, das zunächst wenig zu Gunsten der von mir gewählten Anordnung zu sprechen scheint, da das Rosenthal'sche Galvanometer nur 400 Windungen mit ca. 30 Ohm Widerstand besitzt, das aber sich ohne weiteres aus der geringen Astasirung meines Galvanometers erklärt, welche sich leicht noch beträchtlich verbessern liesse. Denn die Schwingungsdauer beträgt jetzt:

$$15^{\text{sec}} = \pi \sqrt{\frac{K}{0,19 \cdot 3 \cdot (M_1 - M_2)}}.$$

Würde man demnach dieselbe auf 60^{sec} steigern, so würde $M_1 - M_2' = \frac{1}{16}(M_1 - M_2)$ werden müssen, d. h.:

$$M_1 + M_2' = M_1 - \frac{1}{16}(M_1 - M_2) + M_1 = M_1 + M_2 + \frac{15}{16}(M_1 - M_2).$$

Mit Berücksichtigung des p. 493 angegebenen Werthes für $(M_1 + M_2)/(M_1 - M_2)$ würde sich also ergeben, dass $(M_1 + M_2')/(M_1 - M_2) = 17,3 \cdot 11,8$ werden würde, d. h. die Empfindlichkeit stiege auf das 17,3fache, oder auf das ca. 34fache von der des Rosenthal'schen Galvanometers, sodass also bei diesem Instrument, um gleiche Empfindlichkeit zu erzielen, die Windungszahl mindestens auf das 40fache gesteigert werden müsste (in Rücksicht darauf, dass die weiter abliegenden Windungen weniger wirken). Man würde so auch hier auf mindestens 16000 Windungen kommen; es wird aber grosse Schwierigkeiten haben, dieselben bei der von Hrn. Rosenthal gewählten Form unterzubringen.

Als Resultat hatte sich ergeben, dass einem Strom von 0,000 000 001 A. ein Ausschlag von 0,7 Scalenth. entspricht; die Rechnung dagegen ergab 1 Scalenth., wobei aber vorausgesetzt war, dass die Magnetpole mit den Spulennitten zusammenfielen. Diese Anordnung hatte ich anfangs gewählt, es zeigte sich aber dabei, dass der Ausschlag langsamer zunahm, als die Stromstärke. Es gelang jedoch durch Weiter-

1) l. c. p. 680.

auseinanderstellen der Rollen (ca. 72° statt 60° , wie bereits oben erwähnt) das Instrument so zu justiren, dass Stromstärke und Ausschlag einander genau proportional wurden. Dabei ging aber die Empfindlichkeit im Verhältniss von $45:33 = 1:0,7$ herab, sodass also Rechnung und Beobachtung vollkommen miteinander übereinstimmen.

Um zu prüfen, ob vielleicht eine andere Grösse der Magnete ein günstigeres Resultat gäbe, berechnete ich noch das Drehungsmoment der vier Rollen unter der Voraussetzung, dass dieselben Viertelkreise seien. Es ergab sich dabei allerdings der etwas grössere Werth $D = 31,012 I (M_1 + M_2)$; allein es wird gleichzeitig wegen der grösseren Länge der Magnete das Drehungsmoment des Erdmagnetismus auf das $\sqrt{2}$ fache vergrössert, sodass also diese Anordnung entschieden ungünstiger sein würde, als die oben gewählte. Es würden überhaupt die Verhältnisse sich am günstigsten für eine weit geringere Länge der Magnete gestalten, indessen ist der Gewinn nicht beträchtlich, und es ergeben sich grössere Schwierigkeiten für die Construction.

Das Instrument dürfte, namentlich bei besserer Astasirung, allen bei physiologischen Versuchen gestellten Anforderungen entsprechen. Um dasselbe für Thermostrome besser verwendbar zu machen, dürfte es vielleicht am besten sein, von jeder Rolle etwa die zweihundert innersten Windungen separat mit Klemmen zu versehen, um sie allein benutzen zu können. Auch kann man natürlich die Rollen bifilar wickeln, um das Instrument als Differentialgalvanometer gebrauchen zu können.

Das hier beschriebene und abgebildete Instrument habe ich im Laboratorium der technischen Staatslehranstalten selbst hergestellt und kann infolge dessen über den Preis etwas Bestimmtes nicht angeben. Ich glaube indessen, dass derselbe bei Ausführung durch den Mechaniker 150 Mark nicht überschreiten würde, da Constructionsschwierigkeiten nicht vorhanden sind.

Chemnitz, im Juni 1886.

Fig. 8.

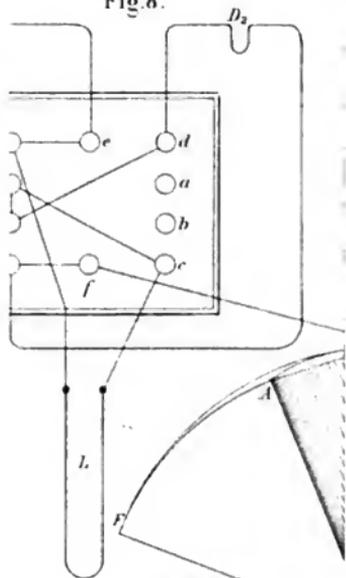
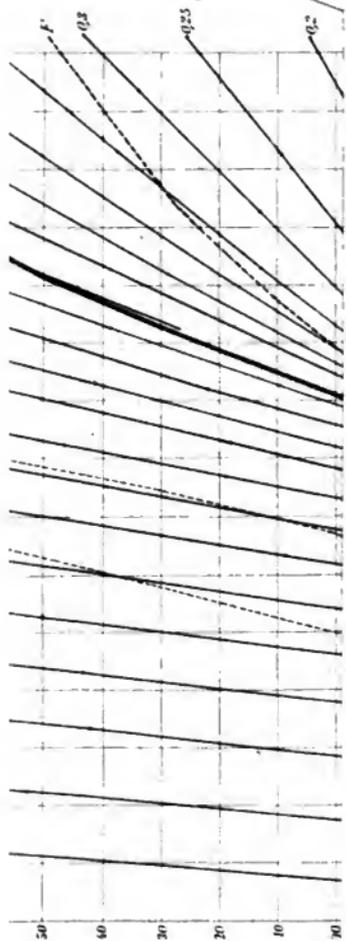


Fig. 9.



DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXIX.

I. *Ueber die durch kleine electromotorische Kräfte erzeugte galvanische Polarisation;*
 von *C. Fromme.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—18.)

1. Abhandlung.

Die H-O-Polarisation des Platins.



Die Aufstellung der Gesetze der galvanischen Polarisation, welche durch grosse Kräfte erzeugt ist, d. h. durch Kräfte, die in leicht sichtbarer Weise Wasser zersetzen, begegnet gewissen, nicht leicht zu überwindenden Schwierigkeiten.

Zunächst fehlt eine durchaus einwurfsfreie Methode, welche gestattete, die Grösse der Polarisation während des Durchganges des galvanischen Stromes zu messen. Man hat diesem Mangel dadurch abzuhelpen gesucht, dass man im Augenblicke der Entfernung der polarisirenden Kraft das Voltameter mit einem rasch schwingenden Galvanometer oder Electrometer verband, und die bis zu erfolgter Ablesung desselben eingetretene — wie man annahm, sehr kleine — Abnahme der Polarisation vernachlässigte. Indessen ist diese Abnahme in den ersten Momenten meistens durchaus nicht gering, oft sogar recht gross, und ich habe deshalb schon früher einmal auf die Nothwendigkeit, bei geschlossenem Strome zu beobachten, hingewiesen.

Wichtig für unsere Erkenntniss des Wesens der Polarisation ist es ferner, nicht allein die Gesamtpolarisation, sondern auch diejenige jeder einzelnen Electrode während der Wirkung der polarisirenden Kraft messen zu können —

eine Aufgabe, welche für grosse Kräfte von keiner der vorhandenen Methoden in aller Strenge gelöst zu werden scheint.

Endlich dürfen wir aus dem Vorgange des Verschwindens der Polarisation, und zwar an jeder Electrode gesondert, eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse erwarten, wenn dieser Vorgang in möglichster Einfachheit studirt wird. Das ist aber bei der durch grosse Kräfte erzeugten Polarisation nicht der Fall, weil sich die Flüssigkeit mit ausgedehntem Gas sättigt, — wodurch der Process des Verschwindens wesentlich modificirt wird.

Die genannten Schwierigkeiten vermeidet man bei einer Beschränkung auf kleine polarisirende Kräfte, d. h. auf solche, bei denen ohne Anwendung besonderer Vorkehrungen eine Wasserersetzung nicht zu beobachten ist.

Zuerst ist nämlich eine Methode, welche bei grossen Kräften nur unter gewissen Vorsichtsmaassregeln zur Messung der Polarisation im geschlossenen Kreise verwendet werden darf¹⁾, die Methode von Fuchs, hier unbedenklich anwendbar, weil die electromotorische Kraft (E. K.) der Polarisation die polarisirende so nahe erreicht, dass das Potentialgefälle im Kreise vernachlässigt werden darf. Diese Methode aber besteht bekanntlich darin, dass man hinter der Electrode, deren Polarisation gemessen werden soll, d. h. ausserhalb des Stromweges, eine dritte, neutral bleibende, einschaltet, diese mit dem einen Quadrantenpaare eines Electrometers und die polarisirte mit dem anderen, zur Erde abgeleiteten Paare verbindet.

Hiermit ist es also möglich, die Polarisation einer jeden Electrode einzeln und während der Wirkung der polarisirenden Kraft zu messen, sowie auch das Verschwinden der Polarisation an jeder Electrode bei Unterbrechung des Kreises von Anfang an in bequemer Weise zu verfolgen.

Endlich bietet die Anwendung nur kleiner polarisirender Kräfte die Gewähr, dass die Flüssigkeit möglichst von Gas frei bleibt, dass also der Vorgang des Verschwindens der Polarisation in möglichster Einfachheit abläuft.

1) Hierüber werde ich mich in einer späteren Mittheilung äussern.

Die durch kleine Kräfte erzeugte Polarisation war nun in den letzten Jahren auch vielfach der Gegenstand von Untersuchungen.

Doch legten die meisten der Beobachter dem Plane und der Discussion ihrer Versuche die W. Thomson'sche Auffassung zu Grunde, dass sich eine Zersetzungszelle unter der Wirkung kleiner Kräfte wie ein Condensator verhalte. Mir scheint — ich brauche nur auf die Deutung hinzuweisen, welche Herwig seinen Versuchen gegeben hat —, dass diese Auffassung eher geeignet gewesen ist, unsere Kenntnisse zu verwirren, als sie zu klären. Ein eingehender Vergleich zwischen den Eigenschaften eines, kurz gesagt, electrolytischen und eines dielectrischen Condensators ergibt so wenig beiden Gemeinsames, dass man gewiss besser thut, der Thomson'schen Auffassung sich nicht zu bedienen, zumal ja auch Bartoli in der überzeugendsten Weise dargethan hat, dass sich eine Volta'sche Zelle unter der Wirkung grosser und kleiner polarisirender Kräfte durchaus nicht wesentlich verschieden verhält.

Im Folgenden beschränke ich mich auf die Mittheilung von Versuchen über die H-O-Polarisation von Platin in verdünnter Schwefelsäure. Mit den bereits abgeschlossenen Versuchen mit Gold- und Palladiumelectroden werden sich zwei unmittelbar folgende Abhandlungen beschäftigen. Der Schilderung der Versuche schliesse ich nur die nächsten, ohne weiteres sich ergebenden Folgerungen aus denselben an, eine zusammenfassende Erklärung aller Beobachtungsergebnisse werde ich erst nach Veröffentlichung auch der Versuche mit Gold- und Palladiumelectroden geben.

Die beiden Electroden eines Voltameters waren, wenn nicht das Gegentheil bemerkt, immer von gleicher Grösse und Beschaffenheit. Ihre Grösse entfernte sich immer wenig vom 1 qcm, ihre Dicke variierte in verschiedenen Voltametern von 0,002 bis 0,02 cm, ohne dass sich jedoch irgend ein Einfluss derselben herausgestellt hätte. Die Schwefelsäure

war ein- bis dreiprocentig, ein Einfluss des Procentgehaltes hat sich ebenfalls nicht ergeben.

Die Voltmeter hatten entweder die Gestalt eines offenen Trogs und enthielten dann nur zwei Electroden, während sich eine dritte neutrale in einem zweiten Trog befand, der dieselbe Flüssigkeit wie die Zersetzungszelle enthielt und durch einen ebenso gefüllten, capillar endigenden Heber mit dieser in Verbindung stand. Das in der Voltmeterzelle befindliche Ende des Hebers befand sich jedesmal hinter derjenigen Electrode, deren Polarisation gerade gemessen wurde. Oder die Voltmeter hatten die in Fig. 1 gezeichnete Form, waren evacuirbar und enthielten vier gleiche Electroden, von denen die beiden mittleren polarisirt wurden, während die beiden äusseren neutral blieben und je zur Messung der Polarisation der benachbarten Electrode dienten. Von dieser Form wurden drei Voltmeter benutzt.¹⁾

Die im 1. bis 8. Abschnitt beschriebenen Versuche sind mit der polarisirenden Kraft eines Daniell'schen oder eines Bunsen'schen Chromsäureelements²⁾ (= 1,5—1,7 Dan.) ausgeführt, nur bei den Versuchen des 9. Abschnitts wurde die polarisirende Kraft mannigfaltig variirt.

Besonders muss hervorgehoben werden, dass eine Electrode entweder nur als Anode oder nur als Kathode diene, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil bemerkt ist. Ebenso ist immer besonders hervorgehoben, wenn einmal die polarisirten Electroden miteinander verbunden worden sind, sowie auch, wenn der Schliessungskreis, welcher für gewöhnlich nur aus dem Voltmeter und dem polarisirenden Element gebildet war, noch Rheostatenwiderstand enthielt.

Das Electrometer war Mascart'scher Construction und von Stöhrer in Leipzig gearbeitet.³⁾ Seine Empfindlichkeit

1) Die Dicke der Electroden beträgt in I 0,01 cm, in II 0,002 cm, in III 0,02 cm.

2) Bei der Polarisation durch 1 Chromsäureelement kam es niemals zu einem Aufsteigen von Gas an den Electroden, höchstens erschienen nach längerer Polarisation einzelne festhaftende Gasblasen. Ich zähle deshalb die electromotorische Kraft eines Chromsäureelementes noch zu den kleinen Kräften. Cf. den 9. Abschnitt.

3) Abbildung und Beschreibung findet man in Wiedemann's Electricität. I. p. 170—171.

war so regulirt, dass das im Folgenden als Trockendaniell bezeichnete Element in einem Scalenabstand von 180 cm eine einseitige Ablenkung von 80—120 mm hervorrief. Die Nadel des Electrometers war theils durch eine Beetz'sche 72paarige Trockensäule, theils durch eine 100 paarige Zn-H₂O-Cu-Batterie geladen. Die Proportionalität der Ablenkung mit der Potentialdifferenz der Quadranten war innerhalb weiter Grenzen eine vollkommene.

Die Empfindlichkeit wurde durch ein sehr constantes Beetz'schen Trockendaniell grösserer Form controlirt, das aus käuflichen Materialien hergestellt war und zeitweise mit einem aus chemisch reinen Materialien construirten Normal-element verglichen wurde. Das letztere bestand aus zwei Gläsern, deren eines mit conc. ZnSO₄-Lösung, und deren anderes mit conc. CuSO₄-Lösung gefüllt war, und welche durch einen mit der ZnSO₄-Lösung gefüllten Heber verbunden wurden. In die Gläser tauchten ein Zn-Stab, resp. ein Cu-Blech.

Im Mittel fand sich:

1 Normaldaniell = 1,08 Trockendaniell.

Das das Voltameter polarisirende Daniell¹⁾ dagegen hatte die gewöhnliche Elementenform und enthielt verd. H₂SO₄ und conc. CuSO₄-Lösung. Seine electromotorische Kraft war durchschnittlich = 1,05 Trockendaniell = 0,97 Normaldaniell.

Die electromotorischen Kräfte sind im Folgenden, wenn anders die Angaben nicht in Scalentheilen gemacht sind, in Trocken-Daniells ausgedrückt.

Es wird kaum nöthig sein, zu bemerken, dass die mitzutheilenden Beobachtungsreihen nur einen Theil des sehr reichhaltigen Materials bilden.²⁾

1) Nur einmal (Tab. 8) wurde ein Beetz'sches Trockendaniell verwendet.

2) Die Polarisation der Kathode wird im Folgenden als Wasserstoffpolarisation (abgekürzt durch Hp. oder H) und die der Anode als Sauerstoffpolarisation (abgekürzt durch Op. oder O) bezeichnet werden.

1. Das Entstehen der Polarisationen.

Bei den in diesem Abschnitt mitzutheilenden Versuchen ist das Voltmeter nur durch das polarisirende Element ohne weiteren Widerstand geschlossen.

Die Gesamtpolarisation erscheint dann, sobald nur eben das Electrometer abgelesen werden kann, der polarisirenden Kraft sehr nahe gleich und merklich constant. Vollständig scheint sie dieselbe niemals zu erreichen.¹⁾ Der Unterschied zwischen beiden ist bei 1 Daniell etwa viermal kleiner, als bei 1 Chromsäureel., wo er bis zu 2 Proc. der Polarisation ansteigen kann, wenn das Voltmeter lufthaltig ist. Im luftleeren Voltmeter kommt die Polarisation der polarisirenden Kraft erheblich näher.

Während also die Gesamtpolarisation von Anfang an merklich constant ist, ändern sich dagegen die Einzelpolarisationen in dem Sinne, dass die Hp. mit der Dauer der Polarisirung ab-, die Op. um ebensoviel zunimmt. Es ändert sich also das Verhältniss O/H im Sinne einer Zunahme und erreicht erst nach langer Zeit einen constanten Werth.

Ist das Voltmeter luftfrei, so findet man bei 1 Daniell anfänglich $H > O$; H nimmt nun zuerst rasch, dann immer langsamer ab — während O zuerst rasch, dann langsamer zunimmt — und wird nach längerer Zeit beträchtlich kleiner als O.

Bei lufthaltigem Voltmeter ist die durch 1 Daniell erzeugte Hp. sofort erheblich kleiner, als die Op., mit der Dauer der Polarisirung nimmt aber auch hier O/H zu, wenn gleich weniger und sehr langsam. Bei Polarisirung durch 1 Chromsäureel. nimmt gleichfalls O/H zu, doch vollzieht sich die Zunahme immer sehr langsam und ist geringer als bei 1 Daniell. Bezüglich des Verhaltens von O/H bei anderen polarisirenden Kräften vergleiche man den 9. Abschnitt.

Wird der Kreis eine Zeit lang geöffnet und nach theilweisem Verschwinden der Polarisationen von neuem

1) Cf. auch v. Helmholtz, Berl. Monatsber. 1883, p. 647 u. Bartoli, Nuov. Cim. (3) 11, p. 193. 1882.

geschlossen, so ist O/H gewöhnlich zuerst wieder kleiner, desto mehr, je länger die Unterbrechung gedauert hatte, nimmt aber dann schneller als bei der ersten Polarisierung zu. Dies ist besonders deutlich bei der Polarisierung eines luftleeren Voltameters durch 1 Daniell zu beobachten. Ueber Ausnahmen von der obigen Regel cf. Abschnitt 3a.

Tab. 1. Voltam. I, luftleer. Polar. Kraft = 1 Dan. gibt vor Beginn der Versuchsreihe am Electrometer die Ablenkung 109,5.

t = Zeit in Min., vom Beginn der Polarisierung an gezählt.

t^{min}	1,2	3,9	7,8	10,5	14,6	17,4	24,0	26,7	35,0	37,6	46,1	66,7	89,7
O	45,5	48,9	51,7	53,5	56,1	57,4	59,7	60,5	62,1	62,5	63,4	64,0	64,6
t^{min}	2,5	5,1	9,2	11,9	16,1	19,0	25,4	28,4	36,3	38,8	47,5	68,0	91,0
H	62,3	59,8	57,2	55,5	53,1	52,0	50,2	49,2	48,1	47,6	46,9	46,0	45,4

Diese Resultate sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tab. 2. Trogförmiges Voltameter, lufthaltig. Polaris. Kraft = 1 Dan.

t	1 ^{min}	1,5 ^{min}	6 ^h
H	31,8	—	22,1
O	—	77,5	85,1

Tab. 3. Trogförmiges Voltameter, lufthaltig. Polarisierende Kraft = 1 Chromsäureel. Derselbe gibt am Beginn der Versuchsreihe die Ablenkung 198,5 Scalenth. und am Ende derselben 187,8 Scalenth.

t	1 ^{min}	10 ^{min}	20 ^{min}	1,8 ^h	14 ^h
H	101,0	99,6	98,2	94,2	85,2
O	94,2	94,8	95,3	98,0	99,8

Die Ungleichheit der Aenderung von H und O (bei H: 15,8 Scalenth., bei O nur: 5,6 Scalenth.) erklärt sich folgendermassen: Infolge der Abnahme der E. K. des polarisierenden Elements um 10,7 Scalenth. würde H etwa zu 95,7, O etwa zu 88,9 geworden sein. Die weitere Aenderung von H in 85,2, also um 10,5 Scalenth., und von O in 99,8, also um 10,9 Scalenth., ist dann von derjenigen der E. K. des Elements unabhängig.

Tab. 4. Voltameter I, luftleer. Polar. Kraft = 1 Chromsäureel.

t	1 ^{min}	20 ^{min}	5 ^h
O/H	1,18	1,23	1,42

Tab. 5. Voltameter I, luftleer. Polar. Kraft. = 1 Dan.

t	2,7 ^{min}	1 ^h	3 ^h	Nach Unterbrechung von 40 ^{min}	1 ^{min}	5 ^{min}	Nach Unterbrechung von 17 ^h	2 ^{min}
O/H	0,75	1,46	1,59		1,09	1,57		0,75

2. Einfluss des Schliessungswiderstandes auf die Grösse der Polarisationen.

Wenn man das Voltameter mit dem polarisirenden Element durch einen bedeutenden Widerstand, welcher auch im Element selbst liegen kann, schliesst, so bleibt die Gesamtpolarisation merklich kleiner, als die polarisirende Kraft. Der Unterschied zwischen beiden ist auch dann bei 1 Dan. viel kleiner, als bei 1 Chromsäureel. und kleiner bei einem luftleeren, als bei einem lufthaltigen Voltameter. Bei längerer Dauer der Polarisirung nähert er sich einem kleinsten Werth an.

Gewöhnlich wurde die Grösse einer Polarisation bei den Widerständen 0 und 5000 S.-E. gemessen. Bezeichnen wir die Differenz beider Werthe durch H_{0-5000} und O_{0-5000} , so war bei 1 Daniell mit seltenen Ausnahmen $H_{0-5000} > O_{0-5000}$, mochte das Voltameter luftfrei oder lufthaltig sein. Beide nehmen, soweit das ihre theilweise geringe Grösse erkennen lässt, mit zunehmender Dauer der Polarisirung ab, wachsen aber infolge einer Unterbrechung des Kreises wieder an und sind im lufthaltigen Voltameter grösser, als im luftleeren.

Tab. 6. Bei der polarisirenden Kraft 1 Daniell ergaben sich folgende Mittelwerthe in Scalentheilen aus einer grösseren Zahl von Versuchen:

	Voltam. I		Voltam. II		Voltam. III	
	luftfrei	lufthaltig	luftfrei	lufthaltig	luftfrei	lufthaltig
$O_{0-5000} =$	0,25	1,2	0,4	2,0	0,5	3,1
$H_{0-5000} =$	0,4	0,7	1,1	2,6	4,1	6,0

Sämmtliche Werthe sind also im Voltameter I am kleinsten, im Voltameter III am grössten. Zu berücksichtigen

bleibt, dass im lufthaltigen Voltameter die Op. viel grösser und die Hp. viel kleiner als im luftleeren ist.

So war bei beginnender Polarisierung des luftfreien Voltameters $O_0 = 79$ und $H_0 = 43$, $O_{0-5000} = 0,4$ und $H_{0-5000} = 3,8$. Bei beginnender Polarisierung des lufthaltigen Voltameters III aber war $O_0 = 101$ und $H_0 = 29$, $O_{0-5000} = 2,6$ und $H_{0-5000} = 10,2$. Nach einer — 3 Tage später erfolgenden — mehrstündigen Polarisierung des lufthaltigen Voltameters war $O_0 = 102$, $H_0 = 15$, $O_{0-5000} = 1,9$, $H_{0-5000} = 2,1$, und nach einer halbstündigen Unterbrechung des Kreises beim Beginn einer neuen Polarisierung $O_0 = 100$, $H_0 = 18$, $O_{0-5000} = 3,7$, $H_{0-5000} = 5,2$.

Tab. 7. Trogförmiges Voltameter, lufthaltig. Polarisierende Kraft = 1 Daniell, gibt die Ablenkung 123,7 Scalenth. Electroden polarisationsfrei.

W	0	9000	0
H	39,5	26,5	38,9
O	83,3	78,5	83,9
H + O	122,8	105,0	122,8

Tab. 8. Trogförmiges Voltameter, lufthaltig. Polarisierende Kraft = 1 Beetz'sches Trockendaniell, gibt die Ablenkung 101,0 Scalenth. Ein grosser Widerstand liegt hier im polarisierenden Element, welches ohne weiteren Widerstand durch das Voltameter geschlossen wurde. Electroden polarisationsfrei. Fig. 3.

t min	1	2	4	6	7	9	15	16	24	25	38	40
O	12,4	—	23,5	—	30,8	—	—	44,9	47,2	—	—	48,7
H	—	17,9	—	18,0	—	18,6	18,8	—	—	19,4	19,9	—

Infolge des grossen im Element liegenden Widerstandes entwickeln sich beide Polarisierungen während längerer Zeit, namentlich gilt dies von der Op. Erst nach 40 Min. sind nahe constante Werthe erreicht, die Summe beider Polarisierungen bleibt aber immer noch beträchtlich hinter der E. K. des Elementes zurück.

Polarisirt man ein luftleeres Voltameter durch 1 Chromsäure el., so sind H_{0-5000} und O_{0-5000} wenig verschieden. Beide werden desto kleiner, je länger polarisirt wird; ihr Unter-

schied ist auch dann gering und von unbestimmter Richtung. Ist aber das Voltameter lufthaltig, so wird H_{0-5000} beträchtlich grösser als O_{0-5000} , welches etwa denselben Werth, wie im luftleeren Voltameter besitzt. Beide nehmen mit der Dauer der Polarisirung ab, O_{0-5000} bis auf einen kleinen Werth, während H_{0-5000} immer gross bleibt. Ist eine zeitlang unterbrochen, so nehmen bei neuer Polarisirung beide wieder grössere Werthe an.

Beim Einschalten von Widerstand beobachtet man, falls erst kurz polarisirt ist, häufig ein nur langsames Sinken der Polarisation an der Kathode¹⁾, wogegen nach längerer Polarisirung an beiden Electroden sofort constante Werthe eintreten. Beim Ausschalten des Widerstandes ist die Zunahme der Polarisationen immer in sehr kurzer Zeit vollendet.

Tab. 9. Voltameter I, luftleer. Polarisirende Kraft = 1 Chromsäureel. Electroden nicht polarisationsfrei.

<i>t</i>	3-12 ^{min}	37 ^{min}	57 ^{min}	72 ^{min}	17 ^h
O_0	138	141	142	145	149
H_0	80	—	—	—	62
O_{0-5000}	8,1	6,7	6,1	5,7	2,3
H_{0-5000}	5,8	—	—	4,5	2,8

Tab. 10. Voltameter III, lufthaltig. Electroden nicht polarisationsfrei.

1 Daniell gab:

$$O_0 = 103, H_0 = 17, O_0/H_0 = 6,0, H_{0-5000} = 4,3,$$

und nach fünfstündiger Schliessung:

$$O_0/H_0 = 6,7, H_{0-5000} = 2,1, O_{0-5000} = 1,9.$$

Darauf gab 1 Chromsäureel:

$$O_0 = 110, H_0 = 97, O_0/H_0 = 1,13, H_{0-5000} = 35,4, O_{0-5000} = 1,1.$$

Nach halbstündiger Unterbrechung wurde wieder durch 1 Daniell polarisirt, welcher sogleich gab:

$$O_0/H_0 = 5,55, H_{0-5000} = 5,2, O_{0-5000} = 3,7.$$

Endlich wurde wieder das Daniell durch 1 Chromsäureel ersetzt und sogleich beobachtet:

$$O_0/H_0 = 1,18, H_{0-5000} = 43,4, O_{0-5000} = 2,1,$$

1) Cf. den 6. Abschn. p. 525. Anmerk.

aber nach fünfzehnstündiger Polarisirung:

$$O_0/H_0 = 1,34, \quad H_{0-5000} = 21,0, \quad O_{0-5000} = 2,5.$$

Aus allen Versuchen folgt, dass das Verhältniss O/H ausser von der Dauer der Polarisirung auch von dem Widerstande der Schliessung abhängt. Namentlich bei lufthaltigem Voltameter tritt dieser Einfluss des Schliessungswiderstandes hervor, der sich dann in einer — bei Polarisirung durch 1 Chromsäureel. bedeutenden — Zunahme von O/H mit wachsendem Widerstande äussert.

3. Einfluss einer vorhergegangenen Polarisirung,

a) wenn dieselbe in der gleichen, b) wenn sie in der entgegengesetzten Richtung erfolgte:

a) Gleiche Richtung. — Das Verhältniss O/H der beiden Polarisirungen ist desto grösser, je öfter und länger die Electroden in derselben Richtung, sei es durch die gleiche (1 Daniell, 1 Chromsäureel., cf. den ersten Abschnitt) oder durch eine grössere Kraft (1 Chromsäureel. vor 1 Daniell) polarisirt waren. Eine lange Polarisirung durch 1 Daniell fördert keine so hohen Werthe von O/H , wie eine dem Daniell vorhergegangene Polarisirung durch 1 Chromsäure.

Der auf eine Zunahme von O/H zielende Einfluss früherer Kräfte verschwindet wieder mit verschwindender Polarisirung der Electroden, aber er ist nicht immer dann am grössten, wenn dieselbe an beiden eine möglichst hohe ist.

Zunächst darf nämlich die restirende E. K. der Polarisirung nicht grösser, als die anzuwendende polarisirende Kraft sein, da sonst bei der Schliessung des Kreises die Electroden zuerst entgegengesetzt polarisirt werden — wodurch sehr complicirte Verhältnisse entstehen können.

Sodann aber hängt die Grösse des Einflusses, welchen vorhergegangene Polarisirungen auf das Verhältniss O/H bei einer nachfolgenden ausüben, auch von dem Verhältnisse der restirenden Polarisirungen ab: Je grösser O/H vor dem Beginne einer neuen Polarisirung ist, desto grösser ist es auch während derselben.

Hierdurch erklärt sich, dass durch wiederholte, unterbrochene Einwirkung einer polarisirenden Kraft ein grösserer

Werth von O/H — sei es überhaupt oder nur rascher — erreicht werden kann, als durch lange und ununterbrochene Wirkung. Es tritt dies nämlich dann ein, wenn während der Unterbrechungen die Hp. auf einen kleinen Werth sinkt, aber die Op. gross bleibt.

Tab. 11. Trogförmiges Voltameter, lufthaltig, Electroden polarisationsfrei. Polarisirende Kraft 1 Daniell.

Nach sechsständiger Polarisirung:

	O = 85,1,	H = 22,1,	O/H = 3,85.
Unterbrochen.	Nach 1,5 ^{min} : O = 68, H = 0.		
Geschlossen.	O = 86,4, H = 20,7, O/H = 4,17.		
Unterbrochen,	1 ^{1/2} ^{min} lang.		
Geschlossen.	O = 86,7, H = 20,0, O/H = 4,33.		

Trotzdem also schon 6^h lang polarisirt worden war, wuchs O/H dennoch — infolge der dreimaligen Unterbrechung — in wenigen Minuten merklich an.

Tab. 12. Voltameter I, luftleer. Die Electroden sind früher nur durch 1 Daniell polarisirt und jetzt fast vollkommen polarisationsfrei. Polarisirende Kraft = 1 Chromsäureel. gibt die Ablenkung 210,3 Scalenth. = 1,7 Daniell.

<i>t</i> ^{sec}	70	140	230	480	560	650	800
H	90,1	—	89,3	—	89,1	—	88,8
O	—	118,8	—	119,9	—	119,9	—
H + O	208,5			209,0			

Unterbrochen. Nach 8^{min}: H = 34, O = 52.
Geschlossen.

<i>t</i> ^{sec}	60	180	240	300
H	—	—	82,2	—
O	123,8	126,6	—	123,6

O/H war also infolge der Unterbrechung gewachsen, und nahm weiter noch stark zu.

Unterbrochen. Nach 7^{min}: H = 24, O = 69.

Geschlossen. H = 76,8, also nochmals kleiner.

Unterbrochen. Nach 1^h: H = 0, O = 50.

Das Chromsäureel. durch 1 Daniell ersetzt:

$$H = 20,5, \quad O = 101,7, \quad O/H = 4,96.^1)$$

1) Eine den Beobachtungen in Tab. 12 vorhergegangene Polarisirung durch 1 Daniell hatte, obwohl 1^{1/2}^h während, nur zu dem Werthe O/H = 1,62 geführt.

Nach 2^{min} wieder durch das Chromsäureel. polarisirt:

$$H = 67,2, \quad O = 141,6, \quad O/H = 2,11,$$

O/H ist also nochmals gewachsen.

Am folgenden Tage waren beide Polarisationen sehr nahe gleich Null.

1 Daniell gab:

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\text{min}} H = 67,6, \quad 2^{\text{min}} O = 54,9 \\ 3^{\text{min}} H = 64,4, \quad 4^{\text{min}} O = 57,6 \end{array} \right\} \text{ also } O/H < 1.$$

1 Chromsäureel. gab darauf:

$$H = 81,8, \quad O = 127,9, \quad O/H = 1,56.$$

Unterbrochen. Nach 10^{min}: $H = 29, \quad O = 70.$

1 Daniell gab dann:

$$H = 29,6, \quad O = 93,6, \quad O/H = 3,16,$$

und nach 9^{min}: $H = 25,8, \quad O = 96,8, \quad O/H = 3,75.$

Tab. 13. Die folgenden Versuche bezweckten, den Einfluss festzustellen, welchen die Polarisation nur einer Electrode auf das Verhältniss O/H der durch eine nachfolgende Kraft erzeugten Polarisationen ausübt.

Es wurde deshalb in das trogförmige, lufthaltige Voltameter zwischen die beiden Electroden zeitweilig noch eine dritte eingeführt, welche als Anode diente, wenn nur die Kathode, und als Kathode, wenn nur die Anode polarisirt werden sollte.

Voltameter durch 1 Daniell geschlossen. Nach längerer Zeit: $O = 86,0, \quad H = 39,2, \quad O/H = 2,20.$

Anode 10^{min} lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt.

Unterbrochen. $O = 62, \quad H = 10.$

Geschlossen durch 1 Daniell.

$$1^{\text{min}} O = 90,6, \quad 2^{\text{min}} H = 34,5, \quad 3^{\text{min}} O = 89,3.$$

Unterbrochen. Nach 5^{min}: $O = 54, \quad H = 12.$

Geschlossen. $1^{\text{min}} H = 34,8, \quad 2^{\text{min}} O = 88,7, \quad O/H = 2,55.$

Kathode 10^{min} lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt:

Unterbrochen. $O = 35, \quad H = 18.$

Geschlossen durch 1 Daniell.

$$1^{\text{min}} H = 37,4, \quad 2^{\text{min}} O = 86,2, \quad 3^{\text{min}} H = 37,8, \quad O/H = 2,30.$$

Unterbrochen. Nach 5^{min}: $O = 53, \quad H = 15.$

Geschlossen durch 1 Daniell.

$$1^{\text{min}} O = 88,3, \quad 2^{\text{min}} H = 36,0, \quad O/H = 2,45.$$

Am folgenden Tage wurde durch 1 Daniell 20^{min} lang polarisirt: O=87,5, H=39,6, O/H=2,21.

Anode 15^{min} lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt:
Unterbrochen. O=69, H=-3.¹⁾

Geschlossen durch 1 Daniell.

1^{min} H=30,6, 2^{min} O=93,7, 3^{min} H=33,0,
12^{min} H=36,0, 13^{min} O=89,8, 14^{min} H=36,0, O/H=2,50.

Unterbrochen. Nach 6^{min}: O=64, H=4.

Geschlossen.

1^{min} O=91,2, 2^{min} H=34,8, 3^{min} O=90,0,
4^{min} H=35,5, 14^{min} H=35,7, 15^{min} O=88,8, O/H=2,49.

Kathode 30^{min} lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt:
Unterbrochen. O=36, H=19.

Geschlossen durch 1 Daniell.

1^{min} H=37,3, 2^{min} O=86,4, 3^{min} H=36,4,
13^{min} H=34,3, 14^{min} O=88,1, 15^{min} H=34,0, O/H=2,58.

Unterbrochen. Nach 5^{min}: O=65, H=3.

Geschlossen durch 1 Daniell.

1^{min} H=30,1, 2^{min} O=90,9, 3^{min} H=31,4,
8^{min} H=33,0, 9^{min} O=89,1, O/H=2,70.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auf das während der Wirkung einer Kraft bestehende Verhältniss O/H dasjenige, welches vor dem Beginne ihrer Wirkung besteht, von dem grössten Einflusse ist. War die restirende Op. gross im Vergleich zu der Hp., so ist unter der Wirkung der folgenden Kraft auch O/H gross und nimmt ab. War umgekehrt die Op. klein im Vergleich zu der Hp., so ist auch nachher O/H zuerst kleiner, nimmt aber zu.

Die Wirkung, welche die Polarisirung nur einer Electrode auf das Verhältniss O/H bei einer folgenden Polarisirung beider Electroden zugleich hat, ist also grossentheils vorübergehend, die dauernde Wirkung ist bei den obigen Versuchen nur gering und besteht in der schliesslichen Erreichung eines etwas grösseren Werthes von O/H, mag die Kathode oder die Anode vorher polarisirt worden sein.

1) Das negative Vorzeichen bedeutet, dass an der Kathode eine Op. bestand. Cf. d. 8. Abschn.

Tab. 14. Trögförmiges Voltameter, lufthaltig. Das Daniell gab $O = 91,1$, $H = 30,7$, $O/H = 2,97$.

Nun wurde der Kathode unter Zuhülfenahme eines dritten Platinbleches (cf. die Tab. 13) eine Polarisation $H = 101$ erteilt, welche (cf. den 6. Abschnitt) die Eigenschaft besass, im geöffneten Kreise anfänglich langsam, später rascher und endlich wieder langsamer zu verschwinden. Während noch $H = 101$ war, wurde wieder durch das Daniell geschlossen. Fig. 4.

t^{min}	1	3	5	7	17	19	36	37	38	39	40
H	101,3	—	100,5	—	—	98,8	90,2	—	85,7	—	81,2
O	—	20,5	—	20,9	21,5	—	—	32,4	—	37,4	—
t^{min}	41	42	43	44	45	46	47	48	58	59	
H	—	75,0	—	65,0	—	58,2	—	47,3	39,2	—	
O	43,0	—	50,5	—	63,5	—	72,0	—	—	82,1	

Nach $4\frac{1}{2}^{\text{h}}$ war: $H = 31,1$, $O = 87,4$, $O/H = 2,81$. Auch hier bleibt also der durch die restirende grosse Hp. gebotene, anfänglich kleine Werth von O/H nicht bestehen, sondern nach Ablauf längerer Zeit wird der vor der einseitigen Polarisierung beobachtete Werth nahezu wieder erreicht.

Der obige Versuch entspricht insofern dem in Tab. 1 des 1. Abschnittes beschriebenen, als im Beginn der Polarisierung durch das Daniell hier wie dort die Hp. gross und die Op. klein war. Aber während dort die durch das Daniell selbst erzeugte Hp. im Anfang am schnellsten, und später immer langsamer sich vermindert, nimmt hier die vom Daniell vorgefundene Hp. anfänglich langsam, dann rascher und endlich wieder langsamer ab, nämlich nach demselben Gesetz, nach welchem sie auch im offenen Kreise ohne Polarisierung durch den Daniell abgenommen haben würde. Die Op. ergänzt auch jetzt die Hp. sehr nahe zur E. K. des Daniells.

b) Entgegengesetzte Richtung. — Tab. 15. Trögförmiges Voltameter, lufthaltig, polarisationsfrei. 1 Daniell gab nach 15^{min} langer Wirkung: $H = 44,8$, $O = 74,1$, $O + H = 118,9$. Richtung der Polarisierung umgekehrt auf $t = 0^{\text{sec}}$:

t^{sec}	40	90	150	1560
H	27,3	—	27,4	32,5
O	—	86,5	—	86,0
H + O	113,8			118,5

Tab. 16. Voltameter I, luftleer. Polarisirt durch 1 Daniell. Nach langer Zeit ist $O = 80,0$, $H = 31,4$. Richtung der Polarisirung gewechselt, $t = 0^{\text{sec}}$:

t^{sec}	30	40	90	150
H	12,4	14,4	—	19,4
O	—	—	91,9	—

Tab. 17. Voltameter I, lufthaltig. Polarisirt durch 1 Daniell. Nach langer Zeit ist $O = 83,0$, $H = 47,5$. Richtung der Polarisirung gewechselt: 40^{sec} : $H = 21,7$, 110^{sec} : $O = 111,0$. Unterbrochen. Nach 5^{min} bestand an der Anode (im Sinne der ersten Richtung) die Op. = 26 und an der Kathode die Op. = 16. Es war also an der früheren Anode die Op. unter der letzten Hp. wieder zum Vorschein gekommen, während die Hp. an der früheren Kathode durch die letzte Op. überwältigt war.

Die Versuche zeigen, dass, wenn bei der Polarisirung durch 1 Daniell die Richtung gewechselt wird, eine kleinere Hp. und eine grössere Op. erscheint. Die Hp. nimmt zu, aber nicht bis zu dem bei der ersten Polarisirung innegehabten Werthe, die Op. dagegen bleibt auf ihrem grösseren Werthe etwa stehen. Die Gesamtpolarisation ist also anfangs kleiner als vorher, erreicht aber nach einiger Zeit den früheren Werth wieder. O/H ist durch die Umkehrung der Richtung der Polarisirung dauernd grösser geworden.

Tab. 18. Trogförmiges Voltameter, lufthaltig. 1 Chromsäureel. ertheilte der Kathode die Hp. = 94,0. Wurde sie nun zur Anode gemacht, so zeigte sie die Op. = 96,0, welche in 9^{min} auf 91,3 abnahm. Machte man sie wieder zur Kathode, so war ihre Hp. sofort 77 und wuchs in 4^{min} auf 90,3, in 14^{min} auf 91,6; und wurde sie endlich nochmals Anode, so fand sich ihre Op. nach 1^{min} zu 96,5 und nach 9^{min} zu 91,9.

Demnach hat die Umkehrung der Polarisationsrichtung bei 1 Chromsäureel. anfänglich die gleiche Wirkung wie bei 1 Daniell, indem sie die Hp. vermindert und die Op. erhöht.

Die Hp. nimmt nun mit längerer Dauer der entgegengesetzten Polarisirung zu, die Op. aber ab, und die Summe beider, welche anfangs kleiner, als bei der ersten Richtung der Polarisirung war, nähert sich wieder ihrem ersten Werthe an.

Polarisirt man aber zuerst nur eine der Electroden — unter Einfügung eines dritten Platinbleches — und darauf beide, wobei die vorher neutral gebliebene Electrode jetzt zur Anode gemacht wird, wenn die vorher polarisirte Anode war, und zur Kathode, wenn es die vorher polarisirte war, so zeigt nun die zuerst neutral gebliebene Electrode immer die grössere abnehmende und die vorher polarisirte immer die kleinere zunehmende Polarisirung, da an ersterer die Entwicklung der neuen Polarisirung kein Hinderniss findet, an letzterer dagegen die restirende entgegengesetzten Zeichens der Entwicklung der neuen im Wege steht.

Tab. 19. Das trogförmige lufthaltige Voltameter wurde während kurzer Zeit durch eine grössere E. K. polarisirt, nach deren Entfernung sich die Polarisationen:

$$\text{Hp.} = 96, \quad \text{Op.} = 53$$

ergaben. Nun wurde durch 1 Chromsäureel. in der entgegengesetzten Richtung polarisirt, $t = 0^{\text{sec}}$.

t^{sec}	40	90	140	200	260	310	360	410	470	580	700
H	37	—	45	—	54	—	60	—	65	68	70
O	—	102	—	102	—	100	—	99	—	—	—

Von den restirenden Polarisationen war $H > O$, trotzdem ist auch hier bei entgegengesetzt wirkender Kraft $H < O$. Während aber die Hp. mit der Dauer der Polarisirung beträchtlich zunimmt, ändert sich die Op. nur wenig im Sinne einer Abnahme. Die Gesamtpolarisation nimmt also zu.

Tab. 20. Der einen Electrode des trogförmigen, lufthaltigen Voltameters wurde durch 2 Chromsäureel. eine Hp. = 90 mitgetheilt, während die andere neutral blieb. Darauf wurden beide durch 1 Daniell polarisirt, wobei nun aber die zuerst polarisirte als Anode, die neutrale als Kathode diente.

t^{sec}	30	60	240	260	300	360	420	480
O	2	16	—	—	47	66	—	72
H	—	—	93	85	—	—	47	—

Die Polarisation der jetzigen Anode nimmt zuerst rasch zu, indem an Stelle der vorhandenen Hp. eine kleine Op. tritt. Diese ändert sich zunächst zwischen 60^{sec} und 300^{sec} langsamer, dann rascher und endlich wieder langsamer.

Wurde nun unterbrochen, so bestand nach 1^{min} an der zuletzt als Anode polarisirten Electrode eine Hp. = 81, nach 2^{min} eine Hp. = 92.

Bei neuer Polarisirung wiederholte sich die in der Tabelle geschilderte Zunahme der Op. und Abnahme der Hp.

Bemerkenswerth ist, dass die Op. hohe Werthe erreichte, welche den unter normalen Verhältnissen beobachteten nicht fern stehen, während doch bei der Unterbrechung die grosse Hp. fast augenblicklich und ungeschwächt wieder zu Tage trat.

5. Einfluss des Verhältnisses der Electrodenflächen.

Tab. 21. In dem trogförmigen, lufthaltigen Voltmeter waren die in die verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Theile der Electroden ursprünglich von gleicher Grösse. Durch Höherheben konnte bei jeder der Electroden die wirksame Fläche bis auf weniger als die Hälfte verkleinert werden. Polarisirende Kraft = 1 Daniell.

	El. gleich	An. verkl.	El. gleich	Kath. verkl.	El. gleich
O	54,2	59,6	50,9	46,1	53,7
H	30,4	25,2	33,1	38,1	29,4

Der Versuch zeigt, dass die Polarisation einer Electrode desto mehr auf Kosten derjenigen der anderen wächst, je kleiner ihre Fläche im Vergleich zu derjenigen der anderen gemacht wird.

6. Das Verschwinden der Polarisationen.

a) im offenen, b) im geschlossenen Kreise.

a) Das Verschwinden der Polarisationen ist bisher nicht gerade häufig zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht

worden. Bernstein¹⁾ mass das Verschwinden der Gesamtpolarisation, und zwar vorzugsweise im dauernd geschlossenen Kreise²⁾, indem er zu gewissen, genau messbaren und sehr kleinen Zeiten nach Ausschaltung des polarisirenden Elements die durch den Polarisationsstrom hervorbrachte Ablenkung eines Galvanometers beobachtete. Diese Versuche gestatten also keinen Einblick in die Besonderheiten, welche bei dem Verschwinden einer Hp. oder einer Op. auftreten, sie geben nur ein aus beiden zusammengesetztes Resultat.

Beetz³⁾ hat einige Versuche angestellt, bei denen er das Verschwinden der Einzelpolarisationen dadurch maass, dass er eine der beiden polarisirten Electroden auf kurze Zeit mit einer neutralen und einem Galvanometer zum Stromkreise verband. Diese Versuche geben also zwar das Verschwinden der Einzelpolarisationen an, aber weder im dauernd geschlossenen, noch auch im dauernd geöffneten Kreise.

Dagegen beobachtete F. Streintz⁴⁾ mit Hülfe des Quadrantelectrometers das Verschwinden einer Hp. im dauernd geöffneten Kreise; seine Versuche sind jedoch an Zahl nur gering.

Bei meinen folgend beschriebenen Beobachtungen war es wegen der meist raschen Aenderung in der Einstellung des Electrometers nur in einer kleineren Zahl von Fällen möglich, in der Zeit von 0 bis 30^{sec} nach Entfernung der polarisirenden Kraft eine Bestimmung der Polarisation zu machen. Dagegen wurde der spätere Verlauf der Polari-

1) Bernstein, Pogg. Ann. 155. p. 177. 1875.

2) Aus diesem Grunde sind die Bernstein'schen Versuche nicht geeignet, bei der Discussion der unter a) beschriebenen Versuche zum Vergleich herangezogen zu werden, da das Verschwinden der Polarisationen im geschlossenen Kreise vorzugsweise Folge der entgegengesetzten Polarisirung der Electroden und nicht, wie im offenen Kreise, der Zerstreuung der Ionen ist. Aber auch bei der Discussion der unter b) mitzutheilenden Versuche muss ich auf die Heranziehung der Resultate von Bernstein verzichten, weil diese sich nur auf den der Unterbrechung unmittelbar folgenden kleinen Zeitraum beziehen.

3) Beetz, Pogg. Ann. 79. p. 106. 1850.

4) F. Streintz, Wied. Ann. 17. p. 841. 1882.

sation einer desto eingehenderen, oft stundenlangen Beobachtung unterzogen.

Bei den ersten Versuchen wurden in derselben Reihe beide Polarisationen gemessen, später habe ich, um mir keine der Eigenthümlichkeiten des Verschwindens entgegen zu lassen, in derselben Reihe immer nur eine der Polarisationen beobachtet.

Tab. 22. Die folgenden Beobachtungen schliessen sich an die der Tab. 1 an. Das luftleere Voltmeter I war $1\frac{1}{2}$ lang durch 1 Daniell polarisirt worden. Fig. 5.

t	O	Abnahme pro Min.	t	H	Abnahme pro Min.
0''	64,6	—	0''	45,4	—
40	59,8	7,2	1' 40	39,6	3,5
2 50	50,7	4,2	4 0	38,1	0,64
5 10	44,8	2,5	6 20	36,9	0,51
8 50	39,4	1,4	10 0	36,0	0,25
11 30	36,6	1,05	12 50	34,8	0,42
15 10	34,4	0,60	16 30	32,9	0,52
19 0	32,5	0,50	20 10	31,1	0,49
22 40	30,9	0,44	24 0	29,9	0,31
31 15	27,7	0,38	32 35	26,4	0,41
41 35	25,4	0,22	42 45	23,2	0,31
52 5	24,2	0,11	53 25	19,7	0,33
58 35	23,1	0,17	59 45	18,5	0,19
1 ^b 9 25	22,6	0,05	1 ^b 10 45	15,5	0,27
1 20 45	21,1	0,13	1 21 55	13,6	0,17
1 30 5	20,6	0,05	1 31 25	12,3	0,14
1 41 5	20,1	0,05	1 42 25	11,1	0,11
3 5 45	16,5	0,04	3 6 55	6,7	0,05

Die Hp., welche im Augenblick der Unterbrechung kleiner als die Op. ist, bleibt immer die kleinere, bei $t = 22' 40''$ nähert sie sich der Op. am meisten an. Bis zu diesem Zeitpunkte nimmt sie langsamer als die Op. ab, nach demselben rascher. Aber auch wenn man die Abnahmegeschwindigkeiten der Hp. und der Op. bei gleicher Grösse derselben miteinander vergleicht, kommt man zu demselben Resultat, dass die Hp. bei grösseren Werthen langsamer, bei kleineren aber rascher als die Op. abfällt. Die Abnahmegeschwindigkeit der Op. wird continuirlich kleiner, die der Hp. nimmt bis zu einem Minimum ab, darauf bis zu einem Maximum zu und endlich continuirlich ab. Das Maximum der Ab-

nahmegeschwindigkeit tritt bei einer Grösse der Hp. von 0,31 Daniell ein.

Tab. 23. Das luftleere Voltmeter I wurde kurze Zeit durch 1 Daniell polarisirt. Als $H = 61,8$, $O = 49,3$ war, wurde unterbrochen und das Verschwinden der Hp. beobachtet. Nach 120" wurde wieder geschlossen, und als $O = 52,3$ war, unterbrochen und das Verschwinden der Op. verfolgt. Fig. 6.

$t^{''}$	0	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
H	61,8	49,2	45,4	43,0	41,2	39,7	38,9	38,1	37,2	36,7	36,2	35,7
O	52,3	47,0	45,5	44,5	43,6	42,9	42,1	41,6	41,0	40,7	40,2	39,8

Die bei $t = 0''$ grössere Hp. nimmt hier bis zum Abbruch der Beobachtungsreihe rascher als die Op. ab und wird daher schon nach 30" bis 40" kleiner als diese. Die Abnahmegeschwindigkeiten werden bei beiden Polarisationen mit wachsender Zeit continuirlich kleiner bis zu dem (frühzeitigen) Abbruch der Reihen.

Tab. 24. Das noch nicht polarisirte, luftleere Voltmeter II¹⁾ wurde durch 1 Daniell polarisirt. Nach 1 Minute war $H = 75,8$, $O = 53,0$, nach 25 Minuten dagegen $H_1 = 47,7$, $O_1 = 81,1$. Darauf wurde unterbrochen.

t^{min}	θ	1	3	6	8	11	13	23	53
O_1		81,1	69,9	63,2	55,6	51,3	46,7	44,0	35,9
t^{min}	θ	2	4	7	9	12	14	22	54
H_1		47,7	12,4	6,8	4,0	3,0	2,3	1,8	0,9

Hier nimmt die kleinere Hp. zuerst sehr viel rascher, bald aber, nach Erreichung kleiner Werthe, langsamer als die Op. ab. Nach 53^{min} besitzt die Kathode eine kleine Op. Nach 15^h war $H = 0$, $O = 11$. Wurde darauf nur 1^{min} lang durch 1 Daniell geschlossen, so war schon wieder $H = 48,3$, $O = 81,3$. Nun wurde die Abnahme der Hp. beobachtet, nach 2^{min} wieder auf 1^{min} geschlossen und dann die Abnahme der Op. verfolgt.

1) Die Anfangspotentialdifferenzen waren: an der Kathode +0,6 Scalenth., an der Anode +0,7 Scalenth. Das +Zeichen bedeutet, dass die Ablenkung nach derselben Seite erfolgte, nach welcher die nachherige Polarisation der Electrode die Nadel des Electrometers ablenkte.

Die Grösse der Abnahme in je 10^{sec} betrug:

H ₂ :	17,6	7,5	4,5	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,5	0,5	0,5
O ₂ :	7,5	2,6	1,7	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,5

Die Gesamtabnahme in den 2^{min} betrug demnach bei H = 39,1 und bei O = 19,0, war also grösser als nach der 25^{min} langen Polarisirung.

Darauf wurde 10^{min} lang geschlossen — nach welcher Zeit H:47,5 und O:81,8 war — und die Abnahme der Op. während 4^{min} gemessen, wieder auf 4^{min} geschlossen und dann die Abnahme der Hp. beobachtet.

Die Abnahme in je 10^{sec} betrug:

bei H ₂ :	8,2	6,5	5,5	4,0	3,0	2,2	1,7	1,2	1,1	0,8	0,9	0,6
bei O ₂ :	5,2	2,2	1,5	1,0	0,8	0,7	0,7	0,5	0,6	0,4	0,6	0,4
bei H ₂ :	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
bei O ₂ :	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,4	0,2	0,4

Die Gesamtabnahme in den 4^{min} betrug demnach bei H:39,8; und bei O:19,0; ist also jetzt wegen der zehnmal längeren Polarisirung nur etwa ebenso gross, wie vorher in 2^{min}. Ein Vergleich der einzelnen Zahlen der beiden Reihen zeigt, dass die Abnahme der Op. infolge der längeren Polarisirung durchaus kleiner geworden ist, dass dagegen bei der Hp. nur in den ersten 20^{sec} eine geringere, von da bis 120^{sec} aber eine grössere Abnahme eintrat. Die graphische Darstellung liefert daher für die Hp. eine mit zunehmender Polarisationsdauer weniger gekrümmte Curve. Die graphische Darstellung aller Versuche findet sich in Fig. 7.

Tab. 25. Beim luftleeren Voltameter I wurde, nachdem es 4^{1/2} h lang durch 1 Daniell polarisirt war, das Verschwinden der Polarisationen beobachtet. Die Hp. nahm sehr rasch ab, sie betrug unmittelbar vor der Unterbrechung 20,0, nach 1': 13,6 nach 10': 5,8, nach 40': 39. Ich gebe ausführlich nur die Messungen der Op. Fig. 8.

t ^{min}	0	2	4	7	9	12	14	17	19	22	24	27
O	81,1	69,1	64,8	61,3	60,2	57,7	56,6	54,9	54,5	53,2	52,5	51,3
t ^{min}	29	32	34	37	39	42	44	49	56	63	72	79
O	50,8	49,2	48,7	47,5	47,1	45,6	45,0	43,2	40,4	38,1	35,6	34,3
t ^{min}	90	101	112	122	132	143	155	166	176	187	197	209
O	32,6	31,7	30,7	29,7	29,1	28,5	27,9	27,2	26,7	26,5	25,9	25,5

Die Abnahmegeschwindigkeit nimmt zuerst ab, bleibt dann einige Zeit constant und nimmt weiter wieder ab. Die Curve enthält daher ein geradliniges Stück, an dessen beiden Enden ein Maximum der Krümmung liegt.

Tab. 26. Das trogförmige, lufthaltige Voltameter wurde während 25^{min} durch 1 Daniell polarisirt. $H = 39,1$. $O = 83,9$. Dann wurde unterbrochen und das Verschwinden der Hp. während 1^{min} beobachtet. Wieder wurde 1^{min} lang durch das Daniell polarisirt und dann das Verschwinden der Op. ($O = 84,4$) untersucht.

t^{sec}	0	15	20	25	30	40	50	60												
H	39,1	11,6	9,4	8,6	8,1	7,1	6,5	5,9												
t^{sec}	0	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120								
O	84,4	67,9	66,4	65,3	64,3	63,4	62,6	62,2	61,5	61,0	60,5	60,1								

Die Hp. verschwand also sehr rasch, sie nahm in den ersten 20^{sec} um 29,7, die Op. aber, obwohl mehr als doppelt so gross, wie die Hp., nur um 16,5 ab.

Tab. 27. Das luftleere Voltameter I wurde während 13^{min} durch 1 Chromsäureel. polarisirt und dann während 7^{min} das Verschwinden der Hp. ($H_1 = 89,0$) beobachtet. Darauf wurde es wieder 5^{min} lang polarisirt und während 7^{min} das Verschwinden der Op. ($O = 128,6$) beobachtet. Nach einer weiteren Polarisirung von 1^{min} Dauer bestimmte man nochmals während 3^{min} das Verschwinden der Hp. ($H_2 = 76,8$).

	Polarisation bei $t = 0$	Abnahme von 0 bis 40 Sec.	Abnahme in je 10 folgenden Secunden												
			1,0	0,7	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8		
H_1	89,0	20,8	1,0	0,7	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9	
O	128,6	32,0	1,8	1,2	1,0	0,9	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,9	0,9	
H_2	76,8	28,3	2,5	2,2	2,0	2,1	1,7	1,6	1,6	1,5	1,0	1,1			
			Abnahme in 10 Secunden												
H_1	0,8	1,2	1,6	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	0,8	0,9	0,9	0,7	0,8		
O	0,8	0,6	0,6	0,8	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5		
H_2	0,7	0,7	0,7												
			Abnahme in 10 Secunden												
H_1	0,9	0,7	0,6	0,7	0,6	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,4	0,4
O	0,5	0,4	0,6	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,4	0,2	0,4

Während sowohl bei O als bei H_2 die Abnahmegeschwindigkeit continuirlich fällt, nimmt sie bei dem nach einer längeren Polarisirung erhaltenen H_1 zuerst ab, wächst wieder kurze Zeit an und nimmt weiter ab. Das Maximum liegt bei einer Hp. = 0,49 Daniell. Die Ursache für $H_2 < H_1$ siehe in Tab. 12 des 3. Abschnitts. H_2 nimmt, weil durch eine kürzere Polarisirung erhalten, rascher als H_1 ab.

Tab. 28. Das luftleere und bis dahin nur durch 1 Daniell kurze Zeit polarisirte Voltameter II war 4^{min} lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt worden.

t^{min}	0	1	2	3	4	5	6	8
H	101,1	—	96,2	—	93,9	—	91,4	87,5
O	114,7	78,7	—	74,1	—	72,5	—	—

Weiter verminderte sich zwischen 8 und 12^{min} in je 10^{sec} die Hp. um folgende Beträge (Fig. 9):

0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0	1,0	1,2	1,5	1,7	1,9
2,3	2,6	2,8	3,0	3,0	3,0	3,0	2,8	2,2	2,0	1,8	1,4

Die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. nimmt anfangs ab (Minimum = 0,2 in 10^{sec}), darauf zu (Maximum = 3,0 in 10^{sec} bei einer Grösse der Hp. von 0,51 Daniell) und endlich wieder ab.

Tab. 29. Das luftleere Voltameter III wurde, nachdem es bis dahin nur durch 1 Daniell während kurzer Zeit geschlossen gewesen war, durch 1 Chromsäureel. polarisirt, aber unter Einschaltung von $W = 5000$ S.-E. Nach 5^{min} war $O = 87,7$, $H = 101,3$. Nun wurde unterbrochen und das Verschwinden der Hp. während 90^{sec} beobachtet. Die Abnahme in je 10^{sec} betrug:

2,2	5,5	15,5	30,9	17,5	3,5	3,0	2,0	1,4.
-----	-----	------	------	------	-----	-----	-----	------

Hier nimmt die Abnahmegeschwindigkeit vom Augenblick der Unterbrechung an sofort zu bis zu einem Maximum, das bei Hp. = 0,5 Daniell liegt, und darauf ab.

Tab. 30. Das lufthaltige Voltameter II wurde — nachdem es am gleichen Tage schon mehrfach polarisirt worden war — 40^{sec} lang durch 1 Chromsäureel. geschlossen und dann das Verschwinden der Hp ($H = 88,2$) beobachtet. Es betrug zwischen 0 und 180^{sec} die Abnahme in je 10^{sec}:

4,6 0,7 0,8 1,0 1,2 1,5 1,8 2,5 3,5 6,0 11,1 10,4 5,6 3,9
3,1 2,4 2,0 2,0.

Die Abnahmegeschwindigkeit zeigt also ein Minimum und ein Maximum, letzteres bei einer Grösse der restirenden Hp. von 0,47 Daniell.

Dann wurde wieder 5^{min} lang polarisirt und darauf das Verschwinden der Op. (O = 122) verfolgt. Dieselbe nahm in den ersten 20^{sec} um 27,2 und in je 10 weiteren Secunden um folgende Beträge ab:

3,8 3,0 3,0 3,5 3,7 3,8 3,8 3,6 3,6 3,0 3,0 2,5 2,5 2,0 2,0
1,9 1,6 1,5 1,3 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,8 0,7 0,8.

Auch bei der Op. zeigt sich ein Minimum und ein folgendes Maximum der Abnahmegeschwindigkeit. Das Maximum tritt bei einer Grösse der restirenden Op. von 0,65 Daniell ein.

Die graphische Darstellung gibt Fig. 10.

Tab. 31. Das fast polarisationsfreie, luftleere Voltameter I war während 4^{min} durch 1 Chromsäureel. polarisirt worden. Fig. 11.

		A.												
t^{min}		0	0,5	1	3	6	8	11	15	19	21	25	29	
H		64,2	34,7	25,3	17,4	14,2	12,1	10,1	8,6	7,5	7,0	6,5	5,8	
t^{min}		0	—	2	4	7	9	13	17	23	27	31	35	
O		88,1	—	43,2	37,5	33,0	31,4	29,3	27,5	25,4	24,1	23,0	22,2	
t^{min}		33	37	41	45	49	53	57	61	65	69	73	89	
H		5,2	4,7	4,7	4,3	4,2	3,8	3,6	3,4	3,2	2,9	2,9	2,2	
t^{min}		39	43	47	51	55	59	63	67	71	75	87	100	106
O		21,3	20,5	19,6	19,1	18,6	17,9	17,3	16,9	16,4	15,8	14,8	13,2	13,0

Die Abnahmegeschwindigkeit fällt bei O und H continuirlich. H nimmt zuerst rascher ab als O, später nach Erreichung kleiner Werthe langsamer.

Sodann wurde das Voltameter 5^h lang polarisirt.

		B.										
t^{min}		0	1	3	6	10	14	18	22	26	30	34
H		64,3	32,3	29,9	27,3	20,2	16,6	14,6	13,3	12,4	11,6	11,0
t^{min}		0	2	4	8	12	16	20	24	28	32	36
O		91,6	71,0	66,5	62,9	60,9	58,7	56,0	54,3	52,6	51,3	49,8

t^{\min}	42	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82
H	10,3	10,0	9,6	9,4	9,1	8,6	8,6	8,5	8,2	7,9	7,9
t^{\min}	40	44	48	52	56	60	64	68	72	76	80
O	48,6	47,5	46,4	45,8	44,6	43,7	42,6	41,5	40,5	39,6	38,5
t^{\min}	84	88	92	96	100	109	119	126	134		
O	38,0	37,0	36,5	35,6	35,2	33,9	32,7	32,0	31,3.		

Jetzt sinkt bei der Hp. die Abnahmegeschwindigkeit rasch auf ein Minimum, steigt ebenso rasch wieder auf ein Maximum — bei welchem $H = 0,27$ Daniell — und nimmt weiter wieder ab. Auch bei der Op. fällt die Abnahmegeschwindigkeit bis auf einen kleinsten Werth, steigt wieder rasch auf ein Maximum, nimmt ab, bleibt längere Zeit nahe constant und nimmt endlich wieder ab.

Bei O und bei H erfolgt nach der 5^h dauernden Polarisation die Abnahme langsamer, als nach der 4^{min} langen Polarisation.

Nun wurde das Voltameter während 15^h polarisirt — $O = 83,8$, $H = 58,5$ — und das Verschwinden der Hp. beobachtet.

	C.											
t^{\min}	0	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
H	58,5	31,4	30,8	30,5	30,2	30,1	29,5	29,4	28,8	27,5	24,9	22,5
t^{\min}	23	25	27	29	31	33	35	37	39	41	43	
H	19,9	17,9	16,2	15,3	14,4	13,7	13,2	12,7	12,2	12,0	11,8.	

Auch jetzt nimmt die Hp. in der ersten Minute sehr rasch, dann einige Zeit sehr wenig, wieder rascher und endlich zunehmend langsamer ab. Das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit liegt wieder bei $H = 0,27$ Daniell.

Es wurde nochmals während 1 $\frac{1}{4}$ ^h polarisirt und dann das Verschwinden der Op. beobachtet.

	C.											
t^{\min}	0	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
O	82,4	68,6	60,4	62,3	60,8	59,7	58,5	57,6	56,9	56,5	55,7	55,1
t^{\min}	23	25	27	29	31	33	35	44	49	54	59	64
O	54,9	54,4	54,0	53,8	53,4	53,2	52,8	50,3	48,9	47,8	46,9	45,9
t^{\min}	69	74	81	88	95	102	109	116	124	129		
O	44,8	44,2	42,7	41,4	40,5	39,1	38,2	37,0	35,3	34,6.		

Die graphische Darstellung (s. Fig. 11) zeigt zwei Einbuchtungen, entsprechend je einem Minimum und darauf folgendem Maximum der Abnahmegeschwindigkeit. Die zweite Einbuchtung zeigt auch die graphische Darstellung einer folgenden Beobachtungsreihe, die nach zwölfstündiger Polarisation erhalten wurde, während dagegen die erste Einbuchtung fehlt. Die erste, auch sonst nicht beobachtete rührte also wohl von einem Beobachtungsfehler her.

Tab. 32. Das lufthaltige Voltameter III wurde 17^h lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt und dann das Verschwinden der Hp. beobachtet. H = 106,6, O = 135,0.

t^{min}	0	1	2	3	4	5	6	7	8
H	106,6	72,7	72,8	72,5	72,6	71,4	70,7	69,3	66,6
t^{min}	9	10	11	13	15	17	19	21	23
H	63,2	61,1	58,7	54,9	52,7	51,0	49,6	48,7	47,9
t^{min}	25	27	29	31	33	35	37	39	41
H	46,9	46,3	45,7	44,9	44,4	43,8	43,2	42,4	41,9

Nach 43^{min} war O = 17,1. Die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. fällt sehr rasch auf ein Minimum, nimmt in längerer Zeit wieder zu bis zu einem Maximum und nimmt weiter ab. Das Maximum liegt bei H = 0,47 Daniell. Nachdem wieder 1^{1/2} h lang polarisirt worden war, wurde das Verschwinden der Op. beobachtet. Es war H = 110,2, O = 131,8, letztere war also kleiner, erstere grösser geworden.¹⁾ (cf. den 1. Abschnitt.)

t^{min}	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	5	7
O	131,8	100,8	94,5	90,4	87,0	84,1	81,2	67,7	52,6
t^{min}	9	11	13	15	17	19	44		
O	39,0	30,6	25,0	21,0	18,3	16,5	7,8.		

Die Abnahmegeschwindigkeit zeigt ein Minimum und ein folgendes Maximum.

Bemerkenswerth ist das langsame Verschwinden der Hp. gegenüber dem sehr raschen der Op. Die graphische Darstellung gibt Fig. 12.

1) Als nach der Unterbrechung von 44^{min} durch das Chromsäureel. von neuem geschlossen wurde, war bei sofortiger Beobachtung O = 122,2, hatte also infolge der Unterbrechung beträchtlich abgenommen.

Aus der Gesamtheit aller Versuche ergeben sich folgende Resultate:

Die Regel, dass die Abnahmegeschwindigkeit einer Polarisation mit wachsender Zeit, d. h. mit abnehmender Polarisation selbst kleiner wird, besitzt nur eine sehr beschränkte Gültigkeit, und wo sie gilt, da befolgt weder die Op. noch die Hp. das einfache Gesetz der logarithmischen Curve: das Verhältniss der Abnahmegeschwindigkeit zur jeweiligen Grösse der Polarisation bleibt vielmehr niemals constant, sondern es nimmt bei einem Theil der Versuche mit wachsender Zeit ab, bei dem anderen ändert es sich in sehr complicirter Weise.

Auch die Verschwindungcurve der Gesamtpolarisation muss also von der logarithmischen abweichen — was mit den Versuchen von Bernstein übereinstimmt, der ein Zusammenfallen beider nur während der ersten Momente nach der Unterbrechung beobachtete.

War die polarisirende Kraft ein Daniell, und war die Dauer ihrer Wirkung klein, so nimmt die Abnahmegeschwindigkeit sowohl der Hp., wie der Op. continuirlich ab. Die das Verschwinden der Polarisationen darstellenden Curven — Abscisse: Zeit, Ordinate: Polarisation — werden also dann mit wachsenden Abscissen successive weniger geneigt gegen die Abscissenaxe.

Nach längerer Polarisirung durch das Daniell nimmt die Abnahmegeschwindigkeit der Op. ab, bleibt dann längere Zeit constant — entsprechend einem geradlinigen Verlauf der Curve —, nimmt dann plötzlich stärker und weiter wieder langsamer ab. Bei der Hp. nimmt die Abnahmegeschwindigkeit ebenfalls zuerst ab, darauf aber eine kurze Zeit zu und weiter wieder ab.

War durch ein Chromsäureel. kürzere Zeit polarisirt worden, so vollzieht sich bei der Hp. entweder in den ersten Momenten eine starke Abnahme, und danach sinkt die Abnahmegeschwindigkeit continuirlich. Oder aber es ist die Abnahmegeschwindigkeit zuerst gering und nimmt bis zu einem Minimum ab¹⁾, steigt darauf bis zu einem Maximum

1) Einmal (cf. Tab. 28) wurde die Abnahme bis zu einem Minimum

und fällt endlich continuirlich.¹⁾ Da das Maximum zeitlich sehr verschieden liegt, nämlich nach einer kürzeren Dauer der Polarisirung früher eintritt (s. später), so ist es nicht unwahrscheinlich, dass es nach einer kürzeren Polarisirung durch 1 Chromsäureel. zwar immer vorhanden, aber nur deshalb häufig nicht beobachtet ist, weil es schon sehr kurze Zeit nach der Unterbrechung eintrat. In der dem Maximum vorhergehenden Periode geringer Abnahme wird das Verschwinden der Hp. durch Bewegungen des Voltameters sehr beschleunigt (cf. den 8. Abschnitt).

Ueber die Zeit des Eintrittes, die Grösse des Maximums und seine Abhängigkeit von der Dauer der Polarisirung geben von allen meinen Beobachtungen die beste Vorstellung einige mit einer polarisirenden Kraft von 2 Chromsäureel. angestellte Versuche, welche also zwar eigentlich in diese nur von kleineren Kräften handelnde Mittheilung nicht gehören, aber trotzdem hier eine Stelle finden mögen. Ich gebe jedoch nur die graphische Darstellung der Versuche (Fig. 13). Dieselbe zeigt, dass bei der schwächsten Polarisirung — 2 Chromsäureel., 30^{sec} lang, $W = 500$ S.-E. — (Curve *a*) die Abnahmegeschwindigkeit sofort gross ist und schnell ein Minimum und ein folgendes Maximum passirt. Bei der nächst stärkeren Polarisirung — 2 Chromsäureel., 2^{min} lang, $W = 500$ S.-E. — (Curve *b*) ist die Abnahmegeschwindigkeit längere Zeit klein, und ein intensives Maximum wird ziemlich spät erreicht. Nach einer Polarisirung von 5^{min} Dauer bei $W = 500$ S.-E. (Curve *c*) ist die Abnahmegeschwindigkeit anfänglich wieder grösser als bei (*b*), und ein Maximum, jedoch von geringerer Höhe wird noch etwas später erreicht. Endlich nach einer 5^{min} währenden Polarisirung bei $W = 0$ S.-E. (Curve *d*) ist die Abnahmegeschwindigkeit anfänglich noch grösser als bei (*c*), wird aber sehr bald kleiner und nimmt

nicht beobachtet, das Minimum fiel dann, wenn es überhaupt vorhanden war, in die ersten 10^{sec}.

1) Die im 2. Abschnitt erwähnte Thatsache, dass bei Einschaltung eines grösseren Widerstandes die Polarisation der Kathode häufig während längerer Zeit abnimmt, beruht auf der gleichen Ursache, wie die langsame Abnahme der Hp. bei Unterbrechung.

bis zum Abbruch der Versuchsreihe continuirlich und sehr langsam ab.

Man sieht aus der graphischen Darstellung sofort, dass sich die restirenden Polarisationen erst nach längerer Zeit nach der Stärke der Polarisirung ordnen, dass dagegen anfänglich bei den Curven *b*, *c* und *d* gerade das Umgekehrte statthat. Der Satz also, dass eine H-Polarisation um so weniger rasch verschwindet, je länger die sie erzeugt habende polarisirende Kraft gewirkt hatte, erleidet für kürzere Zeiträume, vom Augenblicke der Unterbrechung an gerechnet, beträchtliche Ausnahmen.

Aus diesen Versuchen geht weiter hervor, dass es einer gewissen — bei verschiedenen Voltametern übrigens sehr verschiedenen, wohl auch mit dem Luftgehalt schwankenden — Stärke der Polarisirung bedarf, um das Maximum der Abnahmegeschwindigkeit recht deutlich hervortreten zu lassen.

Die Höhe des Maximums nimmt mit der Dauer der Polarisirung ab, indem sich zugleich die Zeit seines Eintrittes verspätet.

Bei der Op. nimmt, immer noch eine kürzere Dauer der Polarisirung durch 1 Chromsäureel. vorausgesetzt, die Abnahmegeschwindigkeit continuirlich ab.

Nach längerer Dauer der Polarisirung dagegen nimmt sie bis zu einem Minimum ab, darauf bis zu einem Maximum zu, und endlich bis zum völligen Verschwinden der Polarisation continuirlich ab.¹⁾ Das Maximum ist niemals sehr hervortretend und gewöhnlich recht breit.

Die Hp. nimmt nach einer längeren Polarisirung durch 1 Chromsäureel. sofort sehr stark ab, die Abnahmegeschwindigkeit sinkt dann zunächst auf einen kleinen Werth, auf welchem sie oft lange Zeit stehen bleibt, nimmt dann wieder zu und nach Erreichung eines Maximums ab.

Demnach ergibt sich, dass die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. nach kürzerer und nach längerer Polarisirung durch 1 Chromsäureel. ein Minimum und ein Maximum zeigt, dass

1) Ein zweites Maximum war nur vereinzelt angedeutet.

dagegen das Auftreten derselben bei der Op. an eine vorhergegangene längere Polarisirung geknüpft ist.

Im Folgenden stelle ich alle Beobachtungen, bei denen ein Maximum ¹⁾ der Abnahmegeschwindigkeit gefunden wurde, zusammen. Die in Scalentheilen gemachten Angaben beziehen sich auf 1 Daniell = 100 Scalenth. Die polarisirende Kraft ist überall = 1 Chromsäureel.

Tabelle 33.

H-Polarisation.

Dauer der Polarisirung	Zeit des Maxim. in Sec.	Abn. beim Max. während 10 sec in Scalentheilen	Hp. beim Maxim. in Daniell
Voltameter I. Luftleer.			
2 ^{min}	110	1,8	0,57
6	80	2,0	0,53
13	160	1,4	0,49
5 ^h	480	0,33	0,27
14	1200	0,23	0,27
Lufthaltig.			
17 ^{1/2} h	180	2,0	0,35
Voltameter II. Luftleer.			
2 ^{min}	40	9,0	0,71
2	40	8,0	0,69
3	40	4,5	0,76
4	40	6,0	0,70
6	30	10,0	0,70
40 ^{sec}	480	1,4	0,26
1 ^{min}	120	9,0	0,30
4	660	2,4	0,47
8	1200	0,4	0,33
6 ^h	600	0,8	0,29
Lufthaltig.			
1 ^{min}	110	9,0	0,42
5	130	4,9	0,44
5	100	6,2	0,17 ⁴⁾
8	80	4,0	0,44
15 ^h	170	6,9	0,13
Voltameter III. Luftleer.			
20 ^{sec}	260	14	0,46 ⁵⁾
1 ^{min}	65	11	0,41 ⁶⁾
2	90	13	0,55
3	75	20	0,43
5	35	23	0,50
40	55	4	0,40
4 ^h	85	2	0,27
5	600	0,4	0,25
Lufthaltig.			
3 ^{min}	130	8	0,71
15	50	29	0,50
15 ^h	50	18	0,20
17	540	0,4	0,46

1) Ich beschränke mich auf die Angabe des Maximums, weil das Minimum keine Eigenschaften zeigt, die sich nicht auch beim Maximum finden.

2) Diese fünf Beobachtungen sind mit polarisationsfreiem Voltameter angestellt.

3) Vorher mehrere Stunden polarisirt, dann 40^{min} lang unterbrochen.

4) 5^{min} zuvor hatte eine 15^h lange Polarisirung geendigt.

5) Das Chromsäureel. hatte eine viel höhere electromotorische Kraft als gewöhnlich, und es fand Gasausscheidung statt. Vielleicht erklärt sich daraus die lange Zeit von 260^{sec}.

6) Kurz zuvor während 4^h polarisirt.

O-Polarisation.

Voltameter	Dauer der Polari- sierung	Zeit des Maximums in Sec.	Abn. wäh- rend 10 ^{sec} in Scalenth.	Op. beim Maximum in Daniell
I, luftleer	5 ^b	1080	0,13	0,64
„	14	2100	0,07	0,59
„	14	3000	0,07	0,59
I, lufthaltig	20	180	0,83	0,48
III, luftleer	5	900	0,17	0,44
III, lufthaltig	17	300	0,90	0,44

Zu dieser Zusammenstellung ist noch hinzuzufügen, dass die Angaben über die Dauer der Polarisierung sich nur auf die der Unterbrechung unmittelbar vorhergegangene Polarisierung beziehen. Bei der grossen Mehrzahl der obigen Versuche waren aber die Electroden auch schon vorher polarisirt worden. Eine Angabe darüber ist jedoch nur dann gemacht, wenn einer kürzeren Polarisierung eine längere unmittelbar vorhergegangene war.

Wenn deshalb nicht alle Beobachtungen der oben ausgesprochenen Regel über die Lage des Maximums der Abnahmegeschwindigkeit bei der Hp., seinen Eintritt und seine Höhe folgen, so liegt der Grund hierfür wohl zumeist in dem Vorhandensein einer älteren Polarisierung.

Die Grösse der restirenden Hp., bei welcher das Maximum erscheint¹⁾, die Zeit seines Eintrittes und seine Höhe variiren also sämmtlich in weiten Grenzen. Auch bei der Op. zeigen sich, was Zeit und Höhe des Maximums der Abnahmegeschwindigkeit betrifft, bedeutende Verschiedenheiten. Dagegen scheint, soweit es die geringere Zahl von Beobachtungen zu beurtheilen erlaubt, die Grösse der beim Maximum vorhandenen Op. geringeren Schwankungen zu unterliegen.

Der Luftgehalt des Voltameters übt auf die Grösse der restirenden Polarisierung, bei welcher das Maximum eintritt, weder bei O noch bei H einen deutlich nachweisbaren Ein-

1) Das Gleiche gilt auch für das dem Maximum vorhergehende Minimum.

fluss aus. Im lufthaltigen Voltameter scheint es bei O und bei H früher einzutreten, auch seine Höhe ist dann bei der Hp. grösser, wie denn überhaupt im lufthaltigen Voltameter die Hp. rascher abnimmt, als im luftleeren.

Nach Polarisirung durch das Daniell ist ein Maximum bei der Hp. nur einmal, bei der Op. niemals beobachtet worden. Das erklärt sich wohl folgendermassen: Nach einer Polarisirung durch 1 Chromsäureel. trat beim Verschwinden der Op. ein Maximum nur dann auf, wenn dieselbe von langer Dauer gewesen war. Daraus ist zu schliessen, dass bei Anwendung eines Daniells die Beobachtung des Maximums der Abnahmegeschwindigkeit nur nach sehr langer Polarisirung — wenn überhaupt — möglich ist. Die Hp. aber erreichte bei längerer Dauer der Polarisirung durch 1 Daniell so kleine Werthe, nahm auch, wenn das Voltameter Luft enthielt, bei Unterbrechung so rasch ab, dass das Maximum, wenn ein solches überhaupt eintrat, in die ersten Augenblicke nach geschעהener Unterbrechung fallen musste und dann unbeobachtet blieb.

Die Hp. nimmt im lufthaltigen Voltameter rascher als im luftleeren ab, auf die Abnahmegeschwindigkeit der Op. scheint der Luftgehalt keinen Einfluss zu haben.

Die angeführten Tabellen, sowie der Anblick der zugehörigen Curven zeigt ferner, dass durchschnittlich die Hp. rascher als die Op. abnimmt.¹⁾ Bei einem Versuche von v. Beetz²⁾ hat sich dagegen für die Hp. eine langsamere Abnahme als für die Op. ergeben. Zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruches kann vielleicht die Bemerkung dienen, dass bei v. Beetz in Folge des Gebrauches einer grösseren polarisirenden Kraft wohl eine Sättigung der die Kathode umgebenden Flüssigkeit mit H eingetreten war, wodurch, wie ich früher³⁾ gezeigt habe, das Verschwinden einer Hp. in hohem Grade aufgehalten wird.

1) Nur in Tab. 31 nimmt die Hp. auffällig langsamer als die Op. ab; der Luftgehalt des Voltameters liesse eher das Gegentheil erwarten.

2) v. Beetz, l. c.

3) Fromme, Ber. oberhess. Gesellsch. 20. 1880. Wied. Ann. 12. p. 399. 1881.

Es kann aber auch die von v. Beetz angewendete Methode eine Fehlerquelle bergen, denn bei der Einführung einer polarisirten Electrode in einen geschlossenen Kreis polarisirt sich dieselbe immer entgegengesetzt.

b) Wenn nach Entfernung des polarisirenden Elementes die polarisirten Electroden für sich oder durch einen Rheostatenwiderstand verbunden wurden, so nahm, wie schon von Bernstein gefunden, die Polarisation des Voltameters viel rascher, als bei unverbundenen Electroden ab. Die Grösse des Widerstandes, welcher bis $W = 5000$ S.-E. gesteigert wurde, war ohne jeden Einfluss.¹⁾

Die folgenden Versuche sind mit dem luftleeren Voltameter I angestellt. Dasselbe gab, durch 1 Daniell geschlossen, nach 3^{min}: H = 51,4, O = 62,3. Wurde unterbrochen, so war nach 1^{min}: H = 9, O = 43. Nun wurde von neuem polarisirt und nach 70^{sec}, als O = 66,4, H = 47,3 geworden war, das Daniell entfernt, die Electroden aber in leitender Verbindung gehalten; so war nach 1^{min}: H = -31,0, O = 31,1. d. h. es besass die Kathode eine Op., welche der noch an der Anode bestehenden merklich gleich war.²⁾ Beide Polarisationen sind in der Abnahme begriffen.

Wurde die Verbindung der Electroden gelöst, so nahm die Op. der Anode zunächst wieder zu, die der Kathode aber ab, und zwar ohne ihr negatives Vorzeichen zu verlieren. Nach Polarisirung durch 1 Chromsäureel., mochte dieselbe nur ganz kurze oder lange Zeit gewährt haben, nahmen jedoch beide Electroden zuerst eine, freilich kleine, Hp. an, wenn sie nach Entfernung des Chromsäureel. sogleich miteinander verbunden waren. Dieselbe nimmt aber ab und geht in eine kleine Op. über. Wird die Verbindung der Electroden bald wieder unterbrochen, so nehmen beide Polarisationen rasch bis zu einem Maximum³⁾ mit normalem Vorzeichen zu und sodann ab.

1) Für die ersten Momente nach Entfernung der polarisirenden Kraft hat dagegen Bernstein die Abnahmegeschwindigkeit dem Widerstand umgekehrt proportional gefunden.

2) Selbstverständlich ist die Op. der Kathode stets ein wenig kleiner, als diejenige der Anode.

3) War die Polarisirung durch das Chromsäureel. von angemessener

Verbindet man aber die Electroden nicht sofort bei Entfernung der polarisirenden Kraft miteinander, sondern erst dann, wenn durch blosser Wirkung der Zeit oder vermittelt eines später zu erwähnenden Kunstgriffes die Polarisation der Kathode gegen die der Anode klein geworden ist, so zeigen beide Electroden Op., wie nach der Polarisirung durch 1 Daniell.

Nach der Polarisirung durch 1 Daniell nehmen also beide Electroden, wenn sie verbunden werden, eine Polarisation an, deren Vorzeichen mit demjenigen der stärker polarisirten, der Anode, übereinstimmt. Nach der Polarisirung durch 1 Chromsäureel. trifft dies nicht zu, denn obwohl unter der Wirkung des Chromsäureel. $H < O$ (z. B. $H=75$, $O=100$) ist, so zeigen doch die verbundenen Electroden anfänglich eine Hp.

Versuche mit dem trogförmigen, lufthaltigen Voltameter führten zu den gleichen Resultaten.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass im geschlossenen Kreise die Gesamtpolarisation zwar sehr rasch merklich Null wird, dass aber trotzdem die Polarisationen der einzelnen Electroden noch gross sein können, indem die der einen anomal und derjenigen der anderen an Grösse gleich wird.

7. Einfluss einer vorhergegangenen O-Polarisation auf das Verschwinden einer H-Polarisation.

Wenn man die Kathode eines Voltameters auf kurze Zeit zur Anode gemacht hat, so wird dadurch die ihr durch eine folgende Einwirkung der Kraft mitgetheilte Hp. auf alle Fälle verkleinert, wie im Abschnitt 3_b dargethan. Eine solche Hp. verschwindet auch viel rascher, falls sie durch 1 Daniell erzeugt wurde; dagegen beobachtet sie, wenn durch 1 Chromsäureel. hervorgebracht, ein eigenthümliches Verhalten:

Wird nämlich nach kurzer Dauer der Polarisirung —

Dauer gewesen (cf. Abschnitt 6_a), sodass bei Unterbrechung und isolirten Electroden die Hp. lange Zeit einen hohen Werth behielt, so stieg auch nach einer Verbindung der Electroden die Hp. (cf. Tab. 20) der wieder isolirten Kathode auf diesen hohen Werth an.

die vorhergegangene, bei welcher die Kathode als Anode diente, währte immer nur sehr kurze Zeit, 10^{sec} bis 2^{min} — unterbrochen, so bleibt die Hp. zuerst fast vollkommen constant, erst nach längerer Zeit nimmt sie stärker ab, wobei die Abnahmegeschwindigkeit ein meist sehr hohes Maximum passirt, und dann in kurzer Zeit der grösste Theil der Polarisirung verschwindet.

Sehr rasch kann man aber die Hp. zum Verschwinden bringen, wenn man die Voltameterflüssigkeit bewegt — was durch Neigen des sonst horizontal liegenden Voltameters geschah. Dann verschwand momentan der grösste Theil der Hp., und nach kurzer Zeit trat die frühere Op. wieder hervor. Diese nimmt bald bis zu einem Maximum zu und nähert sich dann langsam der Null.

Durch eine länger fortgesetzte Polarisirung kann man diese Op. der Kathode beseitigen, doch ist eine sehr lange Zeit erforderlich, um die Wirkung einer während sehr kurzer Zeit erzeugten Op. zum völligen Verschwinden zu bringen. Je länger nun die Electrode wieder als Kathode gedient hat, desto grösser wird die Abnahmegeschwindigkeit der Hp. in der ersten Zeit nach der Unterbrechung und desto kleiner in der späteren Zeit:

Die Verschwindungcurve geht aus der Form (b) (Fig. 13) in (c) und endlich in (d) über.

Tab. 34. Im lufthaltigen Voltameter I war die Richtung der Polarisirung durch 1 Chromsäureel. mehrfach gewechselt worden. Nachdem sie dann während einiger Minuten constant geblieben war, besass die Kathode eine Hp. = $94,5^{\circ}$ (0,72 Daniell). Bei Unterbrechung nahm dieselbe während 6^{min} nur bis auf $93,0$ ab, verwandelte sich dagegen durch Bewegen des Voltameters sofort in eine Op. von 11° , die noch etwas zunahm. Die Electroden wurden nun miteinander verbunden; nach 12^{h} isolirt, zeigten sie die Polarisationen: $H = -1,9$, $O = 8,2$. Nach 3^{min} dauernder Polarisirung durch 1 Chromsäureel. ergab sich $H = 87,1$, $O = 137,0$.

Die Abnahme der Hp. betrug in je 10^{sec} , vom Augenblick der Unterbrechung an gerechnet:

1,1	0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,6	0,9
1,2	3,2	12,7	20,5	4,7	3,8	2,8	2,2	2,0	1,8	1,4.....

Nach 12^{min} war die Polarisation der Kathode = - 5, hatte sich also wieder in eine Op. von grösserem Werthe als vorher verwandelt. Nach einer neuen Polarisirung von 100^{sec} Dauer war H = 84,2 und 20^{sec} nach Unterbrechung nur um 1,5 gefallen. Dagegen war sie 70^{sec} nach Unterbrechung schon auf - 0,1 gesunken, wenn inzwischen das Voltameter bewegt worden war, nach weiteren 70^{sec} betrug sie - 6,0 und erreichte nach einigen Minuten ein Maximum von - 7,5^{ec}.

Die Electroden blieben während 44^h isolirt. Dann war H = - 2,5, O = 7,0. Nun wurde mehrere Minuten lang polarisirt. Nach Unterbrechung nahm die Hp. in den ersten 20^{sec} bedeutender, nämlich von 86,8 auf 73,7 ab und weiter in je 10^{sec} um:

1,0	1,1	1,0	1,2	1,1	1,2	1,5	1,5	2,0	2,0
2,5	2,5	2,7	2,4	2,1	2,0	1,7	1,3	1,3	1,0.

Nach 15^{min} betrug sie noch 16,0, und ihr Vorzeichen blieb auch normal, als das Voltameter bewegt war.

Derartige Versuche wurden mit dem gleichen Resultate auch bei den übrigen Voltametern angestellt. Ich habe einen Versuch gerade mit Nr. I deshalb angeführt, weil dasselbe — entgegen dem Voltameter II und III — die anfänglich sehr kleine und später grosse Abnahme der Hp. nur dann gut ausgeprägt zeigte, wenn der Kathode vorher während kurzer Zeit eine Op. mitgetheilt war.

Besonders hervorgehoben sei noch die stets beobachtete Erscheinung: Wenn die Op. der Kathode während einer längeren Unterbrechung auf einen kleinen Werth gesunken ist, so nimmt sie nach einer Polarisirung in normaler Richtung, also infolge einer Hp. wieder einen höheren Werth an, falls die normale Polarisirung nicht zu lange gewährt hat oder nicht zu oft wiederholt worden ist.¹⁾

1) Die oben beschriebene Wirkung einer vorgängigen Op. auf das Verschwinden einer Hp. wird auch bei grösseren polarisirenden Kräften beobachtet. So nahm z. B. nach mehrfachem Wechsel der Polarisations-

8. Anomale Polarisationen.

Bei den im vorigen Abschnitte beschriebenen Beobachtungen liess sich das Auftreten einer Op. an der Kathode auf Reste einer früheren Op. der Kathode zurückführen, welche dieselbe trotz einer nachfolgenden Hp. noch bewahrt hatte. Doch tritt auch der Fall ein, dass die Kathode eine Op. und weiter auch, dass die Anode eine Hp. zeigt, ohne dass jemals eine Polarisirung in entgegengesetzter Richtung stattgefunden hätte. Dieses Verhalten soll als anomal bezeichnet werden.

Was zunächst das Auftreten einer Hp. an der Anode betrifft, so wurde es an den Voltametern I und III beobachtet, sowohl im luftleeren, als im lufthaltigen Zustande. Beim luftleeren Voltameter I war die anomale Polarisation der Anode am auffälligsten.

Tab. 35. Das luftleere Voltameter I war bis dahin immer nur kürzere Zeit durch 1 Chromsäureel. polarisirt. Drei Tage nach der letzten Polarisirung beobachtete man $O = -0,08$ Daniell. Nun wurde mehrere Stunden lang durch 1 Chromsäureel. polarisirt. Nach Unterbrechung des Kreises blieb die Polarisirung der Anode lange Zeit gross und normal. Die Beobachtungen wurden während eines Monats ausgesetzt. Bei ihrer Wiederaufnahme fand sich eine anomale Polarisirung der Anode, $O = -0,06$ Daniell.

Das Voltameter wurde jetzt nur 2^{min} lang polarisirt: Nach achtzehnstündiger Unterbrechung war $O = -0,2$ Dan. Darauf wurde 5^{min} lang polarisirt, wobei $H = 81,9$, $O = 148,0$ war, und nach der Unterbrechung beobachtet:

t^h	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$1\frac{1}{4}$	5	22
H	25,6	18,2	16,5	15,4	15,5
O	63,2	18,3	14,0	-28,0	-27,1

27,1 Scalenth. entsprechen = 0,2 Daniell.

richtung die durch 2 Bunsen unter Einschaltung von $W = 500$ S.-E. während 1^{min} erzeugte Hp. in den ersten 20^{sec} nach Unterbrechung nur von 107,5 auf 105,0 und in den folgenden 5^{min} auf 102,8 ab. Von da an erst wurde die Abnahme merklich, und erreichte im Maximum 11 Selth. in 10^{min}.

Bei diesem Versuche betrug die Hp. noch 8^{min} nach Entfernung der polarisirenden Kraft nicht weniger als 0,89 Daniell.!

Schütteln des Voltameters änderte beide Polarisationen fast gar nicht.

Als dagegen das Voltameter geöffnet und mit Luft durchgeschüttelt wurde, sank die Polarisation der Kathode sogleich auf $H = 9,2$, und die der Anode wurde wieder normal, $O = 19,8$.

Hiernach erfordert die Umwandlung der Op. in eine Hp. an der Anode eine sehr lange Zeit; die anomale Hp. steigt bis zu einem Maximum an und sinkt dann wieder.

Das Auftreten einer Op. an der Kathode eines lufthaltigen Voltameters ist schon von F. Streintz¹⁾ beobachtet worden, wenn die Polarisation entweder durch die Entladung von Leydener Flaschen oder durch den während 1^{min} durchgehenden Strom von 3 Daniells erzeugt war. Bei meinen Versuchen trat dieselbe nach Polarisierung durch 1 Chromsäureel. auf, sowohl bei lufthaltigem, als bei luftleerem Voltameter. Sie war bei Voltameter I nur gering, beträchtlich aber bei II und III und bei dem trogförmigen Voltameter.

Tab. 36. Das noch nicht polarisirte luftleere Voltameter III²⁾ wurde während 1^h durch 1 Daniell geschlossen (1 Daniell = 128 Scalenth.). Bei Unterbrechung nahm die Hp. nur bis Null ab. Dann wurde durch 1 Chromsäureel. geschlossen, welcher sogleich die Polarisationen $H = 101,8$, $O = 114,5$, nach einer halbstündigen Unterbrechung bei neuer Polarisierung dagegen $H = 75,5$, $O = 139,5$ (cf. Abschnitt 3_a) ergab.

20^{sec} nach Entfernung des Chromsäureel. betrug die Hp. noch immer 73,5, 60^{sec} nachher noch 73,0. Bewegen des Voltameters bewirkte nun, dass in wenigen Augenblicken H auf 4,0 und in 5^{min} auf $-5,8$ fiel.

Bei einem folgenden Versuche war wenige Minuten nach Unterbrechung $H = -5,2$, $O = 98,3$) Nach 5^h war $H = -2,0$,

1) F. Streintz, Wied. Ann. 13. p. 644. 1881 u. 17. p. 841. 1882.

2) Die Anfangspotentialdifferenzen der Electroden gegen die benachbarten neutral bleibenden betragen:

$$H = + 0,6 \text{ Scalenth.}, \quad O = + 0,7 \text{ Scalenth.}$$

Ueber die Bedeutung des Vorzeichens cf. Tab. 23. Ann.

3) Eine hier eingeschaltete kurze Polarisierung durch 1 Daniell ergab: $H = 8,2$, $O = 121,3$, $O/H = 15$.

$O = 19,1$, die anomale Polarisation der Kathode war also wieder zurückgegangen. Doch genügte eine kurze Polarisierung durch 1 Daniell, um sie 3^{min} nach Unterbrechung wieder den höheren Werth $H = -6,7$ annehmen zu lassen. Nach 17^{h} war noch $H = -0,9$. Der bei weiter folgenden Versuchen nach einer fünfstündigen Polarisierung durch 1 Chromsäureel. erreichte Maximalwerth war $H = -10,5$ Scalenth. $= -0,08$ Daniell.¹⁾

5 Tage später fand sich $H = +1$, $O = 20$, aber nach einer 7^{min} währenden Polarisierung durch 1 Daniell war wieder in Zeit von 3^{min} $H = -8,0$ geworden, ohne dass die Voltameterflüssigkeit in Bewegung gesetzt worden wäre.

Es steigt also die anomale Polarisation der Kathode bis zu einem Maximum an und nähert sich dann wieder der Null. Neues Ansteigen erfolgt auch nach Anwendung einer kleineren Kraft, als diejenige war, durch welche die anomale Polarisation hervorgerufen wurde.

Tab. 37. Dieselben Resultate gab auch das luftlere Voltameter III, bei welchem das Maximum der anomalen Polarisation sogar $H = -0,11$ Daniell betrug (Fig. 14). Als dasselbe während 4^{h} durch 1 Chromsäureel. polarisirt worden war — $H = 72$, $O = 140$ — hatte die Abnahme der Hp. folgenden Verlauf:

Die Abnahme betrug von 0 bis 30^{sec} : 29,0 Scalentheile, und sodann in 10^{sec} :

0,7	1,1	1,2	1,2	1,8	2,5	1,7	1,3	1,2	1,1	0,9
0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,4	2,0	2,2	3,2	4,8	6,0
6,2	5,5	3,2	2,0	1,2	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1.

Nach Ablauf dieser 360^{sec} war $H = -15,9$. Hier besitzt die Abnahmegeschwindigkeit also zwei Maxima, von denen das erste, weniger intensive, bei einer Grösse der restirenden Hp. $= 0,28$ Daniell, das andere, intensivere, bei Hp. $= 0$, d. h. beim Uebergang der normalen Werthe in die anomalen auftritt.

1) Bei dieser Grösse der Hp. und $O = 39$ erzeugte 1 Daniell die Polarisationen: $H = 5,6$, $O = 120,6$, $O/H = 21,5$. Man bemerke, wie wenig das Daniell die Polarisation der Kathode, wie bedeutend dagegen diejenige der Anode ändert.

Wurde darauf nur auf die Dauer einer Minute geschlossen, so war $H = 73,5$, und die Abnahme in je 10^{sec} betrug in dem Zeitraume von 0 bis 300^{sec} :

1,5 0,9 0,9 1,5 3,3 7,5 14,2 8,8 2,9 2,6 2,4 2,4 2,7 3,2 3,5
4,2 4,4 4,6 4,3 3,3 2,3 1,5 0,9 0,7 0,4 0,5 0,3 0,2 0,1 0,2.

Die Hp. nach 300^{sec} betrug also $H = -12,7$. Nach der kurzen Polarisirung von nur 1^{min} Dauer nahm demnach die Hp. in den ersten 30^{sec} viel weniger ab, als nach der vierstündigen Polarisirung (cf. Abschnitt 6_a); die Abnahmegeschwindigkeit erreichte jetzt ein intensives Maximum bei $H = 0,4$ Daniell und ein weniger intensives beim Erreichen der anomalen Werthe.

Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen mit den luftleeren Voltametern II und III ergab sich überhaupt, dass nach einer Polarisirung von kürzerer Dauer das zweite Maximum gegen das erste, nach einer längeren dagegen das erste gegen das zweite zurücktritt. Das erste Maximum ist mit dem schon früher (Abschnitt 6_a) gefundenen identisch.

Als die Voltameter lufthaltig waren, ist es mir nicht gelungen, beim Eintritt der anomalen Werthe ein Maximum der Abnahmegeschwindigkeit zu beobachten.

9. Die Polarisation einer Electrode als Function der polarisirenden Kraft.

Die bisher geschilderten Versuche hatten ergeben, dass die Grösse der Hp. derjenigen der Op. im allgemeinen nicht gleich ist, und dass beide in einem verschiedenen Verhältnisse zu einander stehen bei den polarisirenden Kräften eines Daniells und eines Chromsäureel. Um nun Kräfte von möglichst verschiedener Grösse auf das Voltameter wirken lassen zu können, wurden die Electroden mit zwei Punkten eines Widerstandes verbunden, welcher die Schliessung eines Daniells oder eines oder zweier Chromsäureel. bildete. Der Widerstand betrug in verschiedenen Beobachtungsreihen nur 200 bis 500 S.-E. Bei Verlegung eines Abzweigungspunktes ändert sich nun sowohl die auf das Voltameter wirkende Potentialdifferenz, als auch der Widerstand der Voltameterschliessung. Letzterer Einfluss ist aber bei der Kleinheit der Widerstandsänderung (cf. den 2. Abschnitt) zu vernachlässigen.

Die Versuche schreiten zum Theil in der Richtung wachsender¹⁾, zum Theil in der abnehmender polarisirender Kräfte fort. Im letzteren Falle begann jedoch die kleinere Kraft erst dann zu wirken, wenn die E. K. der Polarisation bis auf einen mindestens etwas kleineren Werth, als die anzuwendende Kraft besass, abgenommen hatte.

Die Versuche wurden mit dem Voltameter III angestellt, welches zunächst luftleer war. Bei einigen Reihen wirkte eine jede der sich in aufsteigender Linie folgenden Kräfte nur während ganz kurzer Zeit. Da jedoch bei 1 Daniell und 1 Chromsäureel. die Hp. längere Zeit ab- und die Op. zunahm, und es nicht unwahrscheinlich war, dass bei anderen Kräften auch erst allmählich constante Werthe eintreten würden, so liess man bei den späteren Versuchen eine jede Kraft, sowohl in der auf- als in der absteigenden Reihe, eine sehr lange Zeit wirken, sodass sich eine Beobachtungsreihe oft über mehrere Tage ausdehnte. In den Curvendarstellungen sind die polarisirenden Kräfte die Abscissen, die Polarisationen die Ordinaten.

Tab. 38. Luftleeres Voltameter. Sämmtliche Kräfte wirken bis zur Erreichung constanter Werthe der Einzelpolarisationen, welche Werthe allein im Folgenden angegeben sind, und zwar in Scalentheilen, die Ablenkung durch das Trockendaniell = 100 gesetzt (Fig. 15):

Aufsteigende Kräfte				Absteigende Kräfte			
H	O	H + O	H, O	H	O	H + O	H, O
24,3	3,6	27,9	6,75				
46,3	6,1	52,4	7,59	54,3	8,2	62,5	6,62
57,3	13,5	70,8	4,24	59,4	26,1	85,5	2,28
67,4	26,7	94,1	2,52	59,4	46,0	105,4	1,29
67,2	49,0	116,2	1,37	59,4	65,2	124,6	0,91
67,3	70,3	137,6	0,96	63,1	73,5	136,6	0,86
72,6	76,4	149,0	0,95				
105,7	80,8	186,5	1,31				

Die polarisirenden Kräfte selbst wurden hier nicht gemessen, für dieselben sind aber mit grosser Annäherung die Werthe von H + O zu nehmen.

1) Bei den grössten der angewendeten Kräfte, welche das Gebiet der „schwachen“ Kräfte erheblich überschreiten, ist die benutzte Methode nicht mehr ganz genau. Cf. p. 498 u. 500 Anm. 1.

Bei den beiden nächsten Reihen, welche unmittelbar auf diese und aufeinander folgten, wurde auch immer die Potentialdifferenz der Abzweigungspunkte gemessen. Die Kräfte wirkten in der angegebenen Reihenfolge. Die Tabellen enthalten ferner noch die Differenz zwischen der electromotorischen Kraft und der Gesamtpolarisation. 1 Trocken-Daniell = 100. Fig. 16.

Tabelle 39.

Polaris. Kraft	H	O	H + O	Polar. Kr. - (H + O)	H/O
121,0	64,6	58,5	123,1	-2,1	1,10
131,3	65,1	69,0	134,1	-2,8	0,94
142,5	71,2	73,4	144,6	-2,1	0,97
173,5	97,5	77,2	174,7	-1,2	1,26

Tabelle 40.

Polaris. Kraft	H	O	H + O	Polar. Kr. - (H + O)	H/O
148,2	77,8	73,5	151,3	-3,1	1,06
163,9	91,0	76,7	167,7	-3,8	1,19
175,8	101,0	78,8	179,8	-4,0	1,28
189,0	110,7	81,6	192,3	-3,3	1,35
203,8	118,1	87,0	205,1	-1,3	1,36
218,1 ¹⁾	123,3	95,3	218,6	-0,5	1,29
228,2	126,8	101,8	228,6	-0,4	1,25
258,8 ²⁾	133,0	120,4	253,4	+5,4	1,20

Die Beobachtungen führten zu folgenden Resultaten:

Mit der Dauer der Polarisirung änderten sich die Polarisationen in ausgesprochenem Siune nur dann, wenn die polarisirende Kraft zwischen etwa 0,8 und 1,6 Daniell lag. Dann nahm, wie schon früher für 1 Daniell und für 1 Chromsäureel. gefunden, die Hp. ab und die Op. zu. Bei kleineren und bei grösseren Kräften war die Veränderlichkeit gering und von wechselnder Richtung.³⁾ Constante

1) An der Kathode erscheinen Gasbläschen.

2) Die Anode ist mit Gas bedeckt, und an der Kathode steigt Gas auf.

3) Man beachte jedoch, dass bei den Versuchen eine Kraft die andere unmittelbar ablöste, dass also eine jede, mit Ausnahme der kleinsten, bereits polarisirte Electroden vorfand. Um die Grösse der Verän-

Endwerthe wurden bei absteigenden Kräften schneller als bei aufsteigenden erreicht. (cf. Abschn. 3_a). Schloss man also das Voltmeter in der aufsteigenden Reihe der Kräfte durch eine jede nur während kurzer Zeit und ging dann wieder rückwärts zu kleineren Kräften über, so wurden bei den zwischen 0,8 und 1,6 Daniell liegenden Kräften kleinere Werthe der Hp. und grössere der Op. erhalten. Dies wurde jedoch in freilich geringerem Maasse auch dann noch beobachtet, wenn in der aufsteigenden Reihe eine jede Kraft während sehr langer Zeit gewirkt hatte. (cf. den Abschnitt 3_a). Dieses Verhalten drückt sich in den Werthen von H/O der Tab. 38 aus, welche in der absteigenden Reihe kleiner als in der aufsteigenden sind, ausgenommen denjenigen, welcher für die ausserhalb des Intervalles 0,8—1,6 Daniell liegende Kraft von 0,625 Daniell gilt.

Die Gesamtpolarisation war infolge nicht vollkommen gleicher Beschaffenheit der beiden unpolarisirt bleibenden Electroden bei fast allen Kräften grösser als die jedesmalige polarisirende Kraft, nur bei der grössten Kraft blieb sie hinter derselben zurück. Soweit die bei kleinen Kräften nur in geringerer Zahl angestellten Versuche zu schliessen erlauben, ist die Differenz zwischen der polarisirenden Kraft und der Gesamtpolarisation bis etwa 1,8 Daniell nur wenig veränderlich¹⁾, dann aber wächst H + O viel langsamer als die polarisirende Kraft, bis die Differenz bei der grössten Kraft positiv wird und — mit Berücksichtigung ihres bei kleinen Kräften beobachteten Werthes, dessen negatives Vorzeichen doch wohl nur der nicht vollkommen gleichen Beschaffenheit der beiden seitlichen Electroden zuzuschreiben ist — eine Grösse von etwa 0,09 Daniell erreicht.

An der Kathode sind die ersten Gasbläschen bei 2,2 Daniell, also bald nach beginnendem stärkeren Zurückbleiben der Gesamtpolarisation hinter der polarisirenden Kraft.

derlichkeit der Einzelpolarisationen bei verschiedenen Kräften genauer zu studiren, müsste man zwischen je zwei Kräften eine längere Zeit verstreichen lassen.

1) Thatsächlich wächst sie auch bei kleinen Kräften mit wachsender polarisirender Kraft. Cf. Bartoli, Nuov. Cim. (3) 5. p. 203. 1879.

beobachtet. An der Anode tritt Gas zuerst zwischen 2,3 und 2,6 Dan. auf. Man bemerke, dass bei etwa 1,8 Daniell, von welcher Kraft an die Gesamtpolarisation hinter der polarisirenden Kraft stärker zurückbleibt, ein langsames Ansteigen der Hp., zugleich aber ein stärkeres der Op. beginnt.

Die Hp. nimmt mit wachsender Kraft zu bis zur Erreichung einer Grösse von 0,67 Daniell. Auf diesem Werth bleibt sie, während die Kraft von 0,95 bis 1,3 Dan. wächst, stehen. Bei weiter wachsender Kraft nimmt sie wieder zu und beginnt bei 1,85 Daniell sich einem — bei den Versuchen nicht erreichten — Maximum anzunähern. Die Periode sehr geringer Zunahme der Hp. tritt also bei denjenigen Kräften ein, bei welchen mit der Dauer ihrer Wirkung die Hp. am stärksten abnahm. Die Periode sehr kleiner Zunahme der Hp. mit wachsender Kraft ist durch die starke Abnahme der Hp. während der langen Dauer der Polarisirung veranlasst, sie würde wahrscheinlich ganz fortfallen, und die Curve ein fast constantes Gefälle haben, wenn man eine jede Kraft nur während sehr kurzer Zeit wirken liesse.

Für die Deutung der Versuche ist dies von besonderer Wichtigkeit.

Die Op. verhält sich — bei der doch immer sehr nahe bestehenden Gleichheit der polarisirenden Kraft und der Gesamtpolarisation — der Hp. entgegengesetzt: Sie nimmt also zuerst beschleunigt zu¹⁾ und wächst dann der Kraft proportional, solange die Hp. constant bleibt. Mit dem Wiederaanwachsen der Hp. beginnt eine Periode langsamerer Zunahme der Op., welcher sich von der Kraft 1,85 Daniell an nochmals eine Periode schnelleren Wachstums anreihet.

Das Verhältniss H/O (Fig. 18) nimmt mit wachsender Kraft stark ab²⁾, nach Erreichung eines Minimums wieder zu und nochmals ein wenig ab.

1) Möglicherweise wächst bei den kleinsten Kräften die Op. verzögert an und die Hp. beschleunigt. Die Unkenntniss des Polarisationszustandes jeder einzelnen der beiden unpolarisirt bleibenden Electroden lässt eben einen Entscheid nicht zu.

2) Möglicherweise bei den kleinsten Kräften zuerst zu. Cf. die vorige Ann.

Es ist bei den kleinsten Kräften $H > O$, sodann ist für kurze Zeit $H < O$ und endlich wird wieder $H > O$.

Bei abnehmenden Kräften ist der von der Grösse der Kraft unabhängige Werth der Hp. kleiner (0,59 Daniell) als in der aufsteigenden Reihe, tritt bereits bei einer kleineren Kraft (0,8 Daniell) ein, endet aber auch bei einer kleineren Kraft (1,25 Daniell). Eine Verschiebung in der gleichen Richtung beobachtet man auch, wenn man bei aufsteigenden Kräften eine jede länger wirken lässt.

Nun wurde Luft in das Voltameter eingelassen und dieselbe gehörig mit der Voltameterflüssigkeit durchschüttelt.

Tab. 41. Lufthaltiges Voltameter. Es sind wieder nur die nach langer Polarisirung erreichten Werthe angegeben. Die Kräfte folgen sich nur in aufsteigender Reihe. 1 Trocken-daniell = 100. Fig. 17.

Polaris. Kraft	H	O	H + O	Polar.Kr. - (H + O)	H ⁰ O ⁰
44,5	26,8	18,1	44,9	-0,4	1,48
67,0	37,7	30,0	67,7	-0,7	1,26
89,0	44,5	45,3	89,8	-0,8	0,98
111,3	46,1	65,6	111,7	-0,4	0,70
133,4	54,5	79,5	134,0	-0,6	0,68
140,6	58,1	83,6	141,7	-1,1	0,69
151,1	64,7	87,6	152,3	-1,2	0,74
165,3	72,8	93,7	166,5	-1,2	0,78
175,5	76,4	100,0	176,4	-0,9	0,76
194,7	87,9	107,5	195,4	-0,7	0,82
207,2	97,7	109,2	206,9	+0,3	0,89
241,1 ¹⁾	118,6	115,1	233,7	+7,4	1,03

Als das Voltameter lufthaltig war, nahm auch bei Kräften, kleiner als 0,8 Daniell, die Hp. mit der Dauer der Polarisirung ein wenig ab und die Op. zu. Noch bei 1,4 Daniell war dieses Verhalten der Polarisirungen mit Sicherheit nachweisbar, bei grösseren Kräften wurde durch die mangelnde Constanz der polarisirenden Elemente das Urtheil unsicher. Zudem war, wie sich schon früher für 1 Daniell ergeben hatte, die Veränderlichkeit der Einzelpolarisationen, die bei der Hp. in einer Abnahme, bei der Op. in einer

1) An der Kathode Gas.

Zunahme bestand, im lufthaltigen Voltameter viel kleiner als im luftleeren.

Die Gesamtpolarisation übertraf auch jetzt die polarisirende Kraft ein wenig. Die Differenz beider war bis fast 2 Dan. innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler constant, dann blieb, kurz bevor an der Kathode Gas erschien, die Polarisation hinter der polarisirenden Kraft merklich zurück. Bei 2,4 Daniell betrug der Unterschied 0,08 Daniell. Die Hp. steigt zuerst verzögert an und ändert sich bei einer polarisirenden Kraft von ca. 0,9 Daniell und einer Grösse von ca. 0,45 Daniell sehr wenig, dann wächst sie bis zum Abbruch der Beobachtungen ein wenig rascher als die Kraft. Die Periode sehr geringer Zunahme der Hp. ist kürzer, als im luftleeren Voltameter, indem sie etwa bei der gleichen Kraft beginnt, aber früher endigt. Das Gesetz, nach welchem die Hp. mit der Kraft wächst, ist also im grossen und ganzen dasselbe, wie beim luftleeren Voltameter, da die letzte Periode langsamerer Zunahme, welche früher auftrat, auch hier bei weiterer Steigerung der Kraft nicht fehlen wird. Auch beim lufthaltigen Voltameter decken sich die Kräfte, bei welchen mit der Dauer ihrer Wirkung die Hp. am stärksten abnimmt, etwa mit denjenigen, bei welchen die Hp. mit zunehmender polarisirender Kraft sich am wenigsten ändert.

Die Op. nimmt zuerst beschleunigt und nach Erreichung einer Grösse von ca. 0,55 Daniell, welche durch eine Kraft von 1 Daniell erzeugt wird, verzögert zu. Hier ist das bei Luftleere des Voltameters gefundene nochmalige stärkere Ansteigen nicht beobachtet.

H/O (Fig. 18) nimmt ab¹⁾, erreicht bei einer wenig kleineren Kraft als früher ein Minimum und nimmt darauf wieder zu, ohne, wie beim luftleeren Voltameter, nochmals abzunehmen. Sämmtliche Werthe liegen unter den bei den gleichen Kräften mit luftleerem Voltameter beobachteten,

1) Die Beobachtungen beginnen mit grösseren Kräften als beim luftleeren Voltameter. Die dort anfänglich beobachtete Zunahme ist vielleicht nur deshalb hier nicht gefunden.

namentlich bei kleinen Kräften; Luftgehalt des Voltameters vermindert also, wie schon früher bei der Kraft eines Daniells gefunden, bei allen Kräften die Polarisation der Kathode und steigert diejenige der Anode.

Die Hp. übertrifft jetzt die Op. bei Kräften, welche kleiner als 0,9 Daniell sind, steht dann der Op. nach bis zu einer Kraft von etwa 2,3 Daniell und wird darauf wieder grösser als diese. Das Gebiet der Kräfte, bei welchen $H < 0$, ist demnach bei lufthaltigem Voltameter bedeutend grösser als bei luftleerem.

Es sei noch bemerkt, dass die Versuche dieses Abschnitts bei den Kräften von der Grösse eines Daniells und eines Chromsäureel. für H/O grössere Werthe liefern, als sie früher mit demselben Voltameter beobachtet worden sind. Fänden die grösseren Werthe nur bei Luftleere des Voltameters statt, so könnte man die Ursache in einer jetzt vollkommeneren Evacuirung suchen. Sie finden sich aber auch bei luftgesättigtem Voltameter.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich eine zusammenfassende Erklärung aller Versuchsergebnisse erst nach Mittheilung auch der Beobachtungen mit Gold- und Palladiumelectroden geben.

Giessen, Anfang August 1886.

II. *Zur Theorie der unipolaren Induction;* *von Edm. Hoppe.*

(Hierzu Taf. V Fig. 19–20.)

§ 1. In einer früheren Arbeit¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich durch Versuche mit einem Electromagnet nachgewiesen, dass die Edlund'sche Theorie der unipolaren Induction mit den Beobachtungsthaten in Widerspruch steht, und dass damit die weiteren Consequenzen jener Theorie hinfällig sind. Obwohl ich dort erwähnt habe, dass die

1) Hoppe, Wied. Ann. 28. p. 478. 1886.

Anwendung eines Electromagnets weder theoretisch noch experimentell auf Schwierigkeiten stiesse, hatte ich doch den Wunsch, etwa aufsteigende Zweifel durch Experimente mit Stahlmagneten zu beseitigen. Durch die Güte der Besitzer der hiesigen renommirten Maschinenfabrik von Nagel und Kaemp wurde mir dies ermöglicht. Aus einem auf das Sorgfältigste längere Zeit hindurch ausgeschmiedeten Stahlblock liessen dieselben mir einen 150 mm hohen Cylinder mit der Bohrmaschine concentrisch ausbohren, dessen äusserer Durchmesser 50 mm, dessen innerer 40 mm betrug. Diesen Cylinder versah ich mit einem Messinggestell analog dem des früheren Apparates.¹⁾ Der Cylinder *a* (Fig. 19) wurde in der Mitte an vier diametral gegenüberliegenden Stellen durchbohrt; durch diese Löcher ragen, durch Hartgummihülsen isolirt, vier Messingarme *e* in das Innere des Cylinders und sind hier in ein Messingstück *c* eingeschraubt, welches auf seiner oberen Seite ebenfalls einen Messingstift *b* trägt, der den Stahlcylinder um etwa 20 mm überragt und oben durch eine centrisc gebohrte Hartgummischeibe in der Axe des Cylinders erhalten wird. Die seitlichen Arme *e* tragen den 10 mm breiten Messingring *d*, dessen äusserer Durchmesser 120 mm beträgt. Dieser Stahlcylinder wird durch den Messingblock *f* centrisc auf der Axe eines Rotationsapparates befestigt, sodass der Stift *b* in der Verlängerung der Rotationsaxe liegt. Die Dimensionen des Cylinders *a* gestatten, an Stelle dieses eben beschriebenen Messinggestelles das analoge des früheren Apparates einzuschrauben, da es sich von ihm nur durch die Weite des äusseren Messingringes unterscheidet, der bei jenem 73 mm äusseren und 53 mm inneren Durchmesser hatte, sodass der Magnet immer noch vom Gestell isolirt bleibt. Ich werde diese beiden Gestelle so unterscheiden, dass ich das grössere mit I, das kleinere mit II bezeichnen werde.

Nachdem der Stahlcylinder durchbohrt war, wurde er magnetisirt, indem ich eine ihn umschliessende, gleichmässig gewickelte Drahtspule von dem Strome einer kleinen Sie-

1) Hoppe, l. c. p. 480.

mens'schen Dynamomaschine durchlaufen liess, sodass bald das Maximum des Magnetismus erreicht war. Bei einer Prüfung mit einem Meyerstein'schen Magnetometer ergab sich die gleichartige Vertheilung des Magnetismus über den Cylinder, indem Drehungen um die Axe des Cylinders weder in senkrechter, noch paralleler Lage (erste und zweite Gauss'sche Hauptlage) in verschiedensten Entfernungen vom Magnetometer Aenderungen des Ausschlages bedingten, was der Fall hätte sein müssen, wenn der Magnetismus nicht symmetrisch zur Axe des Cylinders gleichmässig vertheilt wäre. Es kann daher angenommen werden, dass der Cylinder homogen ist, und in symmetrischen Punkten gleiche magnetische Momente vorhanden sind. Wir werden daher die Wirkung des Cylinders ersetzen können in unserer theoretischen Betrachtung durch die von zwei in der Rotationsaxe in gleichem Abstände von der Mitte des Cylinders liegenden Pole s und n (Fig. 20). In wie weit diese Voraussetzung zulässig ist, zeigen die folgenden Versuche. Der Magnet war so magnetisirt, dass der Südpol oben, der Nordpol unten lag.

§ 2. Zunächst stellte ich durch directe Versuche, wie in der früheren Arbeit, den Sinn der bei der Rotation inducirten Stromrichtung fest mit dem gleichen Resultate, wie dort, d. h. wenn der Südpol oben, der Nordpol unten an der verticalen Rotationsaxe liegt, gibt die Drehung im Sinne der Erdrotation einen Strom von der Spitze b durch die äussere Leitung nach d , die Drehung im Sinne des Uhrzeigers einen Strom in entgegengesetzter Richtung. Stets wurde d durch eine schleifende Messingfeder, b durch eine an einer Feder befestigte kleine Messingplatte, welche etwas ausgehöhlt war, um das Ende von b aufzunehmen, berührt. Da die Resultate dieser Versuche mit dem Magnet genau jenen mit dem Electromagnet entsprechen, ist es nicht nöthig, die Beobachtungszahlen hier noch einmal anzuführen. Die dort nur angeregte Frage, wie sich die electromotorische Kraft bei grösserer oder geringerer Entfernung der Berührungsstellen von der Axe verhalte, habe ich mit Hülfe dieses Stahlmagnets eingehender untersuchen können.

§ 3. Das Resultat dieser Versuche stimmt mit der von G. Wiedemann vertretenen Theorie überein. In der That, suchen wir den Sitz der electromotorischen Kraft in dem ruhenden Theile der Leitung, also in der relativen Bewegung des Magnets gegen die Leitung, so wird bei der schematischen Darstellung (Fig. 20) sich Folgendes ergeben. Sei AD der ruhende Draht, von dem ein Element BC betrachtet werde, sn der wirkende Magnet, so können wir statt der Bewegung des Magnets annehmen, der Draht rotire um den ruhenden Magnet. Unter Berücksichtigung des Lenz'schen Gesetzes können wir den Vorgang umkehren und das Drehungsmoment betrachten, welches von der Wechselwirkung zwischen Magnet und Stromelement auf den Stromträger ausgeübt wird. Dann ist die von s auf das Element senkrecht zur Ebene der Zeichnung ausgeübte Kraft $K_s = (\mu i \cdot ds \cdot \sin \epsilon) / r^2$ und die von n ausgeübte $K_n = -(\mu i ds \cdot \sin \epsilon') / r_1^2$; wenn ϵ und ϵ' die Winkel des Elementes BC mit r und r_1 , den Entfernungen von s und n , sind. Nennen wir nun das Dreieck $BCs = (df)/2$ und $BCn = (df')/2$; so ist $K_s = \mu i df / r^3$; $K_n = -\mu i df' / r_1^3$, also die Gesamtkraft:

$$K = \mu i \left(\frac{df}{r^3} - \frac{df'}{r_1^3} \right).$$

Sei ferner der Winkel $AsB = \alpha$; $AnB = \beta$, so ist $BsC = d\alpha$; $BnC = d\beta$ und $df = r^2 d\alpha$; $df' = r^2 d\beta$. Dadurch wird:

$$K = \mu i \left(\frac{d\alpha}{r} - \frac{d\beta}{r_1} \right).$$

Daraus ergibt sich das Drehungsmoment Δ' für das Element BC :

$$\Delta' = \mu i (\sin \alpha d\alpha - \sin \beta d\beta).$$

Integriren wir über den Bogen AD , so ergibt sich das Gesamtdrehungsmoment:

$$\Delta = \mu i \cdot \{(\cos \alpha_A - \cos \alpha_D) - (\cos \beta_A - \cos \beta_D)\};$$

wo α_A , α_D , β_A , β_D die Werthe der Winkel in den Endpunkten des Bogens sind.

§ 4. Nach dieser Methode sind wir in der Lage, die Drehungsmomente für gegebene Stromstärken, umgekehrt aber auch für gegebene Drehungsmomente die Stromstärken für verschiedene Lagen der Endpunkte der festen Leitung zu berechnen. In unserem Falle, wo A stets in der Rotationsaxe lag, ist:

$$(1) \quad A = -\mu i (\cos \alpha_D - \cos \beta_D),$$

d. h. wir haben nur die Lage der zweiten Gleitstelle zu berücksichtigen. Liegt D in der Mitte zwischen s und n , so ist ausserdem $-\cos \alpha_D = \cos \beta_D$; also:

$$(2) \quad A = 2\mu i \cos \alpha_{Dn}.$$

Je näher also D an die Axe herantritt, um so grösser wird das Drehungsmoment, umgekehrt bei gegebenem Drehungsmoment um so grösser die Intensität des durch die Drehung inducirten Stromes. Die Prüfung dieses Verhaltens ergibt sich aus folgender Tabelle. Die erste Columne gibt die Ruhelage des Galvanometers, die zweite die Ablenkung, die dritte die Anzahl der Rotationen in 10 Secunden in Bezug auf das Schwungrad des Rotationsapparates, die vierte gibt den Werth des Ausschlages für eine Umdrehung. Da ich schon gezeigt habe¹⁾, dass die Stromstärke proportional der Umdrehungsgeschwindigkeit wächst, ist auf diese Weise möglich, Beobachtungen mit verschiedenen Rotationszahlen zu vergleichen; ich bezeichne diese relative Zahl mit δ . Uebrigens sind die letzten Versuche alle so angestellt, dass das Schwungrad des Apparates in 10 Sec. achtzehnmal rotirte, da ich diese Umdrehungszahl nach vielen Versuchen am sichersten constant erhielt. Die sechste Columne enthält den Sinn der Drehung, ob wie die Erde oder wie die Uhrzeiger, die siebente endlich das Mittel aus zusammengehörigen Beobachtungen, die unmittelbar hintereinander gemacht wurden, um die durch die Reibung bedingten Thermostrome zu vermeiden, endlich die achte das Datum der Beobachtung.

Es rotirt der Magnet mit Gestell I, die Federn berühren b und d .

1) Hoppe, Electrotechn. Ztschr. 7. p. 235. 1886.

1. Ruhe	2. Einstellungen	3. Ablenkung	4. Zahl d. Umdrehungen	5. δ	6. Sinn der Drehung	7. Mittel v. δ	8. Datum
26½	38	11,5	15	0,76	Uhrdreh.	} 0,78	14. Juli
24	12	12	15	0,8	Erddreh.		
24	2	22	18	1,2	Erddreh.	} 0,93	"
24	34	11,5	18	0,64	Uhrdreh.		
24	11	13	15	0,86	Erddreh.	} 0,864	15. Juli
24	38	12	"	0,8	Uhrdreh.		
"	10	14	"	0,93	Erddreh.		
14	7	7	18	0,38	Erddreh.	} 0,805	17. Aug.
"	36	22	18	1,2	Uhrdreh.		
14	6	8	18	0,4	Erddreh.	} 0,861	"
"	37	23	18	1,27	Uhrdreh.		

Es rotirt der Magnet mit Gestell II, die Federn berühren *b* und *d*.

14	4	10	18	0,5	Erddreh.	} 1,05	17. Aug.
"	42	28	"	1,5	Uhrdreh.		
14	3	11	"	0,61	Erddreh.	} 1,138	"
"	44	30	"	1,6	Uhrdreh.		
14	2	12	"	0,6	Erddreh.	} 1,2	18. Aug.
"	46	32	"	1,7	Uhrdreh.		
15	3	12	"	0,6	Erddreh.	} 1,18	"
"	45	30	"	1,6	Uhrdreh.		
"	2	13	"	0,72	Erddreh.		

Es ergibt sich als Gesamtmittel des δ für den grossen Ring 0,848, und ebenso für den kleinen Ring 1,1492. Berechnet man für die hier anzuwendende Formel (2) die Cosinus, so ist deren Verhältniss nahezu $^{90}/_{75}$. Multiplicirt man den relativen Werth 0,848 mit dieser Verhältnisszahl, so ergibt sich 1,02. Berücksichtigt man die nur auf halbe Grade genaue Messung mit dem Multiplicator, so liegt der Fehlbetrag an dem wahren Werthe innerhalb der Beobachtungsfehler. Man erhält dann das Gesetz, dass die Intensität des inducirten Stromes wächst mit dem Cosinus des Winkels, den die Verbindungslinie des Poles und der Gleitstelle mit der

Rotationsaxe macht, wenn die zweite Gleitstelle in der Verlängerung der Rotationsaxe selbst liegt.

§ 5. Es entsteht nun die Frage, ob die Masse des mitrotirenden Leiters ganz ohne Einfluss ist auf die Stärke der Induction. Um dies zu untersuchen, machte ich mir aus ausgewalztem blankpolirtem Kupferblech zwei hohle Kupfercylinder, den einen von etwa 70 mm, den anderen von ca. 115 mm Durchmesser, passend zu den Ringen der beiden oben erwähnten Gestelle. Die Cylinder waren etwa 85 mm hoch, sodass sie bei der Rotation die Berührung des Endes von *b* nicht hinderten. Um sie zu befestigen, waren die Messingringe *d* an vier diametral gegenüber liegenden Stellen durchbohrt, ebensolche Durchbohrungen brachte ich in dem unteren Theil der Cylinder an und band nun durch weiche Kupferdrähte die Cylinder auf den Ringen *d* fest, sodass sie die obere (südliche) Hälfte des Magnets ganz einschlossen, wie in Fig. 19 durch die punktirte Linie angedeutet ist. Da ich die Cylinder selbst sorgfältig verlöthet hatte und die Naht glatt abgefeilt, besass der Apparat Stabilität genug, um zu erlauben, dass die berührende Feder statt auf den Ring *d* auch auf diesen Cylinder selbst gelegt werden konnte, ohne ein Schleudern oder unregelmässiges Berühren bei der Rotation zu bedingen. Auf diese Versuche werde ich gleich eingehen, zunächst zeigte sich, dass das Mitrotiren eines solchen Cylinders ohne jeden Einfluss auf die Stärke der Induction ist, wie folgende Beobachtung ergab.

17. August 1886. Es rotirt:

Magnet mit Gestell I ohne Kupfercylinder,
Gleitstellen auf *b* und *d*.

1	2	3	4	5	6
Ruhe	Einstell.	Ablenk.	δ	Sinn	Mittel
14	6	8	0,4	Erddrehung	} 0,7
"	34	20	1,1	Uhrdrehung	

Magnet mit Gestell I und Kupfercylinder,
Gleitstellen auf *b* und *d*.

14	8	6	0,3	Erddrehung	} 0,79
"	36	22	1,2	Uhrdrehung	
"	7	7	0,88	Erddrehung	

Magnet mit Gestell I ohne Kupfercylinder,
Gleitstellen auf b und d .

1	2	3	4	5	6
Ruhe	Einstell.	Ablenk.	δ	Sinn	Mittel
14	7	7	0,38	Erddrehung	} 0,805
"	36	22	1,2	Uhrdrehung	

Magnet mit Gestell II ohne Kupfercylinder,
Gleitstellen auf b und d .

14	3	11	0,61	Erddrehung	} 1,138
"	44	30	1,6	Uhrdrehung	

Magnet mit Gestell II und Kupfercylinder,
Gleitstellen auf b und d .

15	4	11	0,61	Erddrehung	} 1,138
16	46	30	1,6	Uhrdrehung	
16	5	11	0,61	Erddrehung	} 1,16
"	47	31	1,72	Uhrdrehung	

§ 6. Noch auf andere Weise untersuchte ich den Einfluss der mitrotirenden Leitertheile. Würde nämlich in diesem eine electromotorische Kraft thätig sein, so müsste sich an dem Ende von b oder dem Rande von d eine Spannungsdifferenz zeigen, diese würde auf einen in der Nähe befindlichen Leiter influenzirend wirken müssen. Ich construirte daher einen dritten Kupfercylinder von ca. 130 mm Durchmesser, welcher, an einem isolirenden Hartgummigestell befestigt, so aufgestellt wurde, dass derselbe die obere Hälfte des Apparates umschloss, ohne irgendwo zu berühren. Der untere Rand dieses isolirten Cylinders, den ich Condensator nennen will, stand dem Rande von d gerade gegenüber, ihn etwa 2 mm nach unten überragend. Vom Condensator führte ein blanker, isolirt aufgehängener Leitungsdraht zu einem Quadrantenpaare eines höchst empfindlichen Edelmänn'schen Electrometers, dessen Nadel mit dem Pole einer Wasserbatterie verbunden war. Ob ich aber die innere oder äussere Seite, den unteren oder oberen Rand des Condensators mit dem Electromagnet verband, es gelang mir weder bei der Drehung im Sinne der Erdrotation, noch der Uhrzeigerrotation die geringste Ablenkung zu erhalten. Auch die Anbringung der Kupfercylinder auf Gestell I oder II änderte an diesem

negativen Resultate nichts. Ich verschob den Condensator nach oben oder unten während der Rotation, ohne einen Ausschlag zu erhalten. Um auch dem Einwande zu begegnen, dass die Influenz zu schwach für die Empfindlichkeit des Electrometers gewesen sei, legte ich den Leitungsdraht nun an den rotirenden Apparat selbst. Es erfolgte selbstredend ein Ausschlag des Electrometers, der jedoch, wie die Tabelle zeigt, seine Entstehung nicht einer Induction verdankt, sondern durch die bei der Reibung entstehende Electricität bedingt ist, da die Art der Drehung auf den Sinn der Ablenkung gar keinen Einfluss hat. Die in Columne 1 und 3 angegebenen Zahlen sind Scalentheile des über dem Fernrohre in ca. $2\frac{1}{2}$ m vom Electrometer befindlichen Maassstabes, die Vorzeichen bedeuten rechts und links vom Nullpunkt.

Ruhe	Sinn der Drehung	Einstellung	Anzahl der Umdrehungen	Bemerkung
+30	Uhrdrehung	-96	24	Der Verbindungsdraht berührt den Kupfercylinder in 80 mm Höhe
„	Erddrehung	-66	18	„ „ „
„	Uhrdrehung	-66	„	„ „ „
„	Uhrdrehung	-62	18	der Draht schleift auf <i>d</i>
„	Erddrehung	-60	„	„ „ „ „ <i>d</i>
„	Uhrdrehung	-95	18	„ „ „ „ <i>b</i>
„	Erddrehung	-85	„	„ „ „ „ <i>b</i>

Es scheint demnach ausgeschlossen, dem mitrotirenden Leitertheile irgend welchen Einfluss auf das Zustandekommen des Inductionstromes zuzuschreiben, ausser dass er den Strom schliesst.

§ 7. Die Intensität des in dem festen Theile der Leitung inducirten Stromes hängt demnach lediglich ab von der Potentialdifferenz an den Berührungsstellen. Diese Frage liess sich mit Hülfe der auf die Gestelle I und II gebundenen Kupfercylinder weiter verfolgen. Bei allen folgenden Versuchen ist die eine Berührungsstelle auf der Spitze des Stiftes *b*, die andere auf oder in verschiedenen Höhen des Kupfercylinders über *d*. Die Höhen sind von *d* an gemessen.

Es rotirt: Magnet mit Gestell II und Kupfercylinder, die eine Feder stets auf *b* schleifend.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ablen- kung	Umdreh- ungszahl	δ	Sinn der Drehung	Mittel	Berührungsstelle der 2. Feder
12	18	0,6	Erddrehung	1,18	auf <i>d</i>
30	„	1,6	Uhrdrehung		
13	„	0,72	Erddrehung		
16	„	0,8	Erddrehung	1,1	8 mm hoch
24	„	1,3	Uhrdrehung		
14	„	0,7	Erddrehung	1,027	15 mm hoch
23	„	1,27	Uhrdrehung		
12	„	0,6	Erddrehung	0,972	25 mm hoch
23	„	1,27	Uhrdrehung		
12	„	0,6	Erddrehung	0,916	35 mm hoch
21	„	1,16	Uhrdrehung		
10	„	0,5	Erddrehung	0,72	41 mm hoch
16	„	0,8	Uhrdrehung		
8	„	0,4	Erddrehung	0,638	51 mm hoch
15	„	0,83	Uhrdrehung		
7,5	„	0,416	Erddrehung	0,625	„ „
15	„	0,83	Uhrdrehung		
5,5	„	0,305	Erddrehung	0,5416	62 mm hoch
14	„	0,7	Uhrdrehung		
5	„	0,27	Erddrehung	0,472	67 mm hoch
12	„	0,6	Uhrdrehung		
3	„	0,16	Erddrehung	0,2638	76 mm hoch
6,5	„	0,361	Uhrdrehung		
3	„	0,16	Erddrehung	0,2916	„ „
7,5	„	0,416	Uhrdrehung		
1,5	„	0,083	Erddrehung	0,0694	87 mm hoch
1,0	„	0,05	Uhrdrehung		

Es rotirt: Magnet mit Gestell I und Kupfercylinder,
die erste Feder berührt *b*.

7	18	0,38	Erddrehung	0,805	auf <i>d</i>
22	„	1,2	Uhrdrehung		
6	15	0,4	Erddrehung	0,6	38 mm hoch
12	„	0,8	Uhrdrehung		
6	„	0,4	Erddrehung	0,583	„ „
11,5	„	0,76	Uhrdrehung		

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ablen- kung	Umdreh- ungszahl	δ	Sinn der Drehung	Mittel	Berührungsstelle der 2. Feder
7	18	0,38 $\bar{}$	Erddrehung	0,6 $\bar{}$	38 mm hoch
17	"	0,94 $\bar{}$	Uhrdrehung		
9	15	0,6 $\bar{}$	Uhrdrehung	0,416 $\bar{}$	80 mm hoch
3,5	"	0,23 $\bar{}$	Erddrehung		
5	18	0,27 $\bar{}$	Erddrehung	0,38 $\bar{}$	" "
9	"	0,5 $\bar{}$	Uhrdrehung		

Die Beobachtungen zeigen eine erhebliche Abnahme der Stromstärke mit der grösseren Entfernung vom Ringe d , und zwar bei dem Gestell II in stärkerem Maasse wie bei I. Die nach Formel (1) berechneten Werthe stimmen für den kleineren Cylinder nur in niedrigen Höhen nahezu überein, für grössere Höhen weichen sie sehr von den Beobachtungen ab und liefern schliesslich fast das Doppelte der Beobachtung. Eine Zusammenstellung der Werthe für Gestell I und II liefert folgende Tabelle.

Gestell II.			Gestell I.		
Höhe über d	Mittel aller beob. δ	δ berechnet	Höhe über d	Mittel aller beob. δ	δ berechnet
0 mm	1,149	1,149	0 mm	0,848	0,848
8 "	1,027	1,077	38 "	0,617	0,735
51 "	0,632	0,794	80 "	0,399	0,424
76 "	0,278	0,511			

Die geringe Uebereinstimmung bei dem kleinen Ring ist natürlich, da die Formel (1) voraussetzt, dass der Cylinder magnet durch einen Linienmagnet ersetzt werden kann, was bei der grossen Nähe des kleinen Cylinders am Magnet unzulässig ist. Die berechneten Werthe sind so erhalten, dass vorausgesetzt wurde, die Beobachtungen für 0 mm Höhe seien richtig, dann wurde mit den aus Formel (1) sich ergebenden Verhältnisszahlen multiplicirt.

§ 8. Endlich untersuchte ich auch die Frage, ob in dem rotirenden Kupfercylinder selbst eine electromotorische Kraft wirksam ist. Ich liess zu dem Zweck die zum Galvanometer führenden Drähte durch zwei Messingfedern auf dem Kupfercylinder oder dem Ringe d schleifen und erhielt folgende Resultate:

16. Juli 1886. Gestell I.

Ruhe	Ein- stell.	Umdr.- Zahl	δ	Sinn d. Dreh.	Mittel	Lage der Gleitstellen
26	31	10	0,5	Erdd.	} 0,55	die eine Feder auf d
"	32	"	0,6	Uhrd.		die andere Feder in 38 mm Höhe
"	30	10	0,4	Erdd.	} 0,4	die eine Feder auf d
"	30	"	0,4	Uhrd.		die andere Feder in 85 mm Höhe
"	27	10	0,1	Erdd.	} 0,1	die eine Feder in 38 mm Höhe
"	"	"	0,1	Uhrd.		die andere Feder in 85 mm Höhe

Da die Ausschläge stets nach einer Seite hin stattfinden, verdanken die beobachteten Stromstärken Thermoströmen ihr Dasein. Die Verschiedenheit in der Stärke erklärt sich durch die Verschiedenheit der reibenden Körper, die Federn waren aus Messing, ebenso der Ring d , dagegen bestand der Cylinder aus Kupfer. Die Stärke der im ersten und zweiten Fall erzeugten Thermoströme ist gleich den in den früheren Tabellen aus den Differenzen der Ausschläge bei den verschiedenen Drehungen sich ergebenden.

Als die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich Folgendes hervorheben.

1) Bei der unipolaren Induction kommt nur der feste Theil der Strombahn in Frage.

2) Die Stärke der Induction hängt nur von der Lage der beiden Gleitstellen ab und ist am grössten, wenn die eine Gleitstelle in der Rotationsaxe ausserhalb des Magnets, die andere in der Mitte der beiden Pole möglichst nahe am Magnet liegt.

3) Die nach der Wiedemann'schen Theorie berechneten Werthe stimmen bei hinlänglicher Entfernung der zweiten Gleitstelle vom Magnet mit den beobachteten überein.

Es ist mir noch nicht gelungen, eine passende Anordnung zu treffen, um auch den Einfluss verschiedener Dielectrica zu untersuchen, doch glaube ich im voraus sagen zu können, dass eine Aenderung sich kaum ergeben wird, da bei der in der früheren Arbeit durchgeführten Untersuchung sich ergeben hatte, dass eine Isolirung des Magnets für das Resultat ganz irrelevant ist und auch bei gegenwärtigen Be-

obachtungen sich zeigte, dass die mitrotirenden Cylinder keinerlei Veränderung brachten.

Ich möchte zum Schluss noch darauf hinweisen, dass es mir rätlich erscheint, an Stelle des Plücker'schen Apparates zur Demonstration der unipolaren Induction den von mir construirten bei Vorlesungen anzuwenden, da bei meinem Apparat ein Zweifel über den Sitz der electromotorischen Kraft ausgeschlossen ist, während Plücker's Versuche bekanntlich von Anfang an die Grundlage für die widersprechendsten Theorien gewesen sind. Der hiesige Mechaniker und Optiker, Hr. Schwenke, welcher meinen Apparat construiert hat, ist bereit, derartige zu liefern. Sie empfehlen sich auch wohl um deswillen, weil sie für jeden Rotationsapparat brauchbar sind.

Hamburg, 5. October 1886.

Nachtrag.

Nachdem vorstehender Aufsatz bereits zum Druck gegeben war, erhielt ich Kenntniss von den Bemerkungen, welche Hr. Edlund¹⁾ gegen meinen ersten Aufsatz²⁾ über dasselbe Thema gemacht hat. Es genügt, mit wenigen Worten auf diese Bemerkungen einzugehen. Hr. Edlund erweist zunächst die Richtigkeit seiner Formel; die habe ich nicht bestritten, denn es ist das alte Biot-Savart'sche Gesetz. Unsere Differenz liegt lediglich in der Anwendung derselben, nämlich in der Bedeutung von v . Ist v eine absolute Geschwindigkeit, oder ist sie relativ? Nach der von mir vertretenen Theorie ist nur dann Induction möglich, wenn Magnet und inducirter Leiter relativ ihre Lage ändern, nach Hrn. Edlund ist v eine absolute Bewegung in einem Magnetfelde. Auf die sich aus dieser verschiedenen Auffassung ergebenden Unterschiede hier aufmerksam zu machen, ist überflüssig, man sehe die Capitel über Induction in G. Wiedemann's Lehre von der Electricität nach, speciell Bd. IV₁, p. 62. Ich

1) Edlund, Wied. Ann. 29. p. 420. 1886.

2) Hoppe, Wied. Ann. 28. p. 478. 1886.

spreche deswegen auch nicht von meiner Theorie, da ich nur die von F. Neumann, G. Wiedemann etc. auf meine Versuche angewandt habe. Alle von G. Wiedemann (l. c.) ausgesprochenen Bemerkungen treffen direct auch Edlund's Theorie.

Was nun Hrn. Edlund's Bemerkungen gegen meine Versuche betrifft, so steht und fällt sein ganzer Einwand gegen meine Schlussfolgerungen mit der Existenz oder Nichtexistenz der electromotorischen Kraft in der Rotationsaxe meines Apparates, d. h. in *b* (Fig. 19). Hr. Edlund¹⁾ sagt: ich hätte infolge irgend einer „zufälligen Verwechslung“ angenommen, dass nach Hrn. Edlund's Theorie keine Induction in *b* entstände; aber so ganz zufällig ist diese „Verwechslung“ doch nicht. Hr. Edlund sagt in seiner gekrönten Preisschrift²⁾, wo er den hypothetischen Fall betrachtet, die Erdaxe falle mit der magnetischen Axe zusammen, p. 30: „La force qui cherche à conduire la molécule électrique verticalement de bas en haut, est par conséquent zéro au pôle, et minime à la région polaire“ und p. 34: L'action du magnétisme terrestre sur un élément de courant situé dans l'atmosphère a donc zéro pour composante dans le direction de l'aiguille d'inclinaison. Es sind diese Aussprüche an jenen Stellen in der That consequent, denn die von Hrn. Edlund entwickelte Formel für diese Verticalkraft ist:

$$A = \frac{x \cdot M \cdot r \cdot \varrho \cos^2 l}{(r^2 + \varrho^2 - 2r\varrho \sin l)^{3/2}} + \frac{x \cdot M \cdot r \cdot \varrho \cos^2 l}{(r^2 + \varrho^2 + 2r\varrho \sin l)^{3/2}},$$

wo *l* die geographische Breite, *r* der Radius der Kugel, *ϕ* die Distanz des substituirten Magnetpoles vom Mittelpunkte bedeuten. Für *l* = 90° wird *A* = 0, ganz unabhängig von dem Werthe von *ϕ*. Auch wo Hr. Edlund die wirklichen Verhältnisse der Erde bespricht, betont er dies Verhalten ganz besonders³⁾: „Les molécules électriques qui se trouvent dans l'atmosphère verticalement aux dessus des pôles

1) Edlund, l. c. p. 425.

2) Sur l'origine de l'électricité atmosphérique par Edlund. 1884.

3) Edlund, l. c. p. 42.

magnétiques, ne sont donc pas soulevées dans la direction verticale par l'aimant terrestre.“ Es scheint mir demnach keine „Verwechselung“ zu sein, wenn ich sagte: nach Hrn. Edlund's Theorie findet in der Axe b keine Induction statt, denn die an die Stelle des Cylindermagnets zu substituierenden Pole werden doch auch wohl bei Hrn. Edlund in der Axe des Cylinders liegen. — Hr. Edlund gibt aber jetzt diese Ansicht seiner Preisschrift ohne weiteres auf und beruft sich auf ein ebenda beschriebenes Experiment.¹⁾

Es ist dies genau dasselbe, welches Plücker²⁾ im Jahre 1852 an erster Stelle seiner Fundamentaluntersuchung veröffentlicht hat. Da Hr. Edlund auf dieses Experiment das Biot-Savart'sche Gesetz anwendet, gerade wie Plücker es gethan, kommt er selbstredend auch wie jener zu demselben Resultat, dass nämlich die positive Electricität bei einem, wie die Erde rotirenden, Magnet sich an die Pole begibt. Hr. Edlund sagt jetzt in seinen „Bemerkungen“³⁾ ausdrücklich, dass diese in b wirkende Kraft A grösser sei, wie die in den seitlichen Armen zusammengenommenen, d. h. er erhält dasselbe Resultat, wie Plücker, Riecke etc. Es ist also kein Wunder, dass mit Hülfe dieser Kraft in b nun auch meine Experimente mit der so veränderten Theorie Hrn. Edlund's stimmen; ich brauche auf die diesbezüglichen weiteren Bemerkungen Hrn. Edlund's also nicht einzugehen, denn, dass die Plücker'sche Theorie durch meine damaligen Versuche nicht berührt wurde, habe ich ausdrücklich⁴⁾ anerkannt.

Uebrigens ist das beregte Plücker'sche Experiment doch wohl nicht so ohne weiteres, wie Hr. Edlund will, auf die Axe b zu übertragen. Hr. Edlund⁵⁾ sagt selbst: „Es bildet sich im Inneren der magnetischen Röhre ein eigenthümliches Magnetfeld, wo die Kraftlinien in allen Richtungen

1) Edlund, l. c. p. 15.

2) Plücker, Pogg. Ann. 87. p. 353. 1852. Auf einen merkwürdigen Zusammenhang der Edlund'schen Arbeit mit Plücker's Aufsatz habe ich anderswo aufmerksam gemacht. Electrotechn. Ztschr. 7. p. 285. 1886

3) Edlund, l. c. p. 426.

4) Hoppe, l. c. p. 489.

5) Edlund, l. c. p. 425.

gegen die Peripherie hinausgehen.“ Da wir eine homogene Röhre vor uns haben, so wird, wenn die Kraftlinien sich nach Hrn. Edlund's Ansicht nicht mit dem Magnet drehen, die Axe b doch in absoluter und relativer Ruhe in diesem Magnetfelde verharren und der Winkel β , welchen die Bewegungsrichtung der Axe mit der Kraftlinie einschliesst, ist gleich Null, also Hrn. Edlund's Ausdruck für die Induction $\mu \cdot v \cdot \sin \beta \cdot \cos \varphi \cdot As$ ist ebenfalls gleich Null. Ich lege darauf jedoch keinen Werth. Nehmen wir an, Hrn. Edlund's jetzige Ansicht sei richtig, d. h. es finde in der That eine starke Electricitätsbewegung in der Rotationsaxe nach dem hinausragenden Ende hin statt, wo bleibt dann die Anwendung auf die electricischen Erscheinungen auf der Erde? Dann haben wir am Pole starke positive Electricität, am Aequator negative, da hier die verticale Kraft jetzt geringer ist wie am Pole, gerade so, wie bei Plücker¹⁾, und der Schlusssatz meiner früheren Arbeit, dass die Versuche, die electricischen Erscheinungen auf der Erde durch unipolare Induction zu erklären, gescheitert seien, bleibt völlig intact.

Nur auf einen Punkt muss ich noch kommen. Hr. Edlund findet es auffallend²⁾, dass ich annehme, die Kraftlinien drehen sich mit dem Magnet, da er glaubt³⁾, bewiesen zu haben, dass dies nicht der Fall sei. Wie will man aber aus dem Experiment, dass eine frei bewegliche Magnetnadel ihre Lage einem vertical aufgestellten Magnetstabe (wohl gar Cylinder) gegenüber nicht ändert, ob er ruht oder um seine Axe rotirt, schliessen, dass die Kraftlinien sich nicht mit drehen? Die Kraftlinien sind doch nur ideale Linien des grössten Potentialabfalles. In jedem Momente der Drehung hat die Kraftlinie für die Nadel genau dieselbe Richtung, nämlich nach dem Pole des Magnets zu, es kann die Nadel also, wenn dieser Pol in der Rotationsaxe liegt, keine Ablenkung erfahren; bildet die magnetische Axe mit der Rotationsaxe einen Winkel, so treten Schwingungen auf, wenn die Rotation langsam genug erfolgt. Es können bei einem solchen Ver-

1) Plücker, l. c. p. 357.

2) Edlund, l. c. p. 426.

3) Edlund, l. c. p. 423.

suche doch nur Intensitätsschwankungen wirksam sein. Die könnte man beobachten, wenn man in seitlicher Lage in der Richtung der Kraftlinien einen weichen Eisenstab mit Drahtspule anbrächte. Die Inductionsstöße wären abwechselnd entgegengesetzt und könnten daher nur mit dem Dynamometer gemessen werden. Leider steht mir ein solches nicht zur Verfügung, aber ich glaube, dass auf diese Weise die Frage nach der Drehung der Kraftlinien entschieden werden könnte. Bekanntlich habe ich die Drehung der Kraftlinien nicht erfunden, wie man nach Hrn. Edlund glauben könnte, man sehe G. Wiedemann's Lehrbuch, speciell Bd. IV 2. p. 1119. Dass Zöllner's Experiment nichts dagegen sagt, folgt aus eben derselben Darstellung.¹⁾

Ich bemerke zum Schlusse, dass nach den in vorstehender Arbeit mitgetheilten Versuchen mit dem Electrometer meiner Ansicht nach jede Theorie, die freie Electricität an der Oberfläche eines rotirenden Magnets statuirt, widerlegt ist.

III. Ueber eine Bestimmung der Grösse „ v “; von F. Himstedt.

(Hierzu Taf. V Fig. 21.)

Nachdem durch die vielfachen Ohmbestimmungen der letzten Jahre, sowie durch die neueren Arbeiten über das electrochemische Aequivalent des Silbers und auch der Verdet'schen Constanten gezeigt ist, dass die Bestimmung dieser electricischen Constanten einer weit grösseren Genauigkeit fähig ist, als man sie bis dahin erreicht hatte, liegt die Frage nahe, ob dies auch bezüglich einer anderen Constanten der Fall ist, nämlich des Verhältnisses der electromagnetischen und electrostatischen Einheiten der Electricität. Dass eine genaue Kenntniss dieser nach Maxwell im Folgenden mit „ v “ bezeichneten Grösse von Wichtigkeit ist, bedarf bei der oft betonten und allgemein bekannten grossen Bedeutung derselben keiner weiteren Begründung. Dass aber die bisher dafür gefundenen Werthe bei weitem noch nicht

1) G. Wiedemann, Electricität. 3. p. 150.

die Uebereinstimmung zeigen, welche bei den eingangs erwähnten Constanten erreicht ist, lehrt ein Blick auf die Zusammenstellung der Resultate in G. Wiedemann's *Electricität* IV, (2) p. 1004. Selbst wenn man die allerersten Bestimmungen von W. Weber und R. Kohlrausch, von Maxwell und W. Thomson unberücksichtigt lässt, bleiben noch Differenzen von 4 Proc., und die neusten Messungen von Exner ($v = 29,20 \cdot 10^9$), Klemenčič ($v = 30,18 \cdot 10^9$) und J. J. Thomson ($v = 29,63 \cdot 10^9$) ergeben noch keine wesentlich bessere Uebereinstimmung.¹⁾ Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, neue Bestimmungen dieser Grösse auszuführen und die Versuche möglichst so anzuordnen, dass ihre Resultate ein Urtheil über die erreichbare Genauigkeit ermöglichen. Der Natur der Sache gemäss setzt sich eine Bestimmung des „v“ aus zwei Theilen zusammen, denn es muss eine Messung in electrostatischem und eine zweite in electromagnetischem Maasse ausgeführt werden. Die erste Aufgabe besteht im wesentlichen in der Bestimmung der Capacität eines Condensators, resp. der Constante eines absoluten Electrometers aus den zu messenden Dimensionen der betreffenden Apparate, die zweite im wesentlichen in einer Widerstandsmessung eventuell auch noch einer Strommessung.

Ich habe geglaubt, mich für die Versuchsordnung entscheiden zu sollen, bei welcher die Capacität eines Condensators zu bestimmen ist, weil ich dies für leichter, resp. genauer ausführbar halte, als eine Messung mit dem absoluten Electrometer, und ich habe zuerst die Versuche des Hrn. Klemenčič wiederholt, weil deren Resultate vom Mittel der neueren Beobachtungen am weitesten nach der einen Richtung abweichen. Die Abänderungen, welche ich in der Anordnung getroffen habe, sind aus dem späteren zu ersehen, die wesentlichste ist die, dass ich stets nach der Nullmethode mir mit dem Differentialgalvanometer gearbeitet habe. Der von gefundene Werth $v = 30,07 \cdot 10^9$ stimmt mit dem des Hrn. Klemenčič nahezu bis auf 0,004 seines Betrages überein. Es

1) Die neueste Bestimmung des Hrn. Colley, *Wied. Ann.* 28. p. 1. 1886 hat für v ergeben $30,15 \cdot 10^9$, doch macht der Autor selbst darauf aufmerksam, dass die Genauigkeit nur auf etwa $2-2\frac{1}{2}$ Proc. verbürgt ist.

entsteht deshalb jetzt die Frage, rührt die Abweichung von den Resultaten anderer Beobachter hauptsächlich her aus den electromagnetischen Messungen oder aus den electrostatischen. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, gedenke ich zunächst mit Benutzung desselben Condensators eine Bestimmung nach einer anderen Methode auszuführen, dann aber den benutzten Plattencondensator mit einem Schuttringcondensator zu vergleichen.¹⁾ Ich theile jetzt meine bisherigen Messungen ausführlich mit.

i. Die Methode.

Ein Condensator von der Capacität Q in electrostatischem Maasse, also der Capacität Q/v^2 in electromagnetischem Maasse werde n -mal in der Secunde geladen und entladen, indem man die Platten desselben abwechselnd mit den Endpunkten des Widerstandes AB (Fig. 21), durch welchen die Kette E geschlossen ist, und mit den Enden DD der einen Rolle eines Differentialgalvanometers G verbindet. Die Enden der zweiten Rolle FF verbinde man dauernd mit zwei Punkten A und C , die auf dem Widerstande AB so gewählt werden, dass die Nadel des Galvanometers keine Ablenkung zeigt. Der Widerstand zwischen den Punkten A und C werde mit w , der der zweiten Galvanometerrolle mit R und der zwischen den Punkten A und B mit W bezeichnet.²⁾ Alsdann besteht die Relation:

$$(1) \quad n \cdot \frac{Q}{v^2} \cdot W \cdot i = \frac{w \cdot i}{R + w} \quad \text{Mithin ist:}$$

$$(2) \quad v = \sqrt{\frac{n \cdot Q \cdot W \cdot R + w}{w}}$$

Die besondere Einfachheit dieser Versuchsanordnung tritt in der Formel (2) deutlich hervor. In electrostatischem Maasse ist nur die Capacität Q zu bestimmen, in electro-

1) Nach dem diese Arbeit schon an die Redaction eingesendet war, habe ich Kenntniss von einer neuen Bestimmung des Hrn. Klementz erhalten. Das Resultat derselben $v = 30,15$ stimmt mit dem von mir gefundenen Werthe sogar noch besser überein, die Abweichung beträgt nicht ganz 0,3 Proc.

2) Der Widerstand zwischen A und B setzt sich zusammen aus dem Stücke BC und dem Stücke AC , zu welchem letzteren die Galvanometerrolle R sich im Nebenschluss befindet.

magnetischem nur der Widerstand W . Dazu kommen zwei Hilfsmessungen, es muss n , d. i. bei einem Stimmgabelunterbrecher die Schwingungszahl der Gabel, und es muss $(R+w)/w$, d. i. das Verhältniss zweier Widerstände bestimmt werden. Die Beobachtungen sind dagegen vollständig unabhängig von der Constanz der benutzten electromotorischen Kraft, sowie der Stromintensität, die Batterie wird während des Versuchs stets unter den gleichen Bedingungen benutzt.

2. Der Condensator.

Der Condensator bestand aus zwei vernickelten und polirten Stahlplatten, die in vorzüglicher Weise von F. W. Breithaupt und Sohn in Cassel hergestellt waren. Die untere ruhte auf drei je 50 cm langen Stützen aus Hartgummi, welche mit ihren unteren Enden in ein starkes Brett mit Fusschrauben eingelassen, und deren obere Enden verjüngt und rund abgedreht waren. Die drei Endpunkte lagen auf einem Kreise von etwa 18 cm Radius. Auf der unteren Platte ruhte die zweite, von ihr durch kleine Glasstückchen getrennt. Das Gestell mit dem Condensator stand auf einem sogenannten Isolirschemel mit etwa 50 cm langen gläsernen Füßen, sodass der Condensator selbst gut 1 m vom Fussboden entfernt war. Nach allen Richtungen betrug die Entfernung von den nächststehenden Gegenständen über 2 m. Die Zuleitungsdrähte waren von der Decke, resp. dem Fussboden des Zimmers nach der Mitte der Platten geführt und hatten einen Durchmesser von 0,1 mm. Die Stahlplatten hatten im Mittel eine Dicke von 1,727 cm. Ihr Durchmesser wurde im ganzen viermal bestimmt. Zweimal direct, indem die Mikroskope eines Comparators auf die Ränder eingestellt wurden, und zweimal aus dem mit Stahlbandmaass gemessenen Umfange. Das Stahlband war dasselbe mit Schlitz zum Durchziehen versehene, dessen ich mich bei der Ohmbestimmung bedient habe, die Dicke desselben wurde in Rechnung gezogen. Alle Messungen sind zurückgeführt auf eine Glasscala, die in der Normalaichungscommission in Berlin mit dem Normalmeter verglichen war. Es wurde gefunden für die Durchmesser der Platten:

	Directe Messungen		Stahlbandmaass		Mittel
	1	2	1	2	
Platte I	49,9435	49,946	49,9525	49,9425	49,946
Platte II	49,9468	49,9504	49,951	49,944	49,948

Als Hauptmittel ergibt sich hiernach für den Radius:

$$r = 24,9735 \text{ cm.}$$

Die Glasplättchen, welche zur Trennung der Condensatorplatten dienten, waren zu je drei aus derselben Planparallelplatte herausgebohrt. Ihre Dicke wurde mit einem Breithaupt'schen Sphärometer bestimmt, wobei die Plättchen auf einem Planglase ruhten, das eine mal mit der einen, das zweite mal mit der anderen Fläche. An der Theilung des Instrumentes konnte direct 0,0001 cm abgelesen werden. Die Spitze der Sphärometerschraube wurde dann in jeder Lage mit dem Mittelpunkte und drei Punkten nahe der Peripherie in Berührung gebracht, und der Eintritt der Berührung nach der K. R. Koch'schen Methode¹⁾ an der beginnenden Bewegung eines mit Mikroskop beobachteten Systems Newton'scher Ringe erkannt. Die Messungen wurden vor den eigentlichen Versuchen und nach denselben ausgeführt und ergaben ausserordentlich gute Uebereinstimmung. Es wurden für die Dicken aus den Ablesungen an der Sphärometerschraube gefunden.

δ_1	$\delta_{..}$	$\delta_{...}$	δ (Mittel)
0,21024	0,20999	0,20995	0,21006
0,34846	0,34875	0,34879	0,34867
0,47731	0,47719	0,47736	0,47729
0,61539	0,61528	0,61549	0,61539
0,92540	0,92535	0,92524	0,92533

Um diese Grössen auf wahre Centimeter zurückzuführen, musste die Schraube des Sphärometers untersucht werden. Zu dem Zwecke wurde zunächst ihre Gesamtlänge von nahe 2 cm in der Weise ausgewerthet, dass mit ihr ein Glasstab gemessen wurde, dessen Länge in der Normal Eichungscommission zu 1,9917 cm mit einer Fehlergrenze von 0,0005 cm bestimmt war. Die Ablesungen an dem Sphärometer ergaben 1,99645 cm, der Stab umgekehrt, d. h.

1) K. R. Koch, Wied. Ann. 3. p. 611. 1878.

das bisher untere Ende nach oben gekehrt, 1,99652 cm. Im Mittel 1,9965 cm. Ich hatte nun weiter die Absicht, die Theilfehler, speciell den periodischen Fehler der Schraube in ähnlicher Weise zu ermitteln, wie man die Calibercorrectionen etwa eines Thermometers bestimmt, und wollte zu dem Zwecke die Dicke zweier Planparallelgläschen von nahe 0,1 und 0,2 cm Dicke an aufeinander folgenden Stellen der Schraube bestimmen, allein ein Durchmessen mit dem ersten Glasstückchen ergab, dass die Fehler der Schraube so klein sind, dass sie innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen. Es findet sich mithin aus den Werthen für δ die wahre Dicke der Glasplättchen:

$$d = \frac{19917}{19965} \delta.$$

Es ist vielleicht von Interesse, zu erwähnen, dass eine Stelle derselben Schraube, nämlich etwa 1 mm, schon einmal, und zwar in ganz anderer Weise, von Hrn. K. R. Koch¹⁾ untersucht ist, und dass auch damals kein periodischer Fehler gefunden ist.

Die Glasplättchen aus den drei dünnen Glassorten hatten einen Durchmesser von 0,4 cm, die beiden dickeren von 0,5 cm. Bei der Berechnung der wegen der Glasstückchen an der Capacität des Condensators anzubringenden Correction wurde die Dielectricitätsconstante des Glases gleich 6 angenommen. Für die Berechnung der Capacität wurde die von Hrn. Kirchhoff²⁾ gegebene Formel benutzt:

$$(3) \quad C = \frac{r^2}{4d} + \frac{r}{4\pi} \left[\log \frac{16\pi r(d+b)}{ed^2} + \frac{b}{d} \log \frac{b+d}{b} + 2 \right].$$

Der nach (3) berechnete Werth von C darf jedoch nicht direct für die Capacität Q in die Gleichung (1), resp. (2) eingesetzt werden, denn letzteres bezeichnet nicht die Capacität der Platten allein, sondern die Capacität der Platten und des Stückes HKL der Zuleitungsdrähte (Fig. 21). Dass nur dieses Stück in Betracht kommt, ist aus der Figur leicht zu erkennen. Die eine Platte des Condensators, das Galvano-

1) K. R. Koch, Wied. Ann. 18. p. 511. 1883.

2) Kirchhoff, Monatsber. d. Berl. Acad. 1877. p. 144.

meter und die Leitung DH sind dauernd mit A verbunden, also mit diesem Punkte auf gleichem Potential, ebenso ist die Leitung BL dauernd mit B verbunden. Bei der Ladung des Condensators ist der Unterbrecher bei L geschlossen, der bei H unterbrochen. Es wird also das Stück LKH auf das Potential von B kommen, bei der Entladung aber ist L unterbrochen und H geschlossen, das Stück sich also mit entladen. Um dies in Rechnung ziehen zu können, stellen wir zunächst einen Versuch an, bei welchem die Ladung des Condensators mitsammt der der Zuleitungsdrähte durch das Galvanometer fließt, dies liefert die schon angegebene Gleichung:

$$(1) \quad \frac{n \cdot Q \cdot W \cdot i}{v^2} = \frac{w \cdot i}{R + w}.$$

Sodann entfernen wir die Condensatorplatten und suchen denjenigen Widerstand w_0 , von dem der constante Strom für die zweite Galvanometerrolle abgezweigt werden muss, damit wieder die Nadel des Galvanometers in Ruhe bleibt, wenn gleichzeitig durch die erste Rolle die Entladungen der Zuleitungsdrähte geschickt werden, wir stellen also genau denselben Versuch, aber ohne die Platten an. Bezeichnen wir die Capacität der Zuleitungsdrähte mit C_0 , so erhalten wir, der Gl. (1) entsprechend:

$$(1_a) \quad \frac{n \cdot C_0 \cdot W \cdot i}{v^2} = \frac{w_0 \cdot i}{R + w_0}.$$

Aus beiden folgt:

$$(1_b) \quad \frac{Q}{C_0} = \frac{C + C_0}{C_0} = \frac{w \cdot R + w_0}{w_0 \cdot R + w}.$$

Bezeichnen wir den Werth dieses Quotienten mit ϵ , so ergibt sich leicht:

$$(1_c) \quad \frac{Q}{C} = \frac{C + C_0}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon - 1},$$

und setzen wir hierfür zur Abkürzung α , so haben wir:

$$(1_d) \quad Q = \alpha \cdot C.$$

Der Werth von Q in Gl. (1) besteht also aus zwei Factoren, von denen der eine, C , nach der unter (3) gegebenen Formel aus den Dimensionen der Platten zu berechnen ist, der zweite, α , durch den Versuch gefunden wird, und bei-

läufig bei meinen Apparaten je nach der Dicke der zwischen die Stahlplatten gelegten Glasstücke zwischen 1,038 und 1,156 lag. Die genaueren Angaben finden sich später in den Tabellen.

Die Isolation der die Condensatorplatten tragenden Hartgummistützen erwies sich bei vielfachen Prüfungen mit dem Goldblattelectroskop stets als eine sehr gute, wohingegen die Glasplättchen das Electroskop ohne Ausnahme fast momentan entluden. Dieselben wurden deshalb vor dem Gebrauch in der von Hrn. Seidel¹⁾ angegebenen Weise behandelt, sie wurden zehn Minuten lang in Wasser gelegt und dann mit reinem Fliesspapier abgetrocknet. Nach diesem Abwaschen isolirten sie ausgezeichnet und behielten diese Eigenschaft selbst bei sehr feuchtem Wetter sechs bis acht Tage lang. Ich habe vor jedem Versuche die Glasstücke mit dem Goldblattelectroskop untersucht, und wenn die Isolation nicht mehr ganz vollkommen war, immer wieder wie oben angegeben abgewaschen. Dies Verfahren hat sich jedesmal auf das Beste bewährt. Alle Zuleitungsdrähte waren an Siegellackstangen befestigt, die an die Zimmerwände etc. angekittet waren.

3. Das Galvanometer.

Dasselbe war G. Wiedemann'scher Construction. Der Ringmagnet war durch einen Hauy'schen Stab derart astasirt, dass seine Schwingungsdauer etwa 14 Sec. betrug, und er durch den Kupferdämpfer nahe aperiodisch gedämpft wurde.

Von den Rollen war die erste, durch welche die Entladungen des Condensators geschickt werden sollten, aus 0,1 mm starkem Kupferdrahte gewickelt und hatte 11000 Windungen. Die zweite Rolle, durch welche die Abzweigung des constanten Stromes ging (cf. p. 562), hatte 10000 Windungen aus 0,2 mm starkem Neusilberdraht. Letzterer war um deswillen gewählt, weil der Widerstand dieser Rolle R in das Endresultat Gl. (2) eingeht, und weil bei Kupfer der grosse Temperaturcoefficient leicht die Genauigkeit der Widerstands-

1) E. Warburg u. P. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 488. 1886.

bestimmung beeinträchtigen kann, denn wenn man nicht über einen Raum von constanter Temperatur verfügt, lässt sich, glaube ich, die Temperatur solcher Rollen, selbst wenn man das Galvanometer, wie ich dies bei dem meinigen gethan habe, nochmals mit einem Kasten überdeckt, kaum genauer als auf 0,5 bis 1° C. angeben. Die Drähte waren doppelt mit weisser Seide umspinnen, und bei der Wickelung durch eine breiige Lösung von Paraffin in Terpentinöl gezogen, die Holzrollen waren vor der Bewickelung mit einem ziemlich dicken Paraffinüberzuge versehen.

Um die Wirkung der beiden Rollen auf den Magnet abzugleichen, wurde die mit der kleineren Anzahl von Windungen so nahe als möglich an den Magnet herangeschoben, die beiden Rollen hinter einander in den Stromkreis eines Daniell'schen Elementes eingeschaltet und nun die Stellung der kräftiger wirkenden durch Verschieben mittelst einer Mikrometerschraube solange geändert, bis der Magnet keine Ablenkung mehr anzeigte. Die Abgleichung liess sich auf diese Weise recht bequem und mit grosser Genauigkeit ausführen, sodass bei 4,5 m Scalenabstand der Magnet seine Ruhelage bis auf 0,1 Scalentheil beibehielt, während er unter der Einwirkung nur einer Rolle um mehrere Tausend Scalentheile abgelenkt sein würde. Die Einstellung wurde vor und nach jedem Versuche controlirt.

Bei dieser Abgleichung floss durch beide Rollen ein constanter Strom, und zwar von verhältnissmässig geringer Intensität, während bei den Beobachtungen selbst durch die eine Rolle wieder ein constanter Strom ging, durch die andere hingegen die Condensatorentladungen erfolgten. Letztere verlangen aber eine weit sorgfältigere Isolation der Drahtwindungen voneinander, und es war deshalb denkbar, dass zwei nebeneinander liegende Windungen, die für den verhältnissmässig schwachen constanten Strom genügend von einander isolirt waren, für die Condensatorentladungen dies nicht mehr waren. In dem Falle würden aber die Rollen nicht mehr als abgeglichen gelten können. Um dieses zu untersuchen, glich ich zuerst die Rollen durch den constanten Strom ab und schickte dann statt desselben die Condensatorentladungen

hindurch. In der That blieb der Magnet nicht in seiner Ruhelage. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich allerdings, dass der Fehler an der Neusilberrolle lag, also vielleicht ohne Einfluss gewesen wäre, da durch diese ja bei den Versuchen der constante Strom ging, doch habe ich mich dabei nicht beruhigt, und gelang es mir auch, durch allmähliges Abwickeln und Wiederholung derselben Probe die defecte Stelle zu finden. An derselben waren zwei Drahtenden zusammengewickelt, und das Ende des einen konnte beim Durchlaufenlassen durch die Hand als ganz feine Spitze gefühlt werden, die sich nun wahrscheinlich in die Umspinnung des daneben liegenden Drahtes eing bohrt hatte. Nach sorgfältiger Umwicklung der Stelle zeigten sich die Rollen, wenn mit constantem Strom abgeglichen, auch für die Condensatorentladungen gleich. Ich habe im Laufe der Versuche die obige Probe mehrmals wiederholt.

Der Widerstand R der aus Neusilberdraht gewickelten Rolle wurde dreimal mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke bestimmt. Zwei Zweige derselben waren gebildet von den beiden Seiten eines Siemens'schen Widerstandskastens 1—50, resp. 100—5000 S.-E., und wurden bei jeder Bestimmung drei verschiedene Verhältnisse der Zweige benutzt. Ein zweiter Widerstandskasten von 1—5000 S.-E. und die in Frage kommende Galvanometerrolle R bildeten die beiden anderen Zweige. Sollte eine Widerstandsmessung ausgeführt werden, so wurden schon am Tage vorher die Widerstände in dem betreffenden Zimmer aufgestellt, um bei der Temperaturbestimmung möglichst sicher zu gehen. Es wurde gefunden:

den 8. Mai 1886	$R = 33038,4$ bei 14° C.
den 27. Mai 1886	$R = 33029,0$ bei $17,9$
den 30. August 1886	$R = 33027,5$ bei $20,6$

Von diesen unabhängige Messungen im April zwischen 7 und 9° C. und im August zwischen 19 und 22° C. wurden dazu benutzt, den Temperaturcoefficienten zu berechnen. Unter der Annahme, dass der des Siemens'schen Kastens $0,0004$ sei, wurde für die Rolle gefunden $\alpha = 0,00035$. Mit

Benutzung desselben ergeben die obigen Messungen für den Widerstand der Galvanometerrolle bei 20° C.:

33028,5, 33025,5, 33028,4, Mittel: 33027,5 S.-E.

Die benutzten Widerstandskasten waren calibriert, und alle Messungen sind zurückgeführt auf die S.-E. Nr. 3619 (sogenannte Normale, welche zum Einsetzen in ein Flüssigkeitsbad eingerichtet ist), welche auch meiner Ohmbestimmung zu Grunde liegt.

4. Der Stimmgabelunterbrecher.

Zum Laden und Entladen des Condensators wurde dieselbe Einrichtung benutzt, deren sich Hr. Klemenčič bedient hat. Eine Platinspitze an dem oberen Schenkel der electromagnetisch getriebenen Stimmgabel vermittelt durch Eintauchen in Quecksilber die Ladung, eine zweite am unteren Schenkel durch Eintauchen in ein zweites Quecksilbernäpfchen darauf die Entladung. Die Platindrähte waren jeder an das Ende einer 4 cm langen Siegellackstange angeschmolzen, deren anderes Ende an der Stimmgabel befestigt war. Die Quecksilbernäpfchen aus Glas waren ebenfalls auf 4 cm langen Siegellackstangen befestigt, und diese auf die Köpfe von Schrauben gekittet, durch welche die richtige Stellung der Platinspitzen gegenüber dem Quecksilber regulirt werden konnte. Die Stimmgabel war an Krampen befestigt, die in die Wand eingegypst waren, das Brett, durch welches die die Quecksilbernäpfe tragenden Schrauben hindurchgingen, war von der Stimmgabel vollständig getrennt und an einer Fensterbank festgeschraubt, sodass die Quecksilberoberfläche, wenn die Spitzen nicht eintauchten, durch die Schwingungen der Gabel kaum sichtbar erschüttert wurden. Ausser der Unterbrechungsvorrichtung für den die Stimmgabel treibenden Strom war noch eine zweite angebracht, durch welche ein intermittirender Strom in die Electromagnete eines phonischen Rades geschickt wurde. An der Axe dieses war ein Zählwerk befestigt, und aus der hiermit beobachteten Anzahl der Umdrehungen des Rades konnte die Schwingungszahl der Stimmgabel bestimmt werden. An dem Zählwerk konnte

man $\frac{1}{60}$ Umdrehung ablesen, gezählt wurden mindestens 8—900 Umdrehungen.

Ein besonderer Vorzug dieses Verfahrens scheint mir zu sein, dass die Schwingungszahl der Gabel bestimmt wird, gerade während dieselbe als Unterbrecher functionirt, nicht etwa vorher oder nachher, denn ganz abgesehen von dem Temperatureinflusse, habe ich gefunden, dass eine electromagnetisch getriebene Stimmgabel, wenn man sie anhält und später wieder in Gang setzt, in den Schwingungszahlen Differenzen ergibt, die bis 0,1 Proc. betragen können. Es erklärt sich dies wohl aus der Aenderung der Stromstärke, resp. der Contactdauer der Unterbrechungsrichtung.

Der Stimmgabelunterbrecher functionirte ausserordentlich gut.¹⁾ Derselbe hat nicht ein einziges mal bei allen meinen Versuchen versagt. Lord Rayleigh²⁾ hat angegeben, dass er dieselben Vorrichtungen zu demselben Zwecke zu benutzen versucht hat, jedoch keine zuverlässigen Resultate erlangt hat.

Ich habe bei meinem Bemühen, diesen Widerspruch womöglich aufzuklären, und bei den eigens zu diesem Zwecke angestellten besonderen Versuchen nur zwei Umstände auffinden können, welche ein unregelmässiges Arbeiten des Apparates veranlassen können, doch muss ich bemerken, dass, wenn ich dieselben hier anführe, ich damit durchaus nicht die Vermuthung aussprechen will, es hätten diese Verhältnisse bei Lord Rayleigh's Versuchen eine Rolle gespielt. Die Ablenkung des Galvanometers durch die Condensatorentladungen kann unregelmässig werden, habe ich gefunden: 1) wenn die Quecksilbernäpfchen so angebracht sind, dass das Quecksilber durch die Schwingungen der Gabel in stärkere Vibration oder Rotation versetzt wird, und 2) wenn man die Schenkel der Stimmgabel gegen einander verstimmt etwa dadurch, dass man den einen mehr belastet, als den anderen. Im letzteren Falle gelingt es auch meist nicht, das phonische Rad dauernd in Rotation zu erhalten.

1) Cf. über die Brauchbarkeit des Stimmgabelunterbrechers auch eine inzwischen erschienene Abhandlung des Hrn. Klemenčič „Ueber die Dämpfung electricischer Oscillationen“ Rep. der Physik 1886.

2) Rayleigh, Phil. Mag. 1886.

5. Die Widerstände.

Die Widerstände W (p. 562) bestanden aus bifilar gewickelten Rollen von Neusilberdraht, dessen Enden an kurze dicke Kupferdrähte gelöthet waren, welche in gläserne Quecksilbernäpfcchen tauchten.

Die Verbindung mehrerer geschah durch übergelegte Kupferbügel. Die Drahtrollen waren dauernd in mit Kaiseröl gefüllte Steingutgefäße eingetaucht, einmal, um eine sichere Temperaturbestimmung zu ermöglichen, dann aber auch, um jede Ableitung nach der Erde zu vermeiden. Die Gefäße standen auf einem Sandsteinconsol. Der Widerstand der einzelnen Rollen betrug 0,25 — 20000 S.-E., in Summa nahe 111 000 S.-E. Um bei der Bestimmung von w Aenderungen unter 0,25 S.-E. ausführen zu können, war zu diesen Widerständen nach 1 S.-E. (zum Einsenken in ein Flüssigkeitsbad eingerichtet) geschaltet mit einem Widerstandskasten von 1 — 5000 S.-E. im Nebenschluss. Die Widerstände W und w wurden nach jedem Versuche wieder mit der oben angegebenen Wheatstone'schen Brückencombination gemessen. Bei wiederholter Calibrirung der Siemens'schen Kasten, die nach den Angaben des Hrn. Dorn mit Berücksichtigung des Widerstandes der Zuleitungsdrähte geschah, erhielt ich anfangs Resultate, die durchaus nicht die erwartete Uebereinstimmung hatten, es zeigte sich dies später daher rührend, dass die Temperaturcoefficienten der einzelnen Widerstände eines Kastens durchaus nicht immer dieselben sind. Man kann deshalb mit solchen Kasten nur dann die äusserste Genauigkeit erreichen, wenn man stets nahe bei ein und derselben Temperatur, am besten dann natürlich nahe bei 20° C., beobachtet. Ich habe alle definitiven Beobachtungen von Mitte Juni bis Ende August ausgeführt und nur an solchen Tagen beobachtet, an denen die Temperatur während der Dauer der Versuche zwischen 18 und 22,5° C. lag.

Wie schon erwähnt, sind alle Widerstandsmessungen zurückgeführt auf die S.-E. Nr. 3619. Bei meiner Ohmbestimmung habe ich für dieselbe gefunden: 1 Ohm gleich

1) Dorn, Wied. Ann. 22. p. 558. 1884.

1,0601 S.-E., und ich habe diese Zahl für die Reduction meiner Messungen auf Ohm benutzt.

Eine wichtige Frage war: Erwärmt sich der Widerstand W merklich, wenn die benutzte Batterie durch ihn geschlossen wird. Um dies zu entscheiden, wurde der Widerstand mit der Wheatstone'schen Brücke bestimmt, dann durch ihn der Strom von 90 Elementen (dies die grösste bei meinen Versuchen zur Anwendung gekommene Zahl) eine halbe Stunde lang ununterbrochen hindurchgeleitet und unmittelbar darauf die Widerstandsmessung wiederholt. Es bedurfte, um von der einen Operation zur anderen überzugehen, nur des Umlegens eines Commutators. Der zweimal wiederholte Versuch hat nie eine Aenderung des Widerstandes erkennen lassen, welche $\frac{1}{5000}$ des Gesamtwertes erreicht hätte.

Ich habe deshalb nicht geglaubt, diesen Punkt weiter berücksichtigen zu sollen, und das um so weniger, als bei den eigentlichen Beobachtungen der Strom stets nur sehr kurze Zeit geschlossen war.

6. Die Batterie.

Die Batterie bestand nach Bedarf aus 28—90 Bunsen'schen Chromsäureelementen. Die Zahl wurde bei jedem Versuche so gewählt, dass, wenn die Condensatorentladungen allein durch die dafür bestimmte Galvanometerrolle geschickt wurden, die Nadel bei 4,5 m Scalenabstand eine doppelseitige Ablenkung von mehr als 1000 Scalentheilen erfuhr. Die Elemente waren nach Art einer Tassen- oder Becherbatterie angeordnet, in jedes Glas war ein Zink und eine Kohle eingetaucht und die Kohle der ersten Zelle mit dem Zink der folgenden verbunden, sonst aber waren die Platten gar nicht, also nicht etwa an gemeinsamen Stativen befestigt. Es hat dies das Unbequeme, dass das Zusammensetzen und Auseinandernehmen der Batterie ziemlich zeitraubend ist, doch erwies es sich für die Isolation der Elemente als durchaus nothwendig. Die Elementengläser waren am oberen Rande mit einem ca. 5 cm breiten Paraffinstrich versehen und standen auf einem Tische, der dick mit Asphaltlack angestrichen war, und auf den mit Paraffin angestrichene Papier-

bogen gelegt waren. Dieses Verfahren erwies sich als recht praktisch, denn wenn die Isolation irgend gelitten hatte, genügte es, die Papierbogen durch neue zu ersetzen. Um die Isolation zu prüfen, wurde der eine Pol der Kette isolirt, der andere mit dem einen Ende der Galvanometerleitung verbunden, und es wurde nur dann mit der Batterie beobachtet, wenn das Galvanometer keine dauernde Ablenkung zeigte. Auch noch auf andere Weise ergab sich mangelnde Isolation zu erkennen, und zwar ist dies die Erscheinung, die mich überhaupt erst dazu veranlasste, auf eine isolirte Aufstellung der Batterie zu achten. In die Leitung der durch den Widerstand W geschlossenen Batterie war ein Commutator (Hauptcommutator) S eingeschaltet. Ebenso befand sich ein Commutator S_1 in der Leitung, durch welche die Condensatorentladungen zum Galvanometer geführt wurden, und ein dritter S_2 in der Leitung, welche man vom Widerstande w abzweigend zur zweiten Galvanometerrolle führte.

Ich erhielt nun am Galvanometer verschiedene Ausschläge, je nachdem ich entweder den Hauptcommutator oder die beiden anderen umlegte, sodass wenn die Einstellung auf Null im ersten Falle erreicht war, im zweiten sich wieder ein Ausschlag ergab. Dies fiel vollständig fort, nachdem in der oben beschriebenen Weise für die Isolirung der Batterie gesorgt war. Die Stromwender bestanden aus einer Paraffinplatte, in welcher Bohrungen zur Aufnahme des Quecksilbers waren, und aus den nöthigen Kupferbügeln, die an Siegellackstangen passend befestigt waren.

7. Die Versuche.

Bei jedem Versuche wurden zuerst die Stahlplatten des Condensators gereinigt (meist nur durch Abwischen mit einem weichen Leder, von Zeit zu Zeit auch unter Zuhülfenahme von Aether) und die dazwischen zu legenden Glasstückchen in der oben (p. 567) angegebenen Weise auf ihre Isolation geprüft, dann wurden die Rollen des Differentialgalvanometers abgeglichen und die Batterie zusammengesetzt und geprüft, ob sie genügend isolirt war. Hierauf wurde der Stimmgabelunterbrecher, nachdem das Quecksilber in den Nöpfchen

durch Filtriren gereinigt war, in Gang gesetzt, und wurden vorläufig die Widerstände w und w_0 gesucht, das sind diejenigen, von deren Enden zur zweiten Galvanometerrolle abgezweigt werden muss, damit die durch die erste Rolle geschickten Entladungen compensirt werden, bei w von Condensator und Zuleitung, bei w_0 von letzterer allein. Nun erst begann die eigentliche Beobachtung.

Auf einen bestimmten Secundenschlag wurde das Zählwerk am phonischen Rade eingeschaltet, dann beide Leitungen zum Galvanometer geschlossen und hierauf durch den Hauptcommutator der Strom geschlossen, der Strom commutirt und wieder commutirt. Dann der Strom unterbrochen, und nachdem die beiden Stromwender in den Leitungen zum Galvanometer umgelegt waren, wieder geschlossen und zweimal commutirt. Hierauf, nachdem der Strom wieder unterbrochen, die beiden Stromwender umgelegt und die erste Beobachtung wiederholt. Darauf wurde der Condensator ausgeschaltet und genau in derselben Weise w_0 bestimmt, dann wieder eingeschaltet und die erste Bestimmung von w controlirt. Es wurde bei keinem Versuche eine messbare Aenderung des w gefunden. Bei einem bestimmten Secundenschlage wurde das Zählwerk wieder angehalten, und nachdem die Temperaturen der Widerstände abgelesen waren, sofort zur Bestimmung derselben mittelst der Wheatstone'schen Brücke geschritten. Diese letztere Beobachtung nicht mitgerechnet, betrug die Dauer eines Versuches zehn bis höchstens fünfzehn Minuten.

Bei der Anordnung der einzelnen Versuche bin ich vor allem darauf bedacht gewesen, die folgenden beiden für die ganze Untersuchung fundamentalen Fragen zu entscheiden, nämlich: 1) Stellt die Kirchhoff'sche Formel mit genügender Annäherung die Capacität des benutzten Condensators dar? 2) Findet bei dem Stimmgabelunterbrecher bei jeder Schwingung eine vollständige Entladung des Condensators statt? Beide Fragen kann ich, wie dies schon früher auch von Hrn. Klemenčić geschehen ist, bejahend beantworten. Um den ersten Punkt zu untersuchen, wurde der Condensator bei verschiedenen Abständen der Platten von 0,2 — 0,9 cm benutzt. Die Correction, welche der Kirch-

hoff'schen Formel entsprechend anzubringen ist (der Werth des zweiten Gliedes von Formel (3) p. 565), beträgt 3 bis 11 Proc. der jedesmaligen Capacität, die für v erhaltenen Werthe sind aber dieselben.

Vielleicht könnte man aus den Resultaten eine ganz geringe Abweichung nach der Richtung hin herauslesen, dass für die kleineren Plattenabstände die berechnete Capacität etwas zu klein ausfiel, besonders wenn man bedenkt, dass Differenzen in den Werthen von v auf doppelt so grosse in denen für die Capacität schliessen lassen, doch ist hierbei zweierlei zu bedenken. Einmal sind die Bestimmungen bei kleinem Abstände, wie schon von anderen Beobachtern mehrfach hervorgehoben ist, dadurch weniger sicher, dass kleine selbst bei der grössten Vorsicht nicht zu vermeidende Staubtheilchen störend wirken können, dann aber kann auch der Umstand zu einer Differenz Veranlassung geben, dass die als eben angenommenen Begrenzungsflächen solcher Platten streng genommen nie vollkommen eben sind. Diese stets vorhandenen Unebenheiten, unter Umständen auch Durchbiegungen der Platten werden aber bei kleiner Plattendistanz einen viel bedeutenderen Einfluss auf die Capacität haben, als bei grösseren. Eine genaue Untersuchung meiner Platten durch Verschiebung einer sehr empfindlichen Libelle ergab in dieser Beziehung, dass eine Durchbiegung, wie bei der beträchtlichen Dicke von 1,7 cm zu erwarten, nicht stattfand, und weiter, dass die eine der beiden Platten mit ausserordentlich grosser Annäherung auf der einen Seite eine Ebene bildete. Dagegen ergab sich bei der zweiten, dass dieselbe auf der zu benutzenden Seite (die Kehrseite war nicht mit jener äussersten Sorgfalt polirt) nahe der Mitte ganz schwach concav war.

In der That lassen die Resultate dies auch erkennen oder richtiger ist umgekehrt hiermit die Erklärung der später mitzutheilenden Resultate gefunden, denn ich bin durch die letzteren erst veranlasst worden, die Untersuchung mit der Libelle auszuführen. Ich hatte bei den Versuchen, um zu sehen, ob eine Durchbiegung der Platten stattfände, die Glasplättchen immer auf drei verschiedene Arten zwischen

die Condensatorplatten gelegt, nämlich so, dass sie auf einem Kreise vom Radius $\rho = 20$ cm oder $\rho = 10$ cm oder $\rho = 3$ cm lagen. Bei Benutzung der dickeren Glasplättchen nun gaben alle drei Stellungen die gleichen Werthe für v , dagegen zeigen die Resultate bei der kleinsten Plattendistanz ganz deutlich, vielleicht auch noch die mit $\delta = 0,3478$, dass v für $\rho = 10$ cm und $\rho = 3$ cm kleiner gefunden wurde, als für $\rho = 20$ cm. Wie schon erwähnt, lässt sich dies durch die constatirte Concavität der Platte erklären, denn für $\rho = 10$ cm und $\rho = 3$ cm liegen die Glasplättchen in der Höhlung, und die Capacität des Condensators ist also in Wirklichkeit grösser, als die in der Formel für v (p. 562) benutzte und unter der Voraussetzung ebener Platten berechnete. Bei $\rho = 20$ cm liegen die Verhältnisse natürlich umgekehrt. Wie aus den unten folgenden Tabellen zu ersehen, sind indessen die Abweichungen so gering, dass man unbedenklich das Mittel aus allen Beobachtungen nehmen darf.

Um zu entscheiden, ob auch bei jeder Schwingung der Stimmgabel eine vollständige Ladung und Entladung des Condensators stattfand, wurde die Schwingungszahl der Gabel durch Belastung der Zinken mit passenden Gewichten innerhalb sehr weiter Grenzen variirt, sodass die Anzahl der Ladungen, resp. Entladungen in der Secunde 44 bis 89 betrug. Bei allen wurde für v derselbe Werth gefunden.

Bei der Wickelung der Galvanometerrollen hatte ich den Draht doppelt auflaufen lassen und für die Versuche dann die beiden Lagen jeder Rolle für sich hintereinander verbunden. Da bei der benutzten Versuchsanordnung die Gleichheit der beiden Rollen des Differentialgalvanometers eine grosse Rolle spielt, wünschte ich auch hierin eine Abänderung vorzunehmen, und während bei allen anderen Versuchen stets alle Windungen des Galvanometers benutzt wurden, habe ich bei zwei Beobachtungen von jeder Galvanometerrolle nur eine Lage benutzt. Die Versuche, je einer in den beiden ersten Tabellen, sind dadurch erkenntlich, dass unter der Rubrik für den Galvanometerwiderstand 14925, resp. 14924 steht. Da es einerseits nicht möglich war, mehr als zwei, höchstens drei Bestimmungen hinterein-

ander an demselben Tage auszuführen, weil die Vorbereitungen zu viel Zeit in Anspruch nahmen, es andererseits aber wieder von Bedeutung war, alle Messungen genau miteinander vergleichbar zu machen, habe ich die Versuche begonnen mit der Glasdicke $d = 0,4761$, der mittleren der überhaupt benutzten Dicken, und habe zwischen den verschiedenen Messungen mit anderen Glasdicken immer wieder solche mit $d = 0,4761$ eingeschaltet. Die gute Uebereinstimmung aller der in der dritten Tabelle aufgeführten Resultate verbürgt die Vergleichbarkeit aller einzelnen Messungen. Um die Bezeichnungen nochmals zusammenzustellen, es ist:

d Dicke der Glasplättchen,

C die nach Kirchhoff's Formeln berechnete Capacität.

α der Correctionsfactor wegen der Zuleitung (p. 566),

ρ der Radius des Kreises, welcher durch die Glasplättchen zwischen den Stahlplatten ging (p. 566),

E die Anzahl der benutzten Elemente,

W der Widerstand AB (p. 562),

R der Widerstand der einen Galvanometerrolle (p. 562),

w der Widerstand, von dessen Enden zu der Galvanometerrolle R abgezweigt wurde,

n die Schwingungszahl der Stimmgabel.

$$d = 0,2095 \text{ cm.} \quad C = 770,513.$$

ρ	α	E	W	R	w	n	$v \cdot 10^{-9}$ cm sec
20	1,0387	50	110 767	33013	138,13	45,035	30,066
20	1,0391	28	110 808	33032	213,87	69,513	30,073
10	1,0378	30	110 808	33031	214,04	69,501	30,039
3	1,0378	30	110 755	33018	213,83	69,499	30,041
20	1,0379	30	110 755	33021	213,32	69,494	30,077
20	1,0396	58	110 826	14925	124,53	89,350	30,072
20	1,0395	58	110 856	30001	249,11	89,269	30,132

Mittel 30,071

$$d = 0,3478. \quad C = 472,32.$$

ρ	α	E	W	R	w	n	$v \cdot 10^{-9}$
20	1,0670	58	110 839	33018	86,30	44,671	30,051
20	1,0648	58	110 825	33021	169,31	87,645	30,056
20	1,0654	60	110 846	14924	76,70	87,589	30,032
10	1,0651	60	110 833	33026	169,52	87,595	30,037
3	1,0650	60	110 835	33027	169,38	87,555	30,043

Mittel 30,044

$$d = 0,4761. \quad C = 350,204.$$

φ	α	E	W	R	w	n	$v \cdot 10^{-9}$
20	1,0842	50	110 842	33027	86,04	59,511	30,118
20	1,0843	50	110 841	33027	86,06	59,521	30,115
20	1,0800	60	110 861	33027	86,10	59,500	30,084
20	1,0813	66	110 914	33057	87,58	46,678	30,108
20	1,0815	66	110 925	33056	86,17	45,597	30,076
20	1,0821	40	110 732	33003	117,35	81,000	30,083
20	1,0824	35	110 693	33000	117,26	81,040	30,098
10	1,0843	56	110 891	33030	101,16	69,499	30,068
10	1,0843	40	110 807	33026	127,37	87,542	30,076
20	1,0841	40	110 809	33031	127,44	87,523	30,063
3	1,0839	40	110 813	33032	127,48	87,606	30,077
20	1,0848	40	110 812	33033	127,43	87,525	30,076
Mittel							30,087

$$d = 0,6139. \quad C = 275,87.$$

φ	α	E	W	R	w	n	$v \cdot 10^{-9}$
20	1,1080	72	110 799	33004	102,33	87,549	30,084
10	1,1075	72	110 804	33004	102,32	87,548	30,077
3	1,1077	72	110 807	33007	102,29	87,557	30,082
20	1,1081	72	110 806	33007	102,35	87,563	30,085
20	1,1121	87	110 769	33004	71,875	61,305	30,078
20	1,1107	70	110 807	33007	102,66	87,614	30,085
Mittel							30,082

$$d = 0,9231. \quad C = 189,17.$$

φ	α	E	W	R	w	n	$v \cdot 10^{-9}$
20	1,1566	87	110 813	33010	73,182	87,546	30,087
10	1,1560	87	110 813	33011	73,112	87,468	30,080
3	1,1559	90	110 816	33013	73,214	87,603	30,081
20	1,1560	90	110 820	33014	73,070	87,529	30,105
Mittel							30,088

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Mittelwerthe der einzelnen Versuchsreihen.

d	C	$v \cdot 10^{-9}$
0,2095	770,513	30,071
0,3478	472,320	30,044
0,4761	350,204	30,087
0,6139	275,870	30,082
0,9231	189,170	30,088

Als Mittel aus allen Versuchen ergibt sich somit:

$$v = 30,074 \cdot 10^9 \text{ cm/sec.}$$

Phys. Inst. der Univ. Freiburg i. B., Sept. 1886.

**IV. Ueber die Einwirkung des Magnets
auf electriche Entladungen in verdünnten Gasen;
von R. Lamprecht.**

1. Die Formen, welche electriche Entladungen in verdünnten Gasen unter dem Einflusse eines Magnets annehmen, werden in der Regel mit Bezugnahme auf das Biot-Savart'sche Gesetz beschrieben.

Plücker¹⁾ verglich die Gestalt des von der negativen Electrode ausgehenden Lichtes (Glimmlichtes) mit der Gleichgewichtslage eines vollkommen biegsamen, von einem electriche Strome durchflossenen Leiters, der von dem Magnet beeinflusst wird und, in einem Punkte festgehalten, übrigens entweder frei beweglich oder auf einer vorgeschriebenen Oberfläche zu bleiben gezwungen ist. Dagegen stellte er das positive Licht²⁾ in Parallele mit der Bewegung eines Stromelementes, welches von der Anode zur Kathode sich geradlinig zu bewegen strebt, dabei aber in jedem Augenblick von den magnetischen Kräften um die durch das Element gelegte magnetische Curve gedreht wird, sodass eine spiralförmige Bahn resultirt.

Hittorf³⁾ charakterisirte seine Beobachtungsergebnisse an stärker verdünnten Gasen folgendermassen: „der Glimmstrahl (die Kathodenstrahlen) verhält sich wie ein unendlich dünner, geradliniger, gewichtsloser, steifer Stromfaden, der blos an dem Ende, welches den negativen Querschnitt berührt, fest bleibt. Mit seinem anderen Ende und der ganzen biegsamen Länge folgt er den Kräften, welche zwischen seinen Theilchen und dem Magnete bestehen, ohne Rücksicht darauf, welche Lage er in Bezug auf die Anode gewinnt. Das positive Licht unterhält die Verbindung zwischen

1) Plücker, Pogg. Ann. **104**. p. 622. 1858.

2) Plücker, Pogg. Ann. **107**. p. 104. 1859. Vgl. ders. **113**. p. 251. 1861.

3) Hittorf, Pogg. Ann. **136**. p. 215. 1869. Vgl. auch die Darstellung in G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. **4. A.** §§ 723. 730. 1885.

den Glimmstrahlen in der jedesmaligen Lage, die sie einnehmen, und der Anode. Es erscheint daher als ein auf der ganzen Länge biegsamer Stromleiter, dessen Enden beide fest sind, und kann nur so weit den magnetischen Kräften folgen, als es diese Bedingung gestattet.“

Den ersten Theil der Hittorf'schen Darstellung hat E. Goldstein¹⁾ zur Zusammenfassung seiner erweiterten Versuche gleichfalls benutzt, aber nicht auf die Kathodenstrahlen allein bezogen, sondern auch auf jedes Büschel von secundärem negativen Lichte, sowie auf jede einzelne Schicht des positiven Lichtes, indem jeder solche Theil der Entladung sich ebenso wie Kathodenstrahlen verhielt, die von dem der Kathode zugewandten Ende jedes Gebildes ausgingen.

Andererseits beobachtete H. Hertz²⁾, dass die aus der Einwirkung der Entladung auf einen sehr kleinen und leicht beweglichen Magnet abgeleiteten Strömungscurven von der Bahn der Kathodenstrahlen wesentlich verschieden waren, und dass die Kathodenstrahlen einen ebensolchen Magnet nicht merklich ablenkten. Er schloss hieraus, dass die Kathodenstrahlen mit der Stromleitung direct nichts zu thun haben, und dass die Analogie zwischen der Ablenkung der Kathodenstrahlen durch den Magnet und der ponderomotorischen Einwirkung des Magnets auf Stromleiter eine ganz äusserliche sei.

Gleichwohl erscheint es nicht ganz überflüssig, unabhängig von der Frage nach dem causalen Zusammenhange zu untersuchen, inwieweit das Biot-Savart'sche Gesetz als mathematische Zusammenfassung der vom Magnet an den Theilen der Gasentladung bewirkten Formveränderungen gelten kann.

Stokes³⁾ und Riecke⁴⁾ haben die Gestalt eines biegsamen Leiters, an welchem sich mechanische Spannung und

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 850. 1880.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 19. p. 806. 1883.

3) Stokes, Phil. Mag. (5) 2. p. 389. 1876.

4) Riecke, Wied. Ann. 23. p. 252. 1884.

ponderomotorische Magnetwirkung das Gleichgewicht halten, unter der Voraussetzung berechnet, dass das Magnetfeld gleichförmig ist. Dann wirkt auf alle Elemente des Leiters die gleiche Kraft senkrecht zur Curve, der Krümmungsradius ist constant, die Curve ein Kreis oder eine Schraubenlinie. Zu demselben Resultate ist Hr. Riecke¹⁾ auch gelangt bei der Berechnung der Bahn eines im homogenen Magnetfelde sich bewegendem electricischen Theilchens. Auch hat er gezeigt, dass beim ersteren Probleme die Spannung des Leiters, beim letzteren die Bahngeschwindigkeit längs der Curve ungeändert bleibt, und dass die Differentialgleichungen für beide Probleme, abgesehen von constanten Factoren, in einander übergehen, wenn man die genannten beiden Grössen vertauscht.

2. Den Fall eines an beiden Enden befestigten biegsamen Stromleiters oder der „electrodynamischen Kettenlinie“ nach der Bezeichnung des Hrn. Riecke habe ich in einem früheren Aufsätze²⁾ unter der allgemeineren Voraussetzung gelöst, dass die magnetischen Massen in einem einzigen punktförmigen Pole, der im Endlichen liegt, vereinigt seien. Eben-dasselbst habe ich den Fall für zwei entgegengesetzte punktförmige Magnetpole bei äquatorialer Lage der Endpunkte des Leiters behandelt.

Im Folgenden soll die allgemeinste Voraussetzung zu Grunde gelegt werden.

Wiederum sei ein absolut biegsamer, schwereloser Leiter, den ein Strom von der Intensität J durchfliesst, an beiden Enden befestigt. Er werde durch beliebig vertheilte magnetische Massen beeinflusst, deren Potentialfunction mit V bezeichnet sei. Dann gelten folgende Differentialgleichungen für die vom Faden gebildete Curve:

$$\frac{d}{ds} \left(T \frac{dx}{ds} \right) = AJ \left\{ \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dy}{ds} - \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dz}{ds} \right\},$$

$$\frac{d}{ds} \left(T \frac{dy}{ds} \right) = AJ \left\{ \frac{\partial V}{\partial x} \frac{dz}{ds} - \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dx}{ds} \right\},$$

1) Riecke, Wied. Ann. 13. p. 194. 1881.

2) R. Lamprecht, Wied. Ann. 25. p. 71. 1885.

$$\frac{d}{ds} \left(T \frac{dz}{ds} \right) = AJ \left\{ \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dx}{ds} - \frac{\partial V}{\partial x} \frac{dy}{ds} \right\}.$$

Indem man setzt:

$$\frac{d}{ds} \left(T \frac{dx}{ds} \right) = \frac{dT}{ds} \frac{dx}{ds} + T \frac{d^2x}{ds^2}, \text{ u. s. f.},$$

sodann die Gleichungen der Reihe nach mit dx/ds , dy/ds , dz/ds multiplicirt und addirt, folgt:

$$\frac{dT}{ds} = 0, \quad T = \text{Const.}$$

Der stromleitende Faden besitzt also auch unter der Einwirkung beliebiger magnetischer Kräfte in allen seinen Punkten dieselbe Spannung. Dadurch erhalten die Differentialgleichungen die Form:

$$\begin{aligned} T \frac{d^2x}{ds^2} &= AJ \left\{ \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dy}{ds} - \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dz}{ds} \right\} \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Hieraus lässt sich auch in dem vorliegenden allgemeinen Falle ein einfacher Ausdruck für den Krümmungsradius ρ der Curve ableiten. Mit Berücksichtigung der Relation:

$$\left(\frac{1}{\rho} \right)^2 = \left(\frac{d^2x}{ds^2} \right)^2 + \left(\frac{d^2y}{ds^2} \right)^2 + \left(\frac{d^2z}{ds^2} \right)^2$$

erhält man nämlich, wenn man die vorstehenden Gleichungen quadriert und addirt:

$$\begin{aligned} \frac{T^2}{\rho^2} &= A^2 J^2 \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \cdot \left[\left(\frac{dy}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 \right] + \dots + \dots \right. \\ &\quad \left. - 2 \cdot \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dy}{ds} \frac{dz}{ds} - \dots - \dots \right\}, \end{aligned}$$

was nach Hinzufügung der Glieder $\pm (\partial V / \partial x)^2 \cdot (dx/ds)^2$, $\pm (\partial V / \partial y)^2 \cdot (dy/ds)^2$, $\pm (\partial V / \partial z)^2 \cdot (dz/ds)^2$ in der Klammer sich folgendermassen zusammenziehen lässt:

$$\frac{T^2}{\rho^2} = A^2 J^2 \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 - \left[\frac{\partial V}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dy}{ds} + \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dz}{ds} \right]^2 \right\}.$$

Nun sind $-\partial V / \partial x$, $-\partial V / \partial y$, $-\partial V / \partial z$ nichts anderes, als die Componenten derjenigen Kraft, welche auf eine an der Stelle xyz vorhandene magnetische Masse 1 von Seiten

der thatsächlich wirksamen magnetischen Massen ausgeübt werden würde, und der Ausdruck:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dy}{ds} + \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dz}{ds}\right) = -\frac{\partial V}{\partial s}$$

ist die Projection derselben Kraft auf die Tangente der Fadencurve. Bezeichnet man die in Rede stehende Kraft mit P und demgemäss mit (P, ds) den Winkel, den ihre Richtung mit der des Fadens bildet, das heisst mit anderen Worten den Winkel, unter welchem die Fadencurve an der betrachteten Stelle die zu der Stelle gehörige magnetische Kraftlinie schneidet, so erhält man:

$$\frac{T^2}{\rho^2} = A^2 J^2 \{P^2 - P^2 \cos^2(P, ds)\}$$

oder:
$$\frac{T^2}{\rho^2} = A^2 J^2 P^2 \sin^2(P, ds),$$

folglich:
$$\rho = \frac{T}{AJ P \sin(P, ds)}.$$

Sollte nun der biegsame Stromleiter an irgend einer Stelle mit einer magnetischen Kraftlinie zusammenfallen, so würde daselbst $\sin(P, ds) = 0$ sein. Dann müsste entweder der Krümmungsradius ρ unendlich lang werden oder die Spannung T verschwinden. Daher kann ein vollkommen biegsamer Leiter unter magnetischem Einflusse nur dann die Gestalt einer magnetischen Kraftlinie besitzen, wenn die Kraftlinie eine gerade Linie ist, und der Leiter durch die Befestigung an den Endpunkten straff gespannt worden ist, oder wenn er zufällig schon vor dem Auftreten der magnetischen Kräfte die Gestalt einer Kraftlinie spannungsfrei eingenommen hat. Im letzteren Falle ist das Gleichgewicht ein labiles; denn bei jeder Drehung eines Fadenelementes aus der Gleichgewichtslage erhält dasselbe einen Impuls, welcher senkrecht zur Kraftlinie gerichtet ist und das Element aus der Gleichgewichtslage weiter entfernt, da der Faden keine Spannung besitzt. Daher ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die magnetischen Kräfte bei einem biegsamen Leiter die Gestalt einer Kraftlinie hervorbringen könnten, und die Kraftlinie als Gleichgewichtslage eines von

den magnetischen Massen beeinflussten biegsamen Stromleiters ist — mit der oben erwähnten Ausnahme — nicht realisierbar.

Dies widerspricht dem von Plücker¹⁾ aufgestellten Satze:

„Wenn auf einen vollkommen biegsamen Leiter, durch welchen ein electricischer Strom geht, beliebige magnetische Kräfte wirken, so kann Gleichgewicht nur dann bestehen, wenn . . . der Leiter die Form einer magnetischen Curve annimmt.“

Wenigstens muss Plücker's Zusatz, „wenn seine kleinsten Theile nicht durch Cohäsion oder durch andere Kräfte zusammengehalten werden,“ dem Gesetze selbst eingefügt werden. Dann ist aber von einer stabilen Gleichgewichtslage überhaupt abzusehen.

Durch die Länge des Fadens, die Lage seiner befestigten Endpunkte und die oben aufgestellten Differentialgleichungen ist bei gegebener Vertheilung der magnetischen Massen die Gestalt des Fadens im allgemeinen völlig bestimmt. Bei dem im vorigen Aufsätze behandelten Beispiele, wo die magnetische Kraft von einem punktförmigen Pole herrührte, reducirte sich die Aufgabe auf die geometrische, vom Pole als Scheitel einen Rotationskegel ausgehen zu lassen, welcher auf seiner Oberfläche den Faden spannte. Diese Aufgabe wird bei einer gewissen Länge des Fadens mehrdeutig, da Kegel construierbar werden, welche der Faden mehr als einmal umschlingt. In den früheren Bezeichnungen lautet die Bedingung für den Eintritt der Mehrdeutigkeit, wenn man noch den Winkel der vom Pole nach den Befestigungspunkten des Fadens laufenden geraden Linien j nennt, folgendermassen:

$$\text{arc. cos } \frac{r_0^2 + r_1^2 - l^2}{2r_0r_1} > 2\pi \sin \frac{j}{2}.$$

Hier liefert derjenige von den möglichen Kegeln, welcher die grösste Oeffnung hat, die einzige stabile Gleichgewichts-

1) Plücker, Pogg. Ann. 104. p. 623. 1858; 113. p. 251. 1861; 116. p. 45. 1862, wo Plücker den Widerspruch durch die Annahme recur-renter Ströme zu lösen sucht. Vgl. auch G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 4. A. § 730. 1885.

lage. Nur wenn der Pol mit den festen Endpunkten des Leiters in gerader Linie liegt, wird die Aufgabe völlig unbestimmt. In praxi rotirt dann der Leiter und wickelt sich auf den Auslader, in welchem er festgeklemmt ist.

Aus den obigen Gleichungen geht noch eine bemerkenswerthe Thatsache hervor. Ist irgend eine Gleichgewichtslage vorhanden, so wird dieselbe nicht geändert, wenn die Stromintensität J sich ändert, oder wenn sämmtliche magnetische Massen in gleichem Verhältnisse verstärkt oder geschwächt werden. Nur die Spannung des Fadens ändert sich, und zwar in dem Verhältnisse, wie die Stromintensität oder die magnetische Kraft. Es versteht sich von selbst, dass bei der Ausführung des Versuches die Intensitäten gross genug bleiben müssen, dass das Gewicht des an beiden Enden eingeklemmten, vom Strome durchflossenen Goldblättchens oder Platindrahtes vernachlässigt werden kann.

Die Form der Gasentladungen ist nun aber von der Intensität des Stromes sowohl, als auch von derjenigen der einwirkenden magnetischen Kräfte abhängig; auch bildet bei noch stärkerer Verdünnung des Gases, als Hr. Hittorf sie in den oben erwähnten Versuchen anwandte, das positive Licht nicht die Verbindung des Endes der Kathodenstrahlen mit der Anode. Der Vergleich des magnetisch beeinflussten Anodenlichtes mit der electrodynamischen Kettenlinie erscheint daher nicht zutreffend. Indessen werden wir im Folgenden sehen, dass andere Voraussetzungen über die Entladung, wenn nur das Biot-Savart'sche Gesetz zu Grunde gelegt wird, zu ganz ähnlichen Resultaten führen.

3. Ein unendlich dünner, gewichtloser, steifer Stromfaden sei mit dem einen Ende an der Kathode befestigt. An der Befestigungsstelle möge er als Anfangsrichtung die Richtung der negativen Electrode haben, welche bis auf den äussersten Querschnitt von Glas umhüllt ist. Dann wird er von den magnetischen Kräften gebeugt, denen durch Biegeselasticität das Gleichgewicht gehalten wird.

Bezeichnet bei dieser Anschauung w den Contingenzwinkel, welchen die vom Stromleiter gebildete Curve an irgend einer Stelle besitzt, so ist das Ende eines Curven-

elementes ds um die Strecke $w \cdot ds$ aus der Lage abgelenkt, welche es besitzen würde, wenn es die Richtung des vorhergehenden Curvelementes beibehalten hätte. In diese Lage strebt das Element zurück mit einer Kraft $\alpha w ds$ oder, da $w = ds/\rho$ ist, $\alpha ds^2/\rho$. Auf das Element wirkt nun nach dem Biot-Savart'schen Gesetze die Kraft $-AJPds \sin(P, ds)$ und übt das Drehungsmoment aus $-AJPds^2 \sin(P, ds)$. Dieses muss die erstere Kraft im Gleichgewichtszustande aufheben, mit ihr die Summe 0 ergeben:

$$\alpha \frac{ds^2}{\rho} = AJPds^2 \sin(P, ds).$$

Also kommt in diesem Falle:

$$\rho = \frac{\alpha}{AJP \sin(P, ds)}.$$

Der Factor α müsste mit der Stromstärke, aber schneller als diese, wachsen; denn die Spiralen und Ringe der Kathodenstrahlen erweitern sich bei Verstärkung des Stromes. Dagegen ist α als längs der Curve constant anzusehen. Ist α bekannt, so ist die Gestalt der Curve bestimmt, da deren Anfangspunkt und Anfangsrichtung gegeben sind. Die Curve stimmt wesentlich überein mit den oben behandelten electrodynamischen Kettenlinien.

Dass die Curve mit einer magnetischen Kraftlinie zusammenfalle, ist auch hier nur möglich, wenn sie eine gerade Linie ist.

4. Es sei noch gestattet, die Bewegung eines electrischen Theilchens unter magnetischem Einflusse zum Vergleiche heranzuziehen.

Ist e ein electrisches Theilchen, welches mit der trägen Masse ϵ behaftet ist, und V wieder die Potentialfunction der vorhandenen magnetischen Massen, so gelten für die Bewegung des Theilchens die Differentialgleichungen:

$$\epsilon \frac{d^2x}{dt^2} = Ae \left\{ \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dz}{dt} - \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dy}{dt} \right\},$$

$$\epsilon \frac{d^2y}{dt^2} = Ae \left\{ \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dx}{dt} - \frac{\partial V}{\partial x} \frac{dz}{dt} \right\},$$

$$\epsilon \frac{d^2z}{dt^2} = Ae \left\{ \frac{\partial V}{\partial x} \frac{dy}{dt} - \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dx}{dt} \right\}.$$

Hr. Riecke¹⁾ hat davon folgendes Integral angegeben:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = \text{Const.}$$

Die Bahngeschwindigkeit ist also auf dem ganzen Wege unveränderlich. Wird sie mit σ bezeichnet, so gilt jetzt für den Krümmungsradius ρ der Bahncurve:

$$\rho = \frac{\sigma^2}{\sqrt{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2z}{dt^2}\right)^2 - \left(\frac{d^2s}{dt^2}\right)^2}}.$$

Setzt man hierin die Werthe aus den Differentialgleichungen ein, so ergibt sich nach Ausführung einer schon oben benutzten Transformation:

$$\frac{\sigma^4}{\rho^2} = \left(\frac{Ae}{\varepsilon}\right)^2 \cdot \left\{ \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2 \right] \cdot \sigma^2 - \left[\frac{\partial V}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dz}{dt} \right]^2 \right\},$$

und folglich:

$$\frac{\sigma^4}{\rho^2} = \left(\frac{Ae}{\varepsilon}\right)^2 \cdot \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)^2 \right\} \cdot \sigma^2$$

oder:
$$\frac{\sigma^2}{\rho^2} = \left(\frac{Ae}{\varepsilon}\right)^2 \cdot \{ P^2 - P^2 \cos^2(P, ds) \},$$

also schliesslich:
$$\rho = \frac{\varepsilon \sigma}{Ae P \sin(P, ds)}.$$

Für die Bewegung auf einer magnetischen Curve wäre $\sin(P, ds) = 0$, folglich $\sigma = 0$ oder $\rho = \infty$; die Curve müsste also wieder eine gerade Linie sein. Dies ist ein Ausdruck des Trägheitsgesetzes, da auf ein electricisches Theilchen, welches längs einer Kraftlinie fortschreitet, keine Kraft wirkt.

Unter Annahme eines punktförmigen Magnetpols ergibt die Rechnung, welche sich aus der des citirten früheren Aufsatzes leicht ableitet, als Bahnen der bewegten Theilchen wieder die kürzesten Linien auf Rotationskegeln, deren Scheitelpunkt im Pole liegt. Bezeichnen r_0 und r wieder die Radiivectores vom Pole nach dem Ausgangspunkte der Bewegung und nach dem bewegten Theilchen und (r_0, s_0) den Winkel, welchen der erstere Radiusvector mit derjenigen

1) E. Riecke, Wied. Ann. 13. p. 191. 1881.

Richtung bildet, in welcher die Theilchen die Kathode verlassen, so ist hier der Krümmungsradius:

$$\rho = \frac{\epsilon \sigma r^3}{A e M r_0 \sin(r_0, s_0)},$$

also an verschiedenen Punkten der Bahn dem Cubus des Abstandes vom Pole proportional.

5. Es ist nicht zu verkennen, dass die in den letzten beiden Abschnitten benutzten Voraussetzungen des steifen Stromfadens und des bewegten electricischen Theilchens in sich selbst Schwierigkeiten tragen. Einerseits ist die Biegunselasticität wesentlich von dem Querschnitte des gebogenen Stabes abhängig; andererseits würden bewegte electricische Theilchen (wie Voller bemerkt hat) nicht den magnetischen, sondern den electrostatischen Einwirkungen folgen müssen. Gegen die Convectionstheorie der Gasentladungen sind ausserdem gewichtige Bedenken von den Herren E. Wiedemann und Goldstein aus mannigfachen Beobachtungen gezogen worden. Das Vorstehende zeigt aber, dass die Annahme des Biot-Savart'schen Gesetzes für den einen oder anderen Theil der Gasentladungen, gleichgültig welche Vorstellung man sonst von dem Vorgange sich bilden mag, zu dem Resultate führt:

Der Krümmungsradius der magnetisch beeinflussten Entladung ist an irgend einer Stelle indirect proportional der daselbst vorhandenen Intensität der magnetischen Kraft und dem Sinus des daselbst von der Curve und den magnetischen Curven gebildeten Winkels.

Die Berechtigung, das Biot-Savart'sche Gesetz wenigstens auf die Kathodenstrahlen anzuwenden, scheint mir hervorzugehen aus der guten Uebereinstimmung, welche zwischen der für den Specialfall eines Magnetpoles berechneten Curvenform und denjenigen Erscheinungen besteht, die Hr. Hittorf¹⁾ in § 53 der mehrfach citirten Abhandlung beschrieben und ebendasselbst Taf. II, Fig. 10—12 abgebildet hat. Die Beobachtung, dass die Kathodenstrahlen

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 215. 1869.

hierbei nicht immer (wie sonst) beim Auftreffen auf eine feste Wand begrenzt zu werden scheinen, sondern sich rückwärts bis zur gegenüberstehenden Wand des Gefäßes winden¹⁾, steht im Einklange mit den geometrischen Eigenschaften der berechneten Curve; denn die kürzesten Linien auf einem Rotationskegel nähern sich von jeder Stelle aus, wo sie die Kegelkanten (hier die magnetischen Curven) unter spitzem Winkel schneiden, dem Scheitel des Kegels in immer enger werdenden Windungen und entfernen sich dann wieder vom Pole, indem die Spiralen sich wieder erweitern.

Bei diesen Versuchen wird der Kegel selbst sichtbar, beschrieben jedenfalls von solchen Kathodenstrahlen, welche die Kathode nicht genau senkrecht zu ihrer Endfläche verlassen, sowie von secundären Kathodenstrahlen²⁾, welche von der durch den Magnet abgeleiteten Stelle der Glaswand ausgehen und gleichfalls magnetisch beeinflusst werden.

6. Die Theorie der Gasentladungen, welche Hr. E. Wiedemann gegeben hat, führt die positive Entladung auf longitudinale Wellen, die Kathodenstrahlen auf transversale Aetherschwingungen zurück, und dementsprechend hat Hr. Hertz³⁾ die Beugung der Kathodenstrahlen durch den Magnet als Analogon zur magnetischen Drehung der Polarisationssebene des Lichtes hingestellt. Bei letzterer wird aber eine Bewegung, welche zweifellos in einer zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles senkrechten Ebene stattfindet, so beeinflusst, dass eine für sie charakteristische Ebene um die Fortpflanzungsrichtung als Axe gedreht wird, während bei den Kathodenstrahlen die Fortpflanzungsrichtung selbst durch den Magnet eine Ablenkung erfährt. Ferner ist nach Verdet's Untersuchungen der Winkel, um welchen die Polarisationssebene gedreht wird, proportional der magnetischen Kraft und proportional dem Cosinus des Winkels zwischen der Richtung des Lichtstrahles und der axialen Richtung der magnetischen Wirkung; dagegen ist die Ablenkung der

1) Hittorf, l. c. p. 217 oben.

2) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 4. A. § 724. 1885.

3) Hertz, Wied. Ann. 19. p. 782. 1883.

Kathodenstrahlen (der Contingenzwinkel) nach dem Vorstehenden proportional der magnetischen Kraft und proportional dem Sinus des von der Richtung der Kathodenstrahlen und derjenigen der magnetischen Kraft gebildeten Winkels.

Geht also durch eine Stelle *A* eines magnetischen Feldes eine Richtungslinie *AB*, und bezeichnet *AC* die Richtung der durch *A* gehenden magnetischen Kraftlinie, so kann man die magnetische Kraft in der durch *ABC* gelegten Ebene in zwei Componenten nach *AB* und nach einer auf *AB* senkrechten Richtung zerlegen und kann die erstere Componente als die Ursache für die Drehung der Polarisationsebene der in der Richtung *AB* sich fortpflanzenden polarisirten Lichtstrahlen, die letztere als die Ursache für die Ablenkung der in der Richtung *AB* verlaufenden Kathodenstrahlen betrachten. Die erstere Componente steht senkrecht auf der Ebene, in welcher die Molecüle des Lichtäthers schwingen, und ändert innerhalb dieser Ebene die Schwingungsrichtung jener; die andere Componente steht senkrecht auf der Ebene, in welcher sie eine Aenderung der Richtung der Kathodenstrahlen herbeiführt.

Eine Analogie der Auffassung beider Erscheinungen würde sich demnach nur auf die Annahme gründen lassen, dass bei den Kathodenstrahlen eine longitudinale Bewegung erfolge, entsprechend derjenigen transversalen, auf welche die Verbreitung des Lichtes zurückgeführt wird.

Zittau, August 1886.

V. *Die Vertheilung der electrischen Ladung in den Leitern; von A. Foeppel.*

§ 1. Die Anwendung der Laplace-Poisson'schen Gleichung auf einen Punkt im Inneren eines Leiters führt bekanntlich zu dem Schlusse, dass sich die ganze freie Ladung an der Oberfläche ansammeln müsse. Bis zu einem gewissen Grade erscheint dies auch bestätigt durch die

zahlreichen Versuche, welche man in verschiedenen Modificationen über die Ladung von Hohlkörpern angestellt hat.

Andererseits erheben sich aber gewichtige Bedenken gegen diesen fundamentalen Lehrsatz der heutigen Electrostatik. In der That steht er in der ihm gewöhnlich gegebenen Form in directem Widerspruche mit der allgemein angenommenen Anschauung, dass den electricischen Phänomenen ein räumlich ausgedehntes Agens zu Grunde liege. Auf dem Boden dieser Anschauung kann man wohl zugeben, dass sich die electricische Ladung auf eine sehr dünne Schicht an der Oberfläche zusammen zu drängen vermöge; man muss es aber für undenkbar erklären, dass die Dicke dieser Schicht wirklich zu Null würde.

Zur Erklärung der Erscheinungen der electricischen Endosmose und der Diaphragmenströme war man gleichfalls genöthigt, der electricischen Schicht eine endliche Dicke zuzuschreiben. Hr. v. Helmholtz¹⁾, dem man die ausführliche Theorie dieser Erscheinungen verdankt, fasst hierbei nur die durch den Contact zweier electromotorisch differenter Körper hervorgebrachten Ladungen ins Auge und erblickt in der verschiedenen Anziehung der Körpersubstanzen auf die electricischen Fluida die für die Bildung der Doppelschicht massgebende Ursache.

Die Bildung der electricischen Schicht auf isolirten geladenen Leitern kann zwar durch eine ähnliche Annahme erklärt werden, gegen welche sich aber erhebliche Bedenken geltend machen lassen. Es erscheint daher nicht unberechtigt, zu versuchen, ob sich nicht auf anderem Wege in ungezwungener Weise erklären lässt, wie die electricische Schicht zu Stande kommt.

Auf den nachfolgenden Seiten werde ich den Nachweis führen, dass die durchaus plausible Annahme, das electricische Fluidum (oder die Fluida, wenn man der dualistischen Hypothese folgt) sei elastisch, in befriedigendster Weise die gesuchte Erklärung liefert. — Im Folgenden nehme ich also an, dass sich im Inneren der Leiter das electricische Fluidum zwar nach jeder Richtung frei verschieben kann, dass aber

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 351. 1879.

dasselbe ausser den nach dem Coulomb'schen Gesetze auftretenden Fernkräften auch noch elastischen Kräften unterworfen ist, welche nur von der Raumdichte der Ladung an der betreffenden Stelle, resp. deren Differentialquotienten abhängen. Diese Annahme unterscheidet sich von der ähnlichen, welche von Maxwell herrührt, dadurch, dass dieser eine Elasticität des Fluidums nur im Inneren der dielectrischen Medien supponirte.

Nach der Durchsicht dieser Abhandlung wird man meiner Annahme, wie ich glaube, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit nicht absprechen. Der hier versuchten Erklärung vermag aber (wenn man sie als zulässig anerkennt) der Umstand einen grossen Werth zu verleihen, dass durch sie neue Beziehungen für die bis dahin unbekannt gebliebenen fundamentalen Constanten des electrischen Fluidums, vor allem für die Masse desselben gewonnen werden.

§ 2. Im Folgenden werde ich nur von einem Fluidum reden. Will man zwei annehmen, so sehe man dieses als das positive an und denke sich überall die Betrachtung durch Berücksichtigung des negativen Fluidums ergänzt; es wird sich dadurch an keiner Stelle eine erhebliche Aenderung ergeben. Gemessen seien alle Grössen im electrostatischen C.-G.-S.-Systeme.

Im unelectrischen Zustande enthält jeder Cubikcentimeter des Leiters eine gewisse Menge an positivem Fluidum (sowohl nach der unitarischen, als nach der dualistischen Theorie). Diese räumliche Dichte im unelectrischen Zustande sei mit ϵ_0 bezeichnet. Ist er positiv electrisch, so ist die Dichte ϵ grösser als ϵ_0 . Es sei:

$$(1) \quad \epsilon = \epsilon_0 + \Delta\epsilon,$$

wobei dann $\Delta\epsilon$ die Dichte der „freien“ Electricität ist. Bei negativer Electricisirung ist $\Delta\epsilon$ negativ.

Nach der oben erwähnten Hypothese bedingt die Erhöhung der Dichte von ϵ_0 auf ϵ elastische Druckkräfte, welche man in Anbetracht der leichten Beweglichkeit des Fluidums in den Leitern nur als Functionen der Coordinaten und als unabhängig von der Richtung ansehen muss, für

welche der spezifische Flächendruck bestimmt werden soll. Bezeichnet man diesen letzteren mit p , so ist:

$$(2) \quad p = c \cdot \Delta \varepsilon,$$

wobei c eine Constante ist, welche dieselben Dimensionen wie ein Potential hat, nämlich $L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}$, und deren numerischer Werth als sehr gross anzusehen ist im Vergleiche zu 1 Daniell.

Wir betrachten nun einen Leiter, dessen Abmessungen sehr gross sind im Vergleiche zur Dicke der electricischen Schicht, sodass ein kleines Stück an der Oberfläche als zu einer ebenen Platte gehörig angesehen werden kann, und ziehen an irgend einer Stelle eine Normale zur Oberfläche in das Innere des Körpers. Auf ihr wählen wir einen Punkt, von dem aus die Abstände r gerechnet werden sollen. Für die Oberfläche sei $r = R$. Bezeichnet ferner φ das Potential, so gilt für das Gleichgewicht der in einem Volumenelemente enthaltenen Menge an positivem Fluidum die Bedingung:

$$(3) \quad \frac{dp}{dr} + \varepsilon \frac{d\varphi}{dr} = 0.$$

Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (2):

$$\varphi = -c \int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = C - c \log \varepsilon,$$

oder da im Inneren $\varphi = \varphi_i$ und $\varepsilon = \varepsilon_0$ ist:

$$(4) \quad \varphi - \varphi_i = -c \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}.$$

Für die praktisch wichtigen Fälle einer Kugel, einer Röhre oder einer Platte von grosser Ausdehnung lässt sich die Laplace-Poisson'sche Gleichung schreiben:

$$(5) \quad \frac{d^2 \varphi}{dr^2} = -4\pi \Delta \varepsilon.$$

Ersetzt man hierin $\Delta \varepsilon$ durch den aus Gl. (4) sich ergebenden Werth, so erhält man:

$$(6) \quad \frac{d^2 \varphi}{dr^2} = -4\pi \varepsilon_0 \left(e^{\frac{\varphi_i - \varphi}{c}} - 1 \right).$$

Von dieser gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung erhält man zunächst das erste Integral:

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\sqrt{8\pi\epsilon_0(\varphi + ce^{(\varphi_i - \varphi)/c} + C)},$$

worin sich die Constante C durch die Bedingung bestimmt, dass im Inneren $d\varphi/dr = 0$ wird. Führt man ferner durch die Substitution:

$$\frac{\varphi_i - \varphi}{c} = z$$

die neue Variable z ein und integrirt abermals, so erhält man schliesslich:

$$(7) \quad r = C_1 + \sqrt{\frac{c}{8\pi\epsilon_0}} \int \frac{dz}{\sqrt{e^z - z - 1}},$$

worin C_1 eine neue Constante ist. Da z eine absolute Zahl bedeutet, welche von Null nur wenig verschieden sein kann (da es nach Gl. (4) gleich $\log \epsilon/\epsilon_0$ ist), so lässt sich die Exponentialgrösse unter dem Wurzelzeichen in eine sehr schnell convergirende Reihe entwickeln, von der man nur wenige Glieder beizubehalten braucht, um durch Ausführung der Quadratur das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (7) mit grosser Annäherung zu erhalten. Bezeichnet man dieses Glied mit Z und den Werth, den es an der Oberfläche annimmt, mit Z_a , so wird:

$$(8) \quad R - r = Z_a - Z,$$

wobei für Z bei Beschränkung der Gliederzahl in der gedachten Reihenentwicklung auf 3 zu setzen ist:

$$Z = \sqrt{\frac{c}{4\pi\epsilon_0}} \log z,$$

oder, wenn man fünf Glieder beibehält, der etwas genauere, aber nur wenig verschiedene Resultate liefernde Ausdruck:

$$Z = \sqrt{\frac{c}{4\pi\epsilon_0}} \log \left(\frac{2\sqrt{12}}{z} \sqrt{z^2 + 4z + 12} - \frac{24}{z} - 4 \right).$$

Mit Hülfe von Gl. (8) lässt sich nun in sehr einfacher Weise das Potential φ als Function von r darstellen.

§ 3. Das wichtigste Resultat, welches sich aus den Betrachtungen des vorigen Paragraphen ziehen lässt, ist die Aufstellung einer Formel für die Dicke der electricischen Schicht. Freilich kann von einer solchen Dicke nicht in dem Sinne gesprochen werden, als wenn die Schicht nach dem Inneren zu scharf begrenzt wäre; vielmehr zeigen die vorstehend ent-

wickelten Formeln deutlich, dass das Potential und daher die Dichte der freien Electricität auch in einem grösseren Abstände von der Oberfläche sich noch ändern, resp. dass die letztere auch dort noch nicht genau gleich Null zu setzen ist. Andererseits ergibt sich aber auch, dass diese Aenderung in der Nähe der Oberfläche eine ungemein schnelle ist, sodass in merklicher Entfernung von der Oberfläche nur noch eine äusserst geringe, experimentell nicht mehr nachweisbare Menge freier Electricität auftritt.

Wir können daher als Dicke δ der Schicht den Werth definiren:

$$(9) \quad \delta = \sqrt{\frac{c}{4\pi\epsilon_0}} \log \frac{z_a}{z},$$

in welchem z so klein zu setzen ist, dass es nicht mehr nachgewiesen werden kann. Wenn nun auch in dieser Definition hinsichtlich der Wahl des für z_a/z zu setzenden Werthes der Willkür ein gewisser Spielraum gelassen ist, so überblickt man doch leicht, dass dies auf den Werth, welchen man für δ erhält, nur wenig Einfluss hat. In der That müsste man für z_a/z schon eine Million setzen, um den doppelten Werth für die Dicke jener Schicht zu erhalten, welche die Formel für $z_a/z = 1000$ ergibt.

In gleicher Weise gilt dies, wenn man als Dicke der Schicht jenen Werth definirt, für welchen das Verhältniss der freien Electricitäten $\Delta\epsilon_a/\Delta\epsilon$ einen bestimmten grossen Werth annimmt. Führt man nämlich aus Gl. (4) den Werth von z in Gl. (9) ein, so wird bei Reihenentwicklung und Vernachlässigung höherer Potenzen:

$$(10) \quad \delta = \sqrt{\frac{c}{4\pi\epsilon_0}} \cdot \log \frac{\Delta\epsilon_a}{\Delta\epsilon}.$$

Hiernach ist das durch die Erfahrung constatirte Anhäufen der freien Electricität auf einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche der Leiter durch die hier entwickelte Theorie vollständig erklärt, insofern man annehmen darf, dass der in den Gleichungen (9) und (10) vorkommende constante Factor einen sehr geringen Werth hat. Die letztere Bemerkung liefert eine erste wichtige Consequenz der hier vorgetragenen Theorie.

§ 4. Eine weitere Beziehung zwischen den fundamentalen Constanten des electrischen Fluidums erhält man durch die Betrachtung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer electrischen Störung in einem Leiter. In einem Drahte, welcher sich längs der X -Axe erstreckt, schreite eine longitudinale electrische Welle fort. Es gilt dann die aus der Elasticitätstheorie wohlbekannte Gleichung:

$$(11) \quad \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0,$$

worin ξ die Verrückung eines Theilchens längs der X -Axe und μ die Masse des in 1 ccm enthaltenen Fluidums, t aber die Zeit bedeutet. Hieraus erhält man leicht:

$$(12) \quad \frac{c}{\gamma} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2},$$

worin nun γ die Masse der electrostatischen Einheit der Electricität ist. Die Gl. (12) führt bekanntlich zu dem Schlusse, dass:

$$(13) \quad c = w^2 \cdot \gamma,$$

worin w die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Störung bedeutet.

Da w experimentell bestimmt ist, gestattet die Gl. (13), eine der beiden Grössen c und γ aus der anderen zu ermitteln. Insbesondere ist es von Wichtigkeit, zu beachten, dass sich für c sehr wohl eine untere Grenze, und daher auch eine solche für γ angeben lässt, während die negativen Resultate der bisherigen Bemühungen, die Masse der Electricität zu bestimmen, nur eine obere Grenze erkennen liessen. Es ist gewiss von Wichtigkeit, wenn es gelingt, die Constante γ , deren Feststellung für die Theorie der Electricität von so eminenter Bedeutung wäre, zwischen zwei Grenzen einzuschliessen.

Auf die Vorführung numerischer Werthe will ich mich jetzt nicht einlassen und bemerke nur, dass die Gl. (13) mit den bisher hinsichtlich des geringen Werthes von γ gewonnenen Erfahrungen durchaus vereinbar ist.

Hierauf und auf einige weitere Consequenzen der vorstehenden Theorie, welche sich insbesondere auf den stationären Strom beziehen, hoffe ich später zurückkommen zu können.

VI. *Bemerkung zu dem Aufsätze des Hrn. Lorberg¹⁾
über einen Gegenstand der Electrodynamik;
von Ludwig Boltzmann in Graz.*

Hr. Lorberg hat zunächst die erste von Hrn. Aulinger²⁾ gefundene Formel beträchtlich verallgemeinert. Die Wichtigkeit dieser Formel scheint mir darin zu bestehen, dass sie ein Experimentum crucis für die Weber'sche Theorie der Electrodynamik angibt, welches mit durchaus geschlossenen Strömen und ruhenden electrostatischen Ladungen ausgeführt werden kann. Die zu erwartende Wirkung ist freilich, wenn auch vielleicht nicht gänzlich ausserhalb der Grenze des Beobachtbaren gelegen, doch jedenfalls so klein, dass die grossartigsten experimentellen Hilfsmittel zu ihrem Nachweise erforderlich wären, und gegenwärtig keine Aussicht vorhanden ist, dass ein solcher Versuch unternommen werden wird. Doch scheint es mir immerhin nicht ganz ohne Interesse, wenn in solchen Dingen die Theorie dem Experimente hier und da voraneilt.

Hr. Lorberg unterzieht ferner auch die Betrachtungen einer Kritik, welche von mir stammen, und welche die Anregung zu den Untersuchungen des Hrn. Aulinger gegeben haben und von diesem auch seiner Abhandlung vorgeangeschickt werden. Hr. Lorberg erinnert zunächst, dass diesen Betrachtungen noch eine Annahme zu Grunde liegt, welche weder Hr. Aulinger, noch Hr. Hertz³⁾ explicit erwähnt haben. Diese Annahme besteht darin, dass die electricen Kräfte, welche die Inductionsströme erzeugen, nicht bloß im Stande sind, electromotorisch, sondern auch ebenso gut ponderomotorisch zu wirken. Diese ponderomotorische Wirkung ist so klein, dass sie bisher allerdings nicht experimentell beobachtet wurde; allein es schien mir und offenbar auch Hrn. Hertz ganz selbstverständlich, dass ein in sich geschlossenes Solenoid, wenn darin die Stromstärke ansteigt oder abnimmt, nicht nur in einem geschlosse-

1) Lorberg, Wied. Ann. **27**. p. 666. 1886.

2) Aulinger, Wied. Ann. **27**. p. 119. 1886.

3) Hertz, Wied. Ann. **23**. p. 84. 1884.

nen Leitungsdraht, welcher seine Mittellinie umfasst, einen Inductionsstrom erzeugt, sondern auch auf eine in der Nähe befindliche, electrostatisch geladene kleine Kugel ponderomotorisch wirkt, d. h. sie gerade so um seine Mittellinie herumzudrehen strebt, wie das Faraday'sche Pendel um einen electricen Strom kreist, überhaupt, dass alle electricen Kräfte, welche Inductionsströme erzeugen, auch eben so gut auf electrostatisch geladene Körper ponderomotorisch zu wirken im Stande sind. Es soll dies als die Annahme X bezeichnet werden. Ich will hier die grössere oder geringere aprioristische Wahrscheinlichkeit dieser Annahme nicht weiter discutiren; jedenfalls würde ihre experimentelle Bestätigung wieder Veranlassung zu einem interessanten und schwierigen Versuche geben. Es müsste da eine leichte kreisförmige, ebene Metallscheibe um eine darauf senkrechte Axe leicht drehbar zwischen zwei entgegengesetzten ebenen Magnetpolen, wovon einer durchbohrt, aufgehängt und ihre Drehung um diese Axe beobachtet werden, wenn die statisch electriche Ladung der Scheibe, sowie der Magnetismus der Pole fortwährend commutirt würden.

Eine Bemerkung will ich mir noch erlauben. Denken wir uns im Inneren eines unendlichen oder ellipsoidförmigen Solenoids, kurz in einem homogenen magnetischen Felde einen in sich geschlossenen Drahtkreis, dessen Ebene senkrecht auf den Kraftlinien steht; bei jeder Aenderung des Feldes wird dann in dem Drahtkreise ein electricer Strom inducirt. So weit ist das Feld in allen Punkten vollkommen gleich beschaffen. Es gibt kein Merkmal, welches irgend einen Punkt des Feldes vor einem anderen zu unterscheiden erlauben würde. Unter der Annahme X wird aber bei jeder Veränderung der Intensität des Feldes auf eine kleine, im Felde befindliche, electrostatisch geladene Kugel eine ponderomotorische Kraft ausgeübt werden. Die Richtung dieser Kraft K liegt jedenfalls in der durch das Centrum Z der Kugel senkrecht zu den Kraftlinien gelegten Ebene. Um aber diese Richtung genauer zu bestimmen, muss ein Punkt O in dieser Ebene gegeben sein, welchen wir den Mittelpunkt des homogenen Feldes (oder, genauer gesprochen, der Feldänderung) nennen

wollen. Die Richtung der Kraft K steht dann immer senkrecht auf der geraden Verbindungslinie dieses Punktes O mit dem Punkt Z . Bezüglich dieser experimentell allerdings noch nicht nachgewiesenen Kraft K verhalten sich also durchaus nicht alle Punkte des homogenen Feldes gleich. Im Punkte O wird auf einen electrostatisch geladenen Körper durch Aenderung der Feldintensität keine ponderomotorische Kraft ausgeübt. In jedem anderen Punkte ist eine solche wirksam, welche der Entfernung des Körpers vom Punkte O proportional ist.¹⁾

Machen wir nun die Annahme X , so ist klar, dass das Potential der electricischen Kräfte der Induction eine genau ebenso reelle physikalische Bedeutung hat, wie das der electromagnetischen und electrodynamischen Kräfte; denn die ersteren können in genau ebenso reeller Weise auf eine dünne geladene Franklin'sche Tafel wirken, wie die letzteren auf eine transversal magnetische Scheibe. Sie existieren auch im Inneren eines Nichtleiters, welcher durch sie dielectrisch polarisirt wird, ebenso gut, wie im Inneren eines Leiters, auf welchem letzteren sie auch eine Influenzladung erzeugen können. Nach dem Principe der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung endlich übt auch ein electrostatisch geladener Körper eine ponderomotorische Rückwirkung auf ein Solenoid mit veränderlicher Stromintensität aus. Die Annahme X ist also jedenfalls zum Beweise der von Hrn. Hertz erschlossenen Wechselwirkung der erlöschender Ringmagnete nothwendig.

Ich glaube aber, dass Hr. Lorberg durchaus Unrecht hat, wenn er behauptet, dass ausser ihr hierzu nur mehr das Princip der Erhaltung der lebendigen Kraft erforderlich sei. Die Gleichungen (3) der Lorberg'schen

1) Ist p die Kraft in Dynen, welche auf die im Punkte Z befindliche Electricitätsmenge 1 (electrostatisch gemessen) senkrecht auf $OZ=r$ wirkt, so ist $2\pi r p$ die ebenfalls electrostatisch gemessene electromotorische Kraft in einem Kreise vom Radius r , dessen Ebene auf den Kraftlinien senkrecht steht; $2\pi r p v$ ist diese electromotorische Kraft in magnetischem Maasse. Da diese andererseits gleich $\pi r^2 dM : dt$ ist, so folgt $p = (r/2v) \cdot (dM/dt)$. Hierbei ist M die Stärke des Magnetfeldes in magnetischem Maasse, $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm : sec.

Abhandlungen können nämlich aus den Gleichungen (2) keineswegs mittelst des Principes der Erhaltung der lebendigen Kraft ganz allein abgeleitet werden. Ich will hier nicht weiter ausführen, dass bei Ableitung der ersteren Gleichungen aus den letzteren ausser diesem Principe auch noch das Ohm'sche, das Joule'sche Gesetz, das Gesetz, dass die Arbeit einer galvanischen Batterie pro Zeiteinheit dem Producte der electromotorischen Kraft und der Stromintensität gleich ist, oder ähnliche Gesetze herangezogen werden müssen, welche alle nicht in gleicher Weise von magnetischen Strömen gelten, und dass es schon aus diesem Grunde zur vollkommenen Klarlegung aller zum Beweise nothwendigen Voraussetzungen sehr erwünscht wäre, die Gleichungen (6) wirklich explicit und ausführlich aus den Gleichungen (5) abzuleiten, anstatt einfach auf die Analogie mit der Ableitung der Gleichungen (3) aus den Gleichungen (2) hinzuweisen. Der Kernpunkt scheint mir vielmehr darin zu liegen, dass die Gleichungen (3) überhaupt erst dann mit Hülfe des Principes der lebendigen Kräfte aus den Gleichungen (2) gewonnen werden können, wenn aus diesen letzteren die electrodynamischen Kräfte zwischen zwei electricen Strömen erschlossen worden sind. Hr. Lorberg erkennt dies selbst im folgenden Passus auf p. 66 an: „Aus der Intensität der Resultirenden der Kräfte auf ein magnetisches Molecül nach dem Ampère'schen Principe folgt dann weiter, dass auch die Componenten und Drehungsmomente der gesammten ponderomotorischen Kraft auf einen electricen Strom ein Potential besitzen.“ Diesem Schlusse aus der Wirkung eines electricen Stromes auf einen Magnet oder umgekehrt auf die Wechselwirkung zweier electricer Ströme, ohne welchen (ich betone es nochmals) die Gleichungen (3) aus den Gleichungen (2) nicht gewonnen werden können, entspricht bei Ableitung der Gleichungen (6) aus den Gleichungen (5) der Schluss von der Wirkung eines geschlossenen Solenoides von veränderlicher Stromintensität auf einen electrostatisch geladenen Körper oder umgekehrt auf die Wirkung zweier geschlossener Solenoide mit veränderlicher Stromintensität auf einander. Gerade dieser letztere Schluss scheint mir aber aus dem Principe

der lebendigen Kräfte in keiner Weise zu folgen und überhaupt nicht möglich zu sein ohne das von mir aufgestellte Princip, dass in einem Raume alle electricischen und magnetischen Kräfte gegeben sind, sobald in jedem Punkte die auf eine ruhende unveränderliche electricische Masse und auf einen ruhenden unveränderlichen Magnetpol wirkenden Kräfte gegeben sind oder unter Annahme der Ampère'schen Theorie des Magnetismus, dass die electricischen Kräfte nur von den Coordinaten der electricischen Massen und deren ersten Differentialquotienten nach der Zeit abhängen. Aus den Gleichungen (5) folgt unter der Annahme X unzweifelhaft, dass ein Solenoid von veränderlicher Stromstärke auf eine electricische Doppelschicht (geladene Franklin'sche Tafel) ponderomotorische Kräfte ausübt, daher auch umgekehrt, dass die Doppelschicht auf das veränderliche Solenoid ponderomotorisch wirkt; daraus kann aber noch nicht geschlossen werden, dass auch ein zweites veränderliches Solenoid auf das erste ponderomotorisch wirkt; denn daraus, dass das zweite veränderliche Solenoid dieselben electrostatischen, magnetischen und inducirenden Wirkungen wie die Doppelschicht ausübt, mögen diese ein Potential haben oder nicht, folgt ohne das von mir aufgestellte Princip noch nicht, dass es auch auf veränderliche electricische Ströme (z. B. auf das erste Solenoid) dieselbe Wirkung ausübt. Nimmt man das Weber'sche Gesetz als richtig an, so würde in der That im ganzen Raume mit Ausnahme des Inneren der Doppelschicht diese dieselben electrostatischen und inducirenden Kräfte ausüben, wie ein Solenoid mit variabler Stromstärke, aber auf ein zweites derartiges Solenoid würde die Doppelschicht ponderomotorisch wirken, das erste Solenoid dagegen nicht. Der beste Beweis für die Unentbehrlichkeit des von mir ausgesprochenen Principes besteht in diesem ebenfalls von Hrn. Aulinger¹⁾ bereits ausführlich erbrachten Nachweise, dass aus dem Weber'schen Gesetze sich nicht die mindeste Wirkung zwischen zwei geschlossenen, von Strömen mit veränderlicher Intensität durchflossenen Solenoiden ergibt. Da es sich hier nur um

1) Aulinger, l. c. p. 131.

logische Untersuchungen handelt, so kann die Frage, ob die Electricitäten wirklich Fluida sind, welche das Weber'sche Gesetz befolgen, ganz aus dem Spiele bleiben. Folgendes ist unbestrittene Thatsache. Unter der Annahme des Weber'schen Gesetzes folgen mit Nothwendigkeit die Lorberg'schen Gleichungen von (1) bis (5); unter Annahme des Weber'schen Gesetzes folgt aber auch mit Nothwendigkeit, dass ein geschlossenes Solenoid von veränderlicher Stromintensität auf einen statisch geladenen electricischen Körper, daher auch auf eine electricische Doppelschicht, etwa eine geladene Franklin'sche Tafel, ponderomotorische Kräfte ausüben muss, also dasjenige, was wir die Annahme *X* nannten, die reale Existenz des Potentials der electricischen Kräfte der Induction. Trotz alledem folgt aber aus dem Weber'schen Gesetze keine Wechselwirkung zweier geschlossener Solenoide von veränderlicher Stromintensität. Diese letztere Consequenz kann also aus allen vorhergenannten Sätzen nur mittelst eines Principes abgeleitet werden, welches das Weber'sche Gesetz ausschliesst, also keinesfalls allein mittelst des Principes der Erhaltung der lebendigen Kräfte. Denn das Weber'sche Gesetz steht mit dem Principe der lebendigen Kraft, insoweit es hier in Frage kommt, in vollem Einklange, da nach dem Weber'schen Gesetze immer die erzeugte lebendige Kraft genau gleich der aufgewendeten Arbeit ist. Man sieht leicht, dass die ungereimten Consequenzen, welche, wie Hr. v. Helmholtz zeigte, sich aus dem Weber'schen Gesetze ergeben, mit der Frage, welche uns beschäftigt, absolut nichts zu schaffen haben; denn diese beziehen sich blos darauf, dass nach dem Weber'schen Gesetze in gewissen Fällen, ohne dass irgend welche Entfernungen unendlich klein werden, eine unendliche Arbeit geleistet werden kann. Zu diesen Fällen gehören aber die hier behandelten durchaus nicht.

VII. *Ueber die Torsion eines rechteckigen Prismas aus homogener krystallinischer Substanz; von W. Voigt.*

(Aus den Göttinger Nachr. von 1886 Nr. 9 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bei einer früheren Behandlung des in der Ueberschrift ausgesprochenen Problems¹⁾ war ich zu dem Resultate gekommen, dass das Gesetz der Drillung eines rechteckigen Prismas stets die Form habe:

$$(1) \quad \tau = \frac{TNL}{\frac{4}{3}Qn - n^4 f\left(\frac{m}{n}\right)},$$

worin τ , der Drehungswinkel, bestimmt ist durch das wirkende Moment um die Längsaxe N , die Länge L , den Querschnitt Q , die halbe kleinere Querdimension n des Prismas, sowie eine im allgemeinen nicht bestimmbare Function des Verhältnisses der beiden Querdimensionen $f(m/n)$, welche bei einigermaßen grossen Werthen m/n als constant betrachtet und durch Combination von Beobachtungen eliminirt werden kann. T ist der Drillingscoefficient, der sich durch die Elasticitätsconstanten des Mediums bestimmt.

Das genannte Resultat ist indess nur eine Annäherung, welche voraussetzt, dass man n^2 gegen m^2 vernachlässigen kann. Durch eine genauere Analyse bin ich gegenwärtig dazu gelangt, die im allgemeinen noch anzubringende Correction angeben zu können, d. h. die strenge Gestalt jener Formel abzuleiten. Ich theile die bezügliche Entwicklung im Folgenden mit.

Die Elasticitätsconstanten sind definirt als die constanten Coefficienten c_{hk} in den elastischen Druckcomponenten, wenn man dieselben auf ein bestimmtes Hauptkoordinatensystem XYZ bezieht, also durch die Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y \\ -Y_y = c_{21}x_x + c_{22}y_y + c_{23}z_z + c_{24}y_z + c_{25}z_x + c_{26}x_y \\ -Z_z = c_{31}x_x + c_{32}y_y + c_{33}z_z + c_{34}y_z + c_{35}z_x + c_{36}x_y \end{cases}$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 16. p. 415. 1882.

$$(2) \begin{cases} -Y_z = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y \\ -Z_x = c_{51}x_x + c_{52}y_y + c_{53}z_z + c_{54}y_z + c_{55}z_x + c_{56}x_y \\ -X_y = c_{61}x_x + c_{62}y_y + c_{63}z_z + c_{64}y_z + c_{65}z_x + c_{66}x_y. \end{cases}$$

Die Determinante dieser Coëfficienten nennen wir S , den Coëfficienten des h . Elementes der k . Reihe in derselben S_{hk} .

Ausser diesem Hauptaxensystem führen wir noch ein anderes X' , Y' , Z' ein, welches mit der Z' -Axe in die Längs-, mit der X' -Axe in die grössere, mit der Y' -Axe in die kleinere Querdimension des Prismas fällt. Für dasselbe gelten ähnliche Formeln wie (2).

Dilatationen eines beliebigen cylindrischen Körpers, die parallel seiner Axe constant sind, werden in allgemeinsten Art durch die Annahme erhalten¹⁾:

$$(3) \begin{cases} x'_x = \frac{\partial U}{\partial x}, & y'_y = \frac{\partial V}{\partial y}, & z'_z = g_1x' + g_2y' + g_3, \\ y'_z = g_2\frac{l}{2} + hx' + \frac{\partial W}{\partial y}, & z'_x = g_1\frac{l}{2} - hy' + \frac{\partial W}{\partial x}, \\ x'_y = \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x}, \end{cases}$$

falls U , V , W beliebige Functionen von x' und y' sind. Dabei ist vorausgesetzt, dass beide Enden der Cylinderaxe nach der Deformation in die Z' -Axe fallen; h ist die Grösse der Drillung der Längeneinheit der Z -Axe.

Wirken ausschliesslich auf die Grundflächen des Cylinders drillende Kräfte, deren Moment um die Z -Axe = N ist, so ist wegen der gemachten Annahme für alle Querschnitte q in gleicher Weise:

$$(4) \begin{cases} \int X'_z dq = 0, & \int Y'_z dq = 0, & \int Z'_z dq = 0, \\ N + \int (Y'_z x' - X'_z y') dq = 0, & \int Z'_z x' dq = 0, & \int Z'_z y' dq = 0. \end{cases}$$

Für die Cylinderfläche muss sein:

$$(5) \begin{cases} 0 = \overline{X'_z} \cos(n, x') + \overline{X'_y} \cos(n, y'), \\ 0 = \overline{Y'_z} \cos(n, x') + \overline{Y'_y} \cos(n, y'), \\ 0 = \overline{Z'_z} \cos(n, x') + \overline{Z'_y} \cos(n, y'), \end{cases}$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 16. p. 285 u. f. 1882.

im ganzen Inneren:

$$(6) \quad 0 = \frac{\partial X_x'}{\partial x} + \frac{\partial X_y'}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial Y_x'}{\partial x} + \frac{\partial Y_y'}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial Z_x'}{\partial x} + \frac{\partial Z_y'}{\partial y}.$$

Diesen letzteren Gleichungen genügt man durch die Annahme:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x' = -\frac{\partial^2 \Omega_1}{\partial y'^2}, \quad X_y' = Y_x' = +\frac{\partial^2 \Omega_1}{\partial x' \partial y'}, \quad Y_y' = -\frac{\partial^2 \Omega_1}{\partial x'^2}, \\ Z_x' = -\frac{\partial \Omega}{\partial y'}, \quad Z_y' = +\frac{\partial \Omega}{\partial x'}. \end{array} \right.$$

Dadurch werden die Randbedingungen, falls ds das Element der Randcurve bezeichnet:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial y'} \right) = 0, \quad \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial x'} \right) = 0, \quad \frac{d \Omega}{ds} = 0, \\ \text{d. h. also: } \frac{\partial \Omega_1}{\partial y'} = k', \quad \frac{\partial \Omega_1}{\partial x'} = k'', \quad \Omega = k. \end{array} \right.$$

Von den Bedingungen (4) ist:

$$\int X_x' dq = \int Y_y' dq = 0$$

durch die letzte Gleichung (5) und (6) identisch erfüllt, es bleiben also nur:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int Z_x' dq = 0, \quad \int Z_x' x' dq = 0, \quad \int Z_x' y' dq = 0 \quad \text{und} \\ N + \int (Y_x' x' - X_x' y') dq = 0. \end{array} \right.$$

Diese letzte Gleichung lässt sich ersetzen durch:

$$(10) \quad N = 2 \int \Omega dq,$$

da identisch:

$$\int x' Y_x' dq = - \int y' X_x' dq = - \int \Omega dq.$$

Aus den Werthen der Druckkräfte in dem neuen Coordinatensystem X', Y', Z' :

$$(11) \quad -X_x' = c_{11}' x_x' + c_{12}' y_y' + c_{13}' z_z' + c_{14}' y_z' + c_{15}' z_x' + c_{16}' x_y',$$

in denen die c_{ik}' Functionen der Elasticitätsconstanten c_{ik} sind, die sich durch die Lage des Coordinatensystems X', Y', Z' bestimmen, erhält man durch Auflösung nach x_x', y_y', \dots :

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} -x_x' S' = X_x' S_{11}' + Y_y' S_{12}' + Z_x' S_{13}' \\ \quad \quad \quad + Y_x' S_{14}' + Z_x' S_{15}' + X_y' S_{16}', \\ \quad \quad \quad \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

worin sich die Determinanten S' und S_{hk}' ebenso durch die c_{hk}' ausdrücken, wie oben S und S_{hk} durch die c_{hk} .

Da nun identisch ist:

$$\frac{\partial^2 x_x'}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 y_y'}{\partial x'^2} - \frac{\partial^2 x_y'}{\partial x' \partial y'} = 0, \quad \frac{\partial y_z'}{\partial x'} - \frac{\partial x_z'}{\partial y'} = 2h,$$

so gelten zwei Gleichungen zwischen den $X_x' \dots$, die sich durch Ω , Ω_1 und Z_z' geben lassen wie folgt:

$$(13) \left\{ \begin{aligned} 0 &= -S_{11}' \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial y'^4} - (2S_{12}' + S_{66}') \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x'^2 \partial y'^2} - S_{22}' \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x'^4} + 2S_{16}' \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x' \partial y'^2} \\ &+ 2S_{26}' \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x'^3 \partial y'} + S_{24}' \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x'^3} - S_{15}' \frac{\partial^3 \Omega}{\partial y'^3} + (S_{14}' + S_{56}') \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x' \partial y'^2} \\ &- (S_{25}' + S_{46}') \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x'^2 \partial y'} + S_{13}' \frac{\partial^2 Z_z'}{\partial y'^2} + S_{23}' \frac{\partial^2 Z_z'}{\partial x'^2} - S_{36}' \frac{\partial^2 Z_z'}{\partial x' \partial y'}, \\ 2h S' &= S_{24}' \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x'^3} - S_{15}' \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial y'^3} + (S_{14}' + S_{56}') \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x' \partial y'^2} \\ &- (S_{25}' + S_{46}') \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x'^2 \partial y'} - S_{44}' \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x'^2} - S_{35}' \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y'^2} + 2S_{45}' \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x' \partial y'} \\ &+ S_{35}' \frac{\partial Z_z'}{\partial y'} - S_{34}' \frac{\partial Z_z'}{\partial x'}. \end{aligned} \right.$$

Hinzu fügen wir die noch nicht benutzte dritte Gl. (12), welche unter Rücksicht auf den Werth von Z_z' nach (3) gibt:

$$(13') \quad -S'(g_1 x' + g_2 y' + g_3) = -S_{13}' \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial y'^2} - S_{23}' \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x'^2} + S_{36}' \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x' \partial y'} \\ + S_{34}' \frac{\partial \Omega}{\partial x'} - S_{35}' \frac{\partial \Omega}{\partial y'} + S_{33}' Z_z'.$$

Damit sind drei Hauptgleichungen für Ω , Ω_1 und Z_z' erhalten, welche zusammen mit den Bedingungen (8), (9) und (10) diese Grössen bestimmen.

Integrirt man die letzte Gleichung direct und nach Multiplication mit x' und y' über den Querschnitt q und setzt:

$$(14) \quad \int x'^2 dq = q x_y'^2, \quad \int y'^2 dq = q x_x'^2,$$

so erhält man in Rücksicht auf (8) und (9) und unter Voraussetzung eines in Bezug auf die X' - und Y' -Axe symmetrischen aber sonst beliebigen Querschnittes:

$$(15) \quad g_1 = \frac{S_{34}' N}{2S' q x_y'^2} = \frac{\Theta' N}{2q x_y'^2}, \quad g_2 = -\frac{S_{35}' N}{2S' q x_x'^2} = -\frac{\Theta' N}{2q x_x'^2}, \quad g_3 = 0.$$

g_1 und g_2 , und daher θ' und θ'' , misst die Grösse der Biegung der Cylinderaxe in der $X'Z'$ - und $Y'Z'$ -Ebene, g_3 ihre Verlängerung parallel der Z' -Axe.

Die Elimination von Z'_z aus den zwei ersten Gleichungen (13) mittelst der dritten gibt zwei Formeln für Ω und Ω_1 allein. Sie lauten:

$$(16) \left\{ \begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x'^3} (S'_{24} S'_{33} - S'_{23} S'_{34}) + \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x' \partial y'^2} (-S'_{33} (S'_{25} + S'_{46}) + S'_{23} S'_{35} - S'_{34} S'_{36}) \\ &+ \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x' \partial y'^2} (S'_{33} (S'_{14} + S'_{56}) - S'_{35} S'_{36} - S'_{13} S'_{34}) + \frac{\partial^3 \Omega}{\partial y'^3} (-S'_{15} S'_{33} + S'_{13} S'_{35}) \\ &+ \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x'^4} (-S'_{22} S'_{33} + S'_{23}^2) + \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x'^2 \partial y'} \cdot 2 (S'_{26} S'_{33} - S'_{23} S'_{36}) \\ &- \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x'^2 \partial y'^2} (2 (S'_{12} S'_{33} - S'_{13} S'_{23}) + S'_{33} S'_{66} - S'_{36}^2) \\ &+ \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial x' \partial y'^3} \cdot 2 (S'_{16} S'_{33} - S'_{13} S'_{36}) + \frac{\partial^4 \Omega_1}{\partial y'^4} (-S'_{11} S'_{33} + S'_{13}^2), \\ S' (2h S'_{33} - g_1 S'_{34} + g_2 S'_{35}) &= \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x'^3} (-S'_{44} S'_{33} + S'_{34}^2) \\ &+ \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x' \partial y'} \cdot 2 (S'_{33} S'_{45} - S'_{34} S'_{35}) + \frac{\partial^3 \Omega}{\partial y'^2} (-S'_{55} S'_{33} + S'_{35}^2) \\ &+ \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x'^3} (S'_{33} S'_{24} - S'_{23} S'_{34}) + \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x'^2 \partial y'} (-S'_{33} (S'_{25} + S'_{46}) + S'_{34} S'_{36} + S'_{23} S'_{35}) \\ &+ \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial x' \partial y'^2} (S'_{33} (S'_{14} + S'_{56}) - S'_{13} S'_{34} - S'_{35} S'_{36}) + \frac{\partial^3 \Omega_1}{\partial y'^3} (-S'_{15} S'_{33} + S'_{13} S'_{35}). \end{aligned} \right.$$

Sei nun ein Prisma von rechteckigem Querschnitt betrachtet, parallel der X' - und Y' -Axe von den Dimensionen $2m$ und $2n$, so muss:

für $x' = \pm m$ und beliebiges y' , sowie
für $y' = \pm n$ und beliebiges x' :

$$(17) \quad \frac{\partial \Omega_1}{\partial x'} = 0, \quad \frac{\partial \Omega_1}{\partial y'} = 0, \quad \bar{\Omega} = 0 \quad \text{sein.}$$

Setzt man:

$$(18) \quad \Omega = n^2 \cdot \frac{S' (2h S'_{33} - g_1 S'_{34} + g_2 S'_{35})}{S'_{33} S'_{55} - S'_{35}^2} \left[\omega - \frac{1}{2} \left(\frac{y'^2}{n^2} - 1 \right) \right],$$

so werden beide Hauptgleichungen in ω und Ω_1 homogen. Die Randbedingungen für Ω_1 bleiben dieselben; für ω aber gilt:

$$(19) \begin{cases} \text{für } x' = \pm m \text{ und beliebiges } y' & \omega = \frac{1}{2} \left(\frac{y'^2}{n^2} - 1 \right), \\ \text{für } y' = \pm n \text{ und beliebiges } x' & \omega = 0. \end{cases}$$

Setzt man diesen Werth (18) für Ω in Gl. (10) ein, so erhält man unter Rücksicht auf die Werthe von g_1 und g_2 :

$$(S_{33}' S_{55}' - S_{35}'^2) N = n^2 \left[4h S' S_{33}' - \left(\frac{S_{34}'^2}{x_y^2} + \frac{S_{35}'^2}{x_x^2} \right) \frac{N}{q} \right] \left(\frac{q}{3} + \int \omega dq \right).$$

$$\text{also: } h = \frac{N \left[S_{33}' S_{55}' - S_{35}'^2 + \frac{n^2}{q} \left(\frac{S_{34}'^2}{x_y^2} + \frac{S_{35}'^2}{x_x^2} \right) \left(\frac{q}{3} + \int \omega dq \right) \right]}{4n^2 S' S_{33}' \left(\frac{q}{3} + \int \omega dq \right)}$$

oder da $x_x^2 = n^2/3$, $x_y^2 = m^2/3$ und $hL = \tau$, d. h. der Drillungswinkel des ganzen Prismas von der Länge L ist:

$$(20) \quad \tau = \frac{3NL \left[S_{33}' S_{55}' + \frac{n^2}{m^2} S_{34}'^2 + \left(\frac{S_{34}'^2}{m^2} + \frac{S_{35}'^2}{n^2} \right) \frac{3n^2}{q} \int \omega dq \right]}{4n^2 S' S_{33}' (q + 3 \int \omega dq)}.$$

Die ω bestimmenden Gleichungen zeigen, dass, wenn man $\xi' = x'/n$ und $\eta' = y'/n$ statt x' und y' als Variable einführt, ωn und m gar nicht mehr enthalten kann. Es lässt sich also:

$$(21) \quad \int \omega dq = n^2 \int_{-\frac{m}{n}}^{+\frac{m}{n}+1} \int_{-1}^1 \omega(\xi', \eta') d\xi' d\eta' = \frac{4n^2}{3} f$$

setzen, worin f eine Function allein des Verhältnisses m/n sein kann.

Betrachtet man $2n = D$ als die kleinere, $2m = B$ als die grössere Querdimension des Prismas, so erhält man schliesslich:

$$(22) \quad \tau = \frac{3NL \left[\frac{S_{55}'}{S'} + \frac{D^2}{B^2} \frac{S_{34}'^2}{S' S_{33}'} + \left(\frac{S_{34}'^2}{B^2} + \frac{S_{35}'^2}{D^2} \right) \frac{D^3 f}{B S' S_{33}'} \right]}{D^3 B \left(1 + \frac{D}{B} f \right)}.$$

Hierin ist nun zwar f eine unbekannte Function des Verhältnisses B/D , aber da dieselbe in den vollständig durchführbaren Fällen die Eigenschaft hat, für einigermassen grosse Werthe des Verhältnisses B/D constant zu werden,

so wird man voraussetzen dürfen, dass sie diese Eigenschaft stets besitzt. Die Beobachtung gestattet, dies zu prüfen. Findet sich dann f bei gleichorientirten Prismen für verschiedene Verhältnisse B/D gleich, so kann man es durch Combination von Beobachtungen eliminiren.

Die Grösse der Drillung wird wegen des vorausgesetzten Grössenverhältnisses von D und B in erster Linie von dem Drillungscoefficienten:

$$(23) \quad T = S_{55}' / S'$$

abhängen, in zweiter Linie von den schon oben (15) eingeführten Grössen:

$$(24) \quad \Theta' = S_{35}' / S', \quad \Theta'' = S_{34}' / S',$$

welche die Grösse der bei der Drillung eintretenden Biegungen bestimmen, ausserdem von:

$$(25) \quad E = S_{33}' / S',$$

welches mit dem sonst von mir eingeführten Dehnungscoefficienten identisch ist. In diesen Grössen schreibt sich:

$$(26) \quad \tau = \frac{3NLT \left[1 + \frac{\Theta''^2}{ET} \left(\frac{D^2}{B^2} + \frac{D^2 f}{B^3} \right) + \frac{\Theta'^2}{ET} \frac{Df}{B} \right]}{D^3 B \left(1 + \frac{D}{B} f \right)}$$

Wie die Grössen S'_{hk} sich in unseren auf das Hauptaxensystem bezogenen S_{hk} ausdrücken, habe ich an einer anderen Stelle gezeigt.¹⁾

Ich stelle daher hier nur die Werthe der obigen T, Θ, E zusammen. Es ist, falls man kurz $S_{hk} / S = s_{hk}$ setzt, und $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha, \beta, \gamma$ die Richtungscosinus der X', Y', Z' -gegen die X, Y, Z -Axe sind:

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{S_{55}'}{S'} = T &= 4(s_{11} \alpha^2 \alpha_1^2 + s_{22} \beta^2 \beta_1^2 + s_{33} \gamma^2 \gamma_1^2) \\ &+ 2[(s_{44} + 4s_{23}) \beta \beta_1 \gamma \gamma_1 + (s_{55} + 4s_{13}) \gamma \gamma_1 \alpha \alpha_1 + (s_{66} + 4s_{12}) \alpha \alpha_1 \beta_1 \beta_1] \\ &+ 2(\beta \gamma_1 + \gamma \beta_1) [(2s_{14} + s_{66}) \alpha \alpha_1 + 2s_{24} \beta \beta_1 + 2s_{34} \gamma \gamma_1] \\ &+ 2(\gamma \alpha_1 + \alpha \gamma_1) [2s_{15} \alpha \alpha_1 + (2s_{25} + s_{64}) \beta_1 \beta_1 + 2s_{35} \gamma \gamma_1] \\ &+ 2(\alpha \beta_1 + \beta \alpha_1) [2s_{16} \alpha \alpha_1 + 2s_{26} \beta \beta_1 + (2s_{36} + s_{45}) \gamma \gamma_1] \\ &+ s_{41} (\beta^2 \gamma_1^2 + \gamma^2 \beta_1^2) + s_{55} (\gamma^2 \alpha_1^2 + \alpha^2 \gamma_1^2) + s_{66} (\alpha^2 \beta_1^2 + \beta^2 \alpha_1^2) \\ &+ 2[s_{56} (\alpha^2 \beta_1 \gamma_1 + \alpha_1^2 \beta \gamma) + s_{64} (\beta^2 \alpha_1 \gamma_1 + \beta_1^2 \alpha \gamma) \\ &\quad + s_{45} (\gamma^2 \alpha_1 \beta_1 + \gamma_1^2 \alpha \beta)]. \end{aligned} \right.$$

2) W. Voigt, Wied. Ann. 16. p. 399 u. f. 1882.

$$(28) \left\{ \begin{aligned} \frac{S_{35}'}{S'} &= \Theta' = 2(s_{11}\alpha^3\alpha_1 + s_{22}\beta^3\beta_1 + s_{33}\gamma^3\gamma_1) \\ &+ (s_{44} + 2s_{23})\beta\gamma(\beta\gamma_1 + \gamma\beta_1) + (s_{55} + 2s_{31})\gamma\alpha(\gamma\alpha_1 + \alpha\gamma_1) \\ &+ (s_{66} + 2s_{12})\alpha\beta(\alpha\beta_1 + \beta\alpha_1) \\ &+ (\beta\gamma_1 + \gamma\beta_1)[(s_{14} + s_{56})\alpha^2 + s_{24}\beta^2 + s_{34}\gamma^2] \\ &+ (\gamma\alpha_1 + \alpha\gamma_1)[(s_{15} + s_{64})\alpha^2 + s_{25}\beta^2 + s_{35}\gamma^2] \\ &+ (\alpha\beta_1 + \beta\alpha_1)[(s_{16} + s_{45})\alpha^2 + s_{26}\beta^2 + s_{36}\gamma^2] \\ &+ 2\beta\gamma[(s_{14} + s_{56})\alpha\alpha_1 + s_{24}\beta\beta_1 + s_{34}\gamma\gamma_1] \\ &+ 2\gamma\alpha[(s_{15} + s_{64})\alpha\alpha_1 + s_{25}\beta\beta_1 + s_{35}\gamma\gamma_1] \\ &+ 2\alpha\beta[(s_{16} + s_{45})\alpha\alpha_1 + s_{26}\beta\beta_1 + s_{36}\gamma\gamma_1]. \end{aligned} \right.$$

Hieraus:

$\frac{S_{34}'}{S'} = \Theta''$ durch Vertauschung von $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, mit $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$:

$$(29) \left\{ \begin{aligned} \frac{S_{33}'}{S'} &= E = s_{11}\alpha^4 + s_{22}\beta^4 + s_{33}\gamma^4 \\ &+ (s_{44} + 2s_{23})\beta^2\gamma^2 + (s_{55} + 2s_{31})\gamma^2\alpha^2 + (s_{66} + 2s_{12})\alpha^2\beta^2 \\ &+ 2\alpha^2[(s_{14} + s_{65})\beta\gamma + s_{15}\gamma\alpha + s_{16}\alpha\beta] \\ &+ 2\beta^2[s_{24}\beta\gamma + (s_{25} + s_{46})\gamma\alpha + s_{26}\alpha\beta] \\ &+ 2\gamma^2[s_{34}\beta\gamma + s_{35}\gamma\alpha + (s_{36} + s_{54})\alpha\beta]. \end{aligned} \right.$$

Die Schlussformel (26) geht in (1) über, wenn man $(D/B)^2$ gegen (1) vernachlässigt, denn dann lässt sich schreiben:

$$r = \frac{TNL}{\frac{1}{3}D^3B\left(1 + \frac{D}{B}F\right)},$$

worin $F = f(1 - \Theta'^2/ET)$ eine Function von B/D allein ist. Die früher gegebene ist eine Annäherung, die um so bedeutender ist, als die Coëfficienten Θ''^2/ET und Θ'^2/ET meist sehr klein zu sein scheinen.

Die Formel (26) geht streng in (1) über, wenn Θ' und Θ'' verschwinden. Dies findet allgemein stets dann statt, wenn die Längsaxe Z' des Prismas in eine geradzählige krystallographische Symmetrieaxe fällt, z. B. normal zu einer krystallographischen Symmetrieebene steht.

Dieser Fall hat noch die besondere Wichtigkeit, dass für ihn die bisher als unbekannt benutzte Function f sich bestimmen lässt. Wir gehen, um dies zu zeigen, zu den Formeln (16) und (17) zurück.

Bei der angenommenen Orientirung — und dies gilt

allgemein für jedes Krystallsystem, welches eine Symmetrieebene besitzt — ist:

$$(30) \quad S_{14}' = S_{24}' = S_{34}' = S_{15}' = S_{25}' = S_{35}' = S_{46}' = S_{56}' = 0.$$

Man kann daher in (16) $\Omega_1 = 0$ setzen und erhält in Rücksicht auf (18) für ω die Hauptgleichung:

$$(31) \quad 0 = S_{44}' \frac{\partial^2 \omega}{\partial x'^2} - 2S_{45}' \frac{\partial^2 \omega}{\partial x' \partial y'} + S_{55}' \frac{\partial^2 \omega}{\partial y'^2},$$

dazu die Nebenbedingungen:

$$\begin{aligned} \text{für } x' = \pm m \quad \omega &= \frac{1}{2} \frac{y'^2 - n^2}{n^2} \\ \text{für } y' = \pm n \quad \omega &= 0. \end{aligned}$$

Eine strenge Lösung dieser Gleichungen ist zwar möglich — das Problem ist identisch mit dem, auf einem Parallelogramm das logarithmische Potential bei gegebenen Randwerthen zu bestimmen, — führt aber auf keine praktisch brauchbaren Resultate. Eine angenäherte Lösung erhält man für eine langgestreckte Gestalt des Querschnittrechtecks, indem man beachtet, dass in den Kanten gedrillter rechteckiger Prismen die Spannungen gleich Null und überhaupt an den am weitesten von der Drehaxe entfernten Theilen der Begrenzung am kleinsten sind. Man kann daher für unseren Zweck der Bestimmung von ω in einem bereits kleinen Gliede an Stelle der kurzen Seiten des Rechtecks beliebige schwach gekrümmte Curvenstücke setzen, d. h. braucht die Bedingung für $x' = \pm m$ nur angenähert zu erfüllen. Dann kann man für ω eine particuläre Lösung benutzen.

Setzt man kurz $S_{44}' = a$, $S_{45}' = b$, $S_{55}' = c$, so ist:

$$(32) \quad \omega = \left(A e^{\frac{c x' + b y'}{\sqrt{c a - b^2}}} + B e^{-\frac{c x' + b y'}{\sqrt{c a - b^2}}} \right) \cos \alpha y',$$

eine Lösung, welche für $\alpha = (2h - 1)\pi/2n$ der Hauptgleichung und der zweiten Randbedingung genügt.

Eine andere ist:

$$\omega = \left(A' e^{\frac{c x' + b y'}{\sqrt{c a - b^2}}} + B' e^{-\frac{c x' + b y'}{\sqrt{c a - b^2}}} \right) \sin \alpha' y'$$

für $\alpha' = h\pi/n$.

Wir wollen die beiden für den speciellen Werth $h = 1$ combiniren und, indem wir abkürzend schreiben:

$$\frac{\pi}{2n} = \alpha, \quad \sqrt{ac - h^2} = \beta, \quad \sqrt{ac - b^2} = \gamma,$$

setzen:

$$(33) \quad \omega = (Ae^{\gamma x' + \beta y'} + Be^{-(\gamma x' + \beta y')}) \cos \alpha y' \\ + (Ce^{2(\gamma x' + \beta y')} + De^{-2(\gamma x' + \beta y')}) \frac{1}{2} \sin 2\alpha y'.$$

Setzt man diesen Werth für ω gleich $(y'^2 - n^2)/2n^2$, so erhält man die Gleichung derjenigen Curven, welche neben den Geraden $y = \pm n$ einen Querschnitt begrenzen, für welchen diese Function ω das Problem der Torsion streng löst, und den wir nun nach Möglichkeit dem Rechteck $2m \cdot 2n$ ähnlich gestalten wollen.

Die Function ω wird bei hinreichend gestreckter Form des Querschnitts, d. h. gegen n grosses m , an den Grenzcurven sich jedesmal merklich auf nur die zwei Glieder reduciren, welche dort positive Exponenten besitzen, z. B. für die positive Seite auf:

$$A \cos \alpha y' e^{\gamma x' + \beta y'} + \frac{1}{2} C \sin 2\alpha y' e^{2(\gamma x' + \beta y')} = \frac{y'^2 - n^2}{2n^2}.$$

Hieraus folgt:

$$e^{\gamma x' + \beta y'} = \pm \sqrt{\frac{A^2}{C^2 \sin^2 \alpha y'} + \frac{y'^2 - n^2}{n^2 C \cos \alpha y' \sin \alpha y'}} - \frac{A}{C \sin \alpha y'},$$

oder unter Entwicklung der Wurzelgrösse, indem wir C als klein gegen A ansehen:

$$e^{\gamma x' + \beta y'} = \frac{A}{C \sin \alpha y'} \left(C \frac{(y'^2 - n^2) \sin \alpha y'}{2n^2 A^2 \cos \alpha y'} - \frac{1}{2} \frac{C^2 (y'^2 - n^2)^2 \sin^2 \alpha y'}{n^4 A^4 \cos^2 \alpha y'} \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{C^3 (y'^2 - n^2)^3 \sin^3 \alpha y'}{n^6 A^6 \cos^3 \alpha y'}} \pm \right).$$

Wir wollen uns auf die drei hingeschriebenen Glieder beschränken und die Reihe kurz schreiben:

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} e^{\gamma x' + \beta y'} = \frac{y'^2 - n^2}{2n^2 A \cos \alpha y'} (1 - \frac{1}{2} F + \frac{1}{2} F^2), \text{ worin} \\ F = \frac{C (y'^2 - n^2) \operatorname{tg} \alpha y'}{2n^2 A^2}. \end{array} \right.$$

Dann folgt:

$$(34_a) \quad \gamma x' + \beta y' = l \left(\frac{y'^2 - n^2}{2n^2 A \cos \alpha y'} \right) - \frac{1}{2} F + \frac{3}{8} F^2.$$

Für $y' = 0$ ergibt sich:

$$\gamma x'_0 = l \left(\frac{-1}{2A} \right)$$

für $y' = \pm n$, da $\lim_{y'=\pm n} \left(\frac{y'^2 - n^2}{n^2 \cos \alpha y'} \right) = -\frac{4}{\pi}$, also $\lim_{y'=\pm n} F = \mp \frac{2C}{\pi A^2}$

$$\gamma x'_{\pm n} = l \left(\frac{-2}{\pi A} \right) \pm \frac{C}{\pi A^2} + \frac{3}{2\pi^2} \frac{C^2}{A^4} \mp \beta n.$$

Wir wollen C/A^2 so bestimmen, dass nach Möglichkeit $x'_{+y} = x'_{-y}$ ist, also der betrachtete Querschnitt den Charakter des Rechtecks zeigt¹⁾; hierzu ist erforderlich, dass die ungeraden Glieder der Formel (34_a) etwa für $y' = 0,72n$ sich hinwegheben; und dadurch bestimmt sich: $0,895 \cdot \beta n = C/\pi A^2$. Dies ergibt:

$$(34_b) \quad F = 0,895 \frac{\pi \beta (y'^2 - n^2)}{2n} \operatorname{tg} \alpha y'.$$

Dann wird auch:

$$\gamma (x'_n - x'_0) = l \left(\frac{4}{\pi} \right) \mp \beta n \cdot 0,104 + \beta^2 n^2 \cdot 1,201$$

oder nach dem Werthe von γ :

$$x'_n - x'_0 = \frac{2n}{c} \frac{\sqrt{ac - b^2}}{c} \left[\frac{1}{\pi} l \left(\frac{4}{\pi} \right) \mp \frac{\beta n}{\pi} \cdot 0,104 + \frac{\beta^2 n^2}{\pi} \cdot 1,201 \right].$$

Dies giebt die Abweichung der Endpunkte $y' = \pm n$ der Curve aus der Verticalen durch den Mittelpunkt $y' = 0$; sie ist proportional mit $2n$. Der erste Factor $(1/\pi)l(4/\pi)$ ist dabei = 0,077; hat $\beta n/\pi = b/2\sqrt{ac - b^2}$ also keinen bedeutenden Werth, oder ist es gar gleich Null (wie u. a. bei isotropen Medien) so ist die Abweichung stets sehr klein, denn $\sqrt{ac - b^2}/c$ entfernt sich nicht weit von Eins.

Die obigen Betrachtungen sind nun ebenso für die negative Seite des Querschnitts anzustellen und ergeben dort dieselben Gleichungen (34), nur tritt $-(\gamma x' + \beta y')$ an Stelle von $+(\gamma x' + \beta y')$.

1) Es dürfte dies am besten erreicht sein, wenn die in (34_a) durch die ungeraden Glieder $-\frac{1}{2}F - \beta y'$ gegebene Curve zwischen $y' = 0$ und $y' = \pm n$ mit der Coordinatenaxe gleichviel positive und negative Fläche umschliesst. Wann dies geschieht, lässt sich nur durch Probiren ermitteln; die oben angegebene Bedingung ist nicht genau und braucht es nicht zu sein, da es sich nur um ein Correctionsglied handelt.

Der erhaltene Werth für ω ist nun behufs Bestimmung der Gleichung (1) einzusetzen in (21):

$$f = \frac{3}{4n^2} \int \omega dy.$$

Wir benutzen die abgekürzte Bezeichnung von (33) und haben:

$$f = \frac{3}{4n^2} \left[\int_{-n}^{+n} \cos \alpha y' dy' \int_x^{x_+} \left(A e^{(\gamma x' + \beta y')} + \frac{C}{2} e^{2(\gamma x' + \beta y')} \sin \alpha y' \right) dx' \right. \\ \left. + \int_{-n}^{+n} \cos \alpha y' dy' \int_x^{x_-} \left(B e^{-(\gamma x' + \beta y')} + \frac{D}{2} e^{-2(\gamma x' + \beta y')} \sin \alpha y' \right) dx' \right].$$

Hierin bedeuten x'_+ und x'_- die x' -Coordinationen der Punkte der Begrenzungscurve, welche auf der positiven und negativen Seite demselben Werthe y' entsprechen. Nach ausgeführter Integration in Bezug auf x' ist zu bedenken, dass die Exponentialgrößen mit den negativen Exponenten neben denen mit positiven zu vernachlässigen sind, nach (34) u. f. aber $e^{\gamma x'_+ + \beta y}$ und $e^{-(\gamma x'_+ + \beta y)}$ den gleichen Werth hat.

Wir haben daher nur zu berechnen:

$$f = \frac{3}{2n^2 \gamma} \int_{-n}^{+n} \left(A e^{\gamma x'_+ + \beta y'} + \frac{C}{4} e^{2(\gamma x'_+ + \beta y')} \sin \alpha y' \right) \cos \alpha y' dy'.$$

Hier hinein ist der Werth von $e^{\gamma x'_+ + \beta y'}$ aus (68) zu setzen. Man erhält:

$$f = \frac{3}{2n^2 \gamma} \int_{-n}^{+n} \frac{y'^2 - n^2}{2n^2} \left(1 - \frac{1}{4} F + \frac{1}{4} F^2 + \frac{5}{16} F^3 + \dots \right) dy'.$$

Darin verschwinden die Glieder mit ungeraden Potenzen von F , es bleibt also bei Beschränkung auf die frühere Genauigkeit nur das erste und dritte; das erstere ist $= -\frac{2}{3}n$, das letztere findet sich unter Rücksicht auf (34) durch mechanische Quadratur $= -(\pi^2 \beta^2 n^3 / 16) \cdot 0,279$, sodass also schliesslich resultirt:

$$= -\frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{ac - b^2}}{c} \left(1 + 0,510 \cdot \frac{b^2}{ac - b^2} \right). \text{1)}$$

1) Der Zahlenfactor ist nur angenähert bestimmt; vielleicht ist der strenge Werth 0,5.

Das erste vernachlässigte Glied ist mit $b^4/(ac - b^2)^2$ proportional. Setzt man für a, b, c nun die Werthe ein, so kommt:

$$(35) \quad f = -\frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{S_{44} S_{55} - S_{45}^2}{S_{55}}} \left(1 + 0,510 \frac{S_{45}^2}{S_{44} S_{55} - S_{45}^2} \right).$$

Diese Formel gilt ganz allgemein und setzt nur voraus, dass die Drillungsaxe normal zu einer krystallographischen Symmetrieebene steht. In dem speciellen Falle, dass $S_{45} = 0$ ist, erhält man:

$$f = -\frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{S_{44}}{S_{55}}};$$

die strenge Analyse ergibt hier nach Saint-Venant für Rechtecke nur die Abweichung, dass an Stelle von $2/\pi = 0,637$ bei starkgestreckten Querschnitten der Zahlenfactor 0,630 auftritt. Der Unterschied beträgt nur 1% und ist, da f in der Hauptformel (1) in D/B multiplicirt auftritt, gänzlich ohne Belang. Wie gross die Genauigkeit im allgemeinsten Falle ist, lässt sich natürlich nicht mit Schärfe beurtheilen, doch darf man sie ebensogross ansehen, so lange die allgemeinere Grenzcurve (34) nicht stärker von der Geraden abweicht, als die speciellere, für welche $b = 0$ ist.

Die in der Schlussformel (35) auftretende Partialdeterminante S_{45} bestimmt sich allgemein folgendermassen:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{45} &= 4(s_{11} \alpha_1 \alpha_2 \alpha^2 + s_{22} \beta_1 \beta_2 \beta^2 + s_{33} \gamma_1 \gamma_2 \gamma^2) \\ &+ s_{41}(\beta \gamma_1 + \gamma \beta_1)(\beta \gamma_2 + \gamma \beta_2) + s_{55}(\gamma \alpha_1 + \alpha \gamma_1)(\gamma \alpha_2 + \alpha \gamma_2) \\ &+ s_{66}(\alpha \beta_1 + \beta \alpha_1)(\alpha \beta_2 + \beta \alpha_2) \\ &+ (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)(4s_{23} \beta \gamma + s_{56} \alpha^2) \\ &+ (\gamma_1 \alpha_2 + \gamma_2 \alpha_1)(4s_{31} \gamma \alpha + s_{64} \beta^2) \\ &+ (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)(4s_{12} \alpha \beta + s_{45} \gamma^2) \\ &+ (\beta \gamma_1 + \gamma \beta_1)(\alpha \alpha_2(2s_{14} + s_{56}) + \beta \beta_2(2s_{24} + \gamma \gamma_2) 2s_{34}) \\ &+ (\gamma \alpha_1 + \alpha \gamma_1)(\alpha \alpha_2(2s_{15} + \beta \beta_2(2s_{25} + s_{64}) + \gamma \gamma_2) 2s_{35}) \\ &+ (\alpha \beta_1 + \beta \alpha_1)(\alpha \alpha_2(2s_{16} + \beta \beta_2(2s_{26} + \gamma \gamma_2) + (2s_{36} + s_{45})) \\ &+ (\beta \gamma_2 + \gamma \beta_2)(\alpha \alpha_1(2s_{14} + s_{56}) + \beta \beta_1(2s_{24} + \gamma \gamma_1) 2s_{34}) \\ &+ (\gamma \alpha_2 + \alpha \gamma_2)(\alpha \alpha_1(2s_{15} + \beta \beta_1(2s_{25} + s_{64}) + \gamma \gamma_1) 2s_{35}) \\ &+ (\alpha \beta_2 + \beta \alpha_2)(\alpha \alpha_1(2s_{16} + \beta \beta_1(2s_{26} + \gamma \gamma_1) (2s_{36} + s_{45})) \\ &+ 2(s_{58} \alpha_1 \alpha_2 \gamma \beta + s_{64} \beta_1 \beta_2 \alpha \gamma + s_{45} \gamma_1 \gamma_2 \beta \alpha). \end{aligned} \right.$$

Hierin tritt aber bei obigem Problem die Vereinfachung auf, dass, weil die Längsaxe des Prismas normal zu einer Symmetrieebene steht, eine Reihe von Partialdeterminanten verschwinden. Fällt diese Symmetrieebene z. B. in die *YZ*-Ebene, so ist $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta = \gamma = 0$, und gelten die Formeln (30).

Demgemäss wird hier sehr einfach:

$$(36_a) \quad S'_{45} = s_{55} \gamma_1 \gamma_2 + s_{56} (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) + s_{66} \beta_1 \beta_2.$$

VIII. Ueber die Biegungselasticität von reinem Zink, Kupfer, Zinn und ihren Legirungen; von Johannes Kiewiet.

Einleitung.

Die wichtigsten Arbeiten, welche über die Elasticität der einfachen Metalle vorliegen, sind folgende: A. Masson¹⁾ bestimmte die Elasticitätscoëfficienten aus der Verlängerung von Drähten bei verschiedener Belastung; es entging ihm der Einfluss der Temperatur. G. Wertheim²⁾ zeichnet sich dadurch aus, dass er den Elasticitätscoëfficienten nach drei Methoden bestimmte, aus der Verlängerung von Drähten und aus der Schallgeschwindigkeit bei transversalen und longitudinalen Schwingungen. Er benutzte ferner nahezu reines Material, untersuchte zuerst die Legirungen und beobachtete bei verschiedenen, allerdings weit auseinander liegenden Temperaturen. Er unterwarf aber das Material vor der Beobachtung verschiedenen mechanischen Processen; die gegossenen Stäbe wurden gehämmert, gezogen und angelassen.

Hier sind noch zu nennen die Arbeiten von A. Kupfer³⁾,

1) A. Masson, Pogg. Ann. **56**. p. 157. 1842.

2) G. Wertheim, Pogg. Ann. **57**. p. 382. 1842; Ergb. **2**. p. 1 u. f. 3 Abb. 1848.

3) A. Kupfer, Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg (6) **6**. p. 400. 1856; Pogg. Ann. **86**. p. 311. 1852.

A. Napiersky¹⁾ und von H. Buff²⁾. Die Resultate der erwähnten Arbeiten zeigen im allgemeinen erhebliche Abweichungen, welche sicher von der ungleichen Beschaffenheit des zur Beobachtung verwendeten Materials herrühren. Dasselbe war entweder nicht chemisch rein oder nicht hinreichend homogen, denn Drähte, die meist benutzt wurden, können nicht als homogen angesehen werden, auch wenn sie aus homogenen Stangen gezogen sind. Auch sind die bei höheren Temperaturen angestellten Versuche infolge eines ungenügenden Erwärmungsapparats und zu grosser Temperaturintervalle³⁾ zu ungenau, als dass sich daraus mit einiger Sicherheit ein Gesetz für die Aenderung der Elasticität mit der Temperatur würde aufstellen lassen.

Demnach scheint es nicht unzweckmässig zu sein, die Versuche an einigen Metallen und Legirungen zu wiederholen, und zwar mit den schärfsten Mitteln, nach der Methode der Biegung von Stäbchen, welche jetzt wohl für die beste gehalten wird, ferner an Material, welches sich in einem homogenen und möglichst definirbarem Zustande befindet.

Die Beobachtungsmethode.

Zur Bestimmung der Elasticitätscoefficienten der Biegung von reinem Zink, Kupfer, Zinn und ihrer einfachen Legirungen benutzte ich dünne prismatische, genau geschliffene Stäbchen, welche auf zwei feste Schneiden aufgelegt und nahe der Mitte ihrer Axe belastet wurden.

Die Bestimmung der Dimensionen geschah mit einem grossen Kreissphärometer, welches von Hrn. Prof. Voigt⁴⁾ ausführlich beschrieben ist. Ich will hier nur erwähnen, dass die Genauigkeit des Instrumentes eine derartige ist, dass man ohne Mühe für einzelne Messungen eine Ueber-

1) A. Napiersky, Pogg. Ann. Ergbd. 3. p. 351. 1853.

2) H. Buff, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 394. 1874.

3) Wertheim, der allein bei höheren Temperaturen beobachtete, stellte die Versuche an bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, bei 100°, bei 200°.

4) Voigt, Sitzungsber. d. Königl. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin 42. p. 990 u. f. 1884.

einstimmung bis auf 0,0005 mm erzielen kann, während der Fehler des Instrumentes diesen Werth an keiner Stelle der Trommel und Schraube wesentlich übersteigt. Bei mittlerer Zimmertemperatur entsprechen 992,7 Trommeltheile der fünfhunderttheiligen Trommel einem Millimeter.

In der oben angeführten Abhandlung des Hrn. Prof. Voigt ist auch eine Methode angegeben, wie die unregelmässige Gestalt der Stäbchen in Rechnung gezogen wird; ich habe dieselbe bei meiner Arbeit benutzt. Bezeichnen D die Dicke, B die Breite, E den sogenannten Elasticitätscoefficienten des Prismas, L die benutzte Länge und P die auf der Mitte der Länge angebrachte Belastung, so lautet die Differentialgleichung der Curve der Mittelfaser des Prismas:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{6 \left(\frac{L}{2} - x \right) \cdot P}{E \cdot B \cdot D^3},$$

wobei die x Axe in die Prismenaxe gelegt ist und von der Belastungsstelle aus gerechnet wird. Nimmt man B mit x constant, setzt aber:

$$D = D_0 (1 + d_1 x + d_1 x^2),$$

wo D_0 sich auf die Stelle $x = 0$ bezieht, so erhält man als Biegung, resp. Senkung der Stelle $x = 0$:

$$\eta = \frac{P \cdot L^3}{4 E \cdot B \cdot (D)^3},$$

$$\text{wo } (D) = D_0 \left[1 + \frac{L^2}{40} (d_1 - 2d^2) \right].$$

D wurde an $n + 1$ gleich weit abstehenden Stellen gemessen, d. h. es wurde gemessen:

$$D_0 = D_0,$$

$$D \pm 1 = D_0 \left(1 \pm \frac{d_1 L}{n} + \frac{d_1 L^2}{n^2} \right),$$

$$D \pm 2 = D_0 \left(1 \pm \frac{2d_1 L}{n} + \frac{4d_1 L^2}{n^2} \right),$$

.....

Setzt man:

$$\frac{dL D_0}{n} = A; \quad \frac{d_1 L^2 \cdot D_0}{n^2} = A_1.$$

so wird allgemein:

$$D_{\pm h} = D_0 \pm h \cdot A + h^2 A_1,$$

und das in Rechnung zu ziehende (D):

$$(D) = D_0 + \frac{n^2}{40} \left(A_1 - \frac{2A^2}{D_0} \right).$$

Danach sind die benutzten Werthe für die Dicke berechnet. Ich gebe der Kürze halber nur die Resultate der Beobachtungen und Rechnungen an. Die Dicken habe ich bei den längeren Stäbchen an 36, bei den kürzeren an 28 Stellen gemessen, nämlich in vier Punktreihen parallel der Längsaxe, von denen zwei nahe der Mitte (auf verschiedenen Seiten), zwei nahe den Kanten der Breitseiten lagen.

Die Breiten wurden für dieselben Querschnitte gemessen, also an 18, resp. 14 Stellen. Aus den sämtlichen dafür gefundenen Werthen ist das Mittel genommen, welches der Kürze halber allein mitgetheilt ist.

Die Einrichtung des zur Messung der Biegungen dienenden Apparates ist wesentlich folgende:

Zwei messingene Schneiden, welche die Enden des Stäbchens tragen sollen, können auf einer festen Schiene einander parallel verschoben werden, um Stäbchen verschiedener Länge zu tragen. Die Schiene ist angebracht auf der Grundplatte eines Kastens von dickem Kupferblech, welcher die Schneiden umgibt. Ein in einen Bügel gefasster, abgerundeter stählerner Buckel, an dem eine zur Aufnahme der Belastungsgewichte bestimmte Wagschale vermittelst eines Stahldrahts angreift, wird auf die Mitte des Stäbchens aufgesetzt. Oben am erwähnten Bügel befindet sich eine Oese, durch welche ein sehr feiner, sorgfältig ausgeglühter Metalldraht geht, dessen beide Enden nach oben hin über Rollen führen und über diese herabhängend mit Gewichtchen beschwert sind. An den Axen dieser Rollen sind die Ableitungsspiegel den Axen parallel in der Weise befestigt, dass bei der Biegung des Stäbchens und Senkung des Bügels die Spiegel nach entgegengesetzten Richtungen ausschlagen. Der an den Bügel angeschraubte, in einen Haken endigende Stahldraht trägt ein Gewichtchen, welches so gewählt ist, dass im unbelasteten Zustande der Buckel mit geringer Kraft auf



das Stäbchen gedrückt wird, wodurch man eine grössere Stabilität des Ruhepunktes erreicht.

In der mittleren Entfernung von 4176 mm von den Spiegeln war zwischen Decke und steinernem Fussboden ein Pfahl eingeklemmt, welcher ein Tischchen zur Aufnahme des Beobachtungsfernrohres trug. Die Scala war vertical am Pfahl in einer solchen Höhe befestigt, dass sich die Mitte derselben etwa in der gleichen Horizontalebene mit den Spiegelmittelpunkten und der Fernrohraxe befand. Die Spiegel konnten durch Schrauben mit Hülfe einer laterna magica so gerichtet werden, dass sie beide zugleich bei Bewegung der Rollenaxen Bilder nach dem Fernrohr entsandten.

Eine einfache Vorrichtung (Klingelzug) gestattete, das Stäbchen vom Sitze aus ohne Erschütterung zu belasten und bis auf den Druck des Bügels, der sehr gering war, wieder zu entlasten.

Der Kupferkasten war bis auf die Grundfläche mit dickem Filz belegt, um den Wärmeabfluss bei der Erhitzung möglichst zu verhindern. Die Erwärmung geschah langsam durch zwei unter den Kasten gestellte Wobbe-Brenner. An der Seite ragten zwei Thermometer in den Kasten hinein, das eine oberhalb, das andere unterhalb des Stäbchens in gleichen Abständen von demselben. Da nun die Temperatur im Kasten als lineare Function der Höhe angesehen werden konnte, so gab das Mittel aus den beiden Thermometerständen ziemlich sicher die wirkliche Temperatur des Stäbchens an. Der Stand der Thermometer wurde durch ein besonderes Fernrohr abgelesen.

Ich unterlasse nicht hervorzuheben, dass alle Umstände, welche Fehlerquellen für die Beobachtungen liefern konnten, sorgfältig erwogen und nach Möglichkeit vermieden sind.

Ein besonderes, von Hrn. Prof. Voigt ersonnenes Verfahren¹⁾ gestattete, die Reibung der Rollenaxen in ihren Lagern genau zu bestimmen. Der Reibungswerth ist mit ρ bezeichnet.

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 1 und 189. 1876.

Hier ist noch zu reden von dem Einfluss, welchen die Schneiden, wenn sie nicht fest in ihrer Schiene laufen, auf die Beobachtung ausüben können. Ich habe diese Fehlerquelle bei verschiedenen Belastungen und für die verschiedenen Längen, die benutzt wurden, geprüft und sehr geringe Werthe dafür erhalten, wie die am betreffenden Orte darüber mitgetheilten Zahlen beweisen. Den von den Schneiden herührenden Fehler habe ich als σ bezeichnet.

Berechnung der Beobachtungen.

Die Werthe, welche in den Tabellen für die Biegungen angegeben sind, stellen das Mittel dar aus vier bis zehn Ablesungen; sie sind in Scalentheilen (Millimetern) angegeben. Die Temperatur wurde von einer Ablesung bis zur nächsten jedesmal um etwa 8—15° C. geändert. Aus den für beliebige Temperaturen beobachteten Biegungen habe ich die wahrscheinlichen Werthe derselben für die Vielfachen von 10° berechnet, indem ich annahm, dass innerhalb der überhaupt erreichbaren Genauigkeit in dem Intervall zwischen je zwei auf einander folgenden Ablesungen die Aenderung der Ausschläge als lineare Function der Temperatur angesehen werden könne. Daraus sind dann die Biegungen für gleiche Belastungen und Längen und für die Beziehung $B.(D)^3 = 1$ der Vergleichung halber berechnet und in den mitgetheilten Tafeln enthalten (Biegungen noch in Scalentheilen ausgedrückt). Aus den für die verschiedenen Stäbchen erhaltenen Werthen ist das Mittel genommen, und aus diesen Mitteln sind später die Elasticitätscoefficienten berechnet.

Mit Hülfe eines Mikrometermikroskops, dessen Trommel in 200 Theile getheilt war, von denen 1009 einem Millimeter entsprachen, wurde die Biegung einiger Stäbchen für Zimmertemperatur direct gemessen und so der Werth eines Scalentheils als 0,000 61 mm bestimmt.

Die in Rechnung zu ziehende Länge des Stäbchens war durch ein zwischen die Schneiden gelegtes, genau abgemessenes Messingblech bestimmt. [Das benutzte Kathetometer gestattete, 0,02 mm abzulesen].

Die Stäbchen derjenigen Gattungen, bei welchen die elastische Nachwirkung gering war, habe ich nacheinander mit beiden Breitseiten aufgelegt und in den entsprechenden beiden Lagen für Zimmertemperatur untersucht. Aus den dafür sich ergebenden zwei Werthen ist das Mittel genommen und die halbe Differenz auch bei den Beobachtungen in der einen bevorzugten Lage für höhere Temperaturen berücksichtigt. Der Werth dieser Differenz überstieg selten, für grosse Ausschläge, einen Scalentheil.

Von jeder Gattung wurde eine grössere Anzahl von Stäbchen [2 bis 8] beobachtet und dadurch der Einfluss von Unregelmässigkeiten im Material, wie sie bei den Legirungen leicht auftreten, nach Möglichkeit beseitigt.

Während das Vorstehende sich auf das gesammte benutzte Material bezieht, verdienen Zink und Zinn noch eine besondere Betrachtung wegen der bei diesen Metallen stark auftretenden Erscheinung des

Rückstandes und der elastischen Nachwirkung.

Die einem Körper von beliebigen innerhalb der Elasticitätsgrenze liegenden Druckkräften mitgetheilten Dilatationen zerfallen in zwei Arten: die eine Art verschwindet, sobald die Druckkräfte zu wirken aufhören, und heisst darum die elastische Dilatation. Die zweite Art verschwindet nicht nach der Entfernung der Druckkräfte und heisst darum der Rückstand oder die dauernde Dilatation. In Bezug auf die letztere gelten die Gesetze, dass sie mit wachsender Temperatur zunimmt, und dass alle Druckkräfte, welche in derselben Richtung auf den Körper wirken wie diejenigen, welche die dauernde Dilatation hervorgebracht haben, und geringere Intensität besitzen als jene, keinen neuen Beitrag zur dauernden Dilatation liefern. Daher ist man innerhalb der von den ersteren grösseren Druckkräften geschaffenen Elasticitätsgrenze bei der Beobachtung von dem Rückstande völlig frei. Dieses Gesetz habe ich bei den Zink- und Zinnstäbchen, bei welchen der Rückstand sehr erheblich war, angewendet und dieselben daher mit einem grösseren Gewichte durchgebogen, als nachher aufgelegt werden sollte. Nach den

Untersuchungen von Coulomb¹⁾, Lagerhjelm²⁾, W. Voigt³⁾ wird der Werth des Elasticitätscoëfficienten durch mechanische Veränderungen der Substanz und daher wahrscheinlich auch durch den Rückstand nicht beeinflusst.

Von der elastischen Nachwirkung, welche mit dem Rückstande im engsten Zusammenhange steht, kann man sich aber nicht ganz freimachen. Diese Erscheinung ist dadurch charakterisirt, dass die dauernde Dilatation nach dem Belasten nicht gleich ihren definitiven Werth erreicht, sondern langsam einem gewissen Werthe asymptotisch zustrebt und nach dem Entlasten ebenso abnimmt. Sie ist um so grösser, je grösser das zuletzt aufgelegte Gewicht war, und dies ist ein Nachtheil, den die Methode der Elimination des vom Rückstande herrührenden Fehlers im Gefolge hat, der sich aber nicht vermeiden lässt.

Um eine Vorstellung von der Grösse der elastischen Nachwirkung bei Zink und Zinn zu geben, theile ich einige darüber angestellte Beobachtungen mit:

Z i n k.

[Mittel der Beobachtungen an acht Stäbchen.] $P = 31,5$ g.

Bei 10°	in $30''$	etwa	0,8	Scalentheile
„ 50	„ „	„	6,5	„
„ 80	„ „	„	19	„

Z i n n.

1.	$P = 31,5$ g.	$t = 20^\circ$.	Ausschlag:	74	Scalentheile.
	Belastet:	in 1' im Mittel	3,8	Scalentheile	
	Entlastet:	„ „ „	2,6	„	
		$t = 90^\circ$.	Ausschlag:	85	Scalentheile.
	Belastet:	in $30''$ im Mittel	16,9	Scalentheile	
	Entlastet:	„ „ „	13,5	„	
2.	$P = 61,5$ g.	$t = 18^\circ$.	Ausschlag:	105,3	Scalentheile.
	Belastet:	in 1' im Mittel	11,1	Scalentheile	
		„ 5 „	16,6	„	
	Entlastet:	„ 1 „	3,3	„	
		„ 5 „	7,4	„	

1) Coulomb, *Traité de phys.*

2) Lagerhjelm, *Pogg. Ann.* 13. p. 406. 1828.

3) W. Voigt, *Dissertation* p. 25.

3. $P = 111,5 \text{ g}$. $l = 12,1^0$. Ausschlag: 222,1 Scalentheile.

Belastet: in 1' im Mittel 13 Scalentheile

 " 2 " " 19,4 "

Entlastet: " 1 " " 10,4 "

 " 2 " " 12,2 "

 " 3 " " 13,4 "

 " 4 " " 14,6 "

 " 5 " " 16,2 "

$l = 90^0$. Ausschlag: 327 Scalentheile.

Belastet: in 30" im Mittel 58 Scalentheile

Entlastet: " 30 " " 20,3 "

 " 2' " " 36,4 "

 " 3 " " 40,5 "

Aus diesen Angaben geht hervor, dass bei Zink und Zinn die elastische Nachwirkung bei Anwendung einer grösseren Belastung recht erheblich ist, und dass sie ferner mit wachsender Temperatur ausserordentlich zunimmt. Dadurch wurde die Beobachtung sehr erschwert und eine schnelle Ablesung namentlich bei höherer Temperatur erforderlich. Die elastische Nachwirkung ist auch der Grund dafür, dass der Reibungswerth ρ bei diesen Metallen zum Theil von demjenigen bei den anderen abweicht.

Ich habe vollständige Beobachtungen am Zink bei drei verschiedenen Belastungen angestellt, nämlich bei:

$$P = Sa + 100 \text{ g}, \quad P = Sa + 50 \text{ g}, \quad P = Sa + 30 \text{ g},$$

$$[Sa\text{-Gewicht der Wagschale} = 11,503 \text{ g}]$$

und dabei hinreichende Uebereinstimmung der Resultate erhalten. Es mögen hier der Kürze halber nur die bei $P = Sa + 30 \text{ g}$ angestellten Beobachtungen als die genauesten mitgetheilt werden (dies war in Anbetracht der elastischen Nachwirkung die passendste Belastung). Bei Zinn wählte ich als passende Belastung $P = Sa + 20 \text{ g}$; die Stäbchen der anderen Gattungen, bei welcher die elastische Nachwirkung gering war, sind fast durchweg mit $P = Sa + 100 \text{ g}$ belastet worden.

Es mag noch erwähnt werden, dass Erschütterungen der Stäbchen, welche erfahrungsmässig die elastische Nachwirkung nicht unwesentlich vergrössern, nach Möglichkeit vermieden

sind. Ich wurde jedoch durch die vielen vorüberfahrenden Wagen, welche das an einer verkehrreichen Strasse gelegene physikalische Institut erschütterten und die Stellungen der Spiegel zuweilen etwas änderten, unangenehm gestört.

Das spezifische Gewicht s und die chemische Beschaffenheit oder Zusammensetzung sind bei jeder Reihe angegeben.

Die Aetzung mit einer Säure wurde angewandt, um das Material auf Dichtigkeit des Gefüges und Homogenität hin zu prüfen. Die verschieden stark angeätzten Flächen wurden zu dem Zwecke mit einem Mikroskop untersucht.

I. Zink.

Die untersuchten Zinkstäbchen sind aus einem grösseren Gussblocke geschnitten, welchen ich mir selbst aus chemisch reinem Material unter besonderen Vorsichtsmaassregeln hergestellt habe. Stücke von stark krystallinischem Gefüge waren nicht zu gebrauchen, und deshalb habe ich mir Mühe gegeben, möglichst unkrystallinisches und homogenes Material zu erhalten. Während die auf gewöhnliche Weise geschmolzenen Blöcke, die langsam erkalten, ebenso wie die zum Schmelzen verwendeten Platten ein starkes krystallinisches Gefüge und Krystallflächen bis zur Länge von 7 mm zeigten, erschienen die Stücke, welche ich unter fortwährendem starken Rühren schnell erkalten liess, wenig krystallinisch und zur Untersuchung geeignet.

Wegen der elastischen Nachwirkung konnte ich bei Zink nicht wohl über 80° C. hinausgehen.

Die Analyse des Zinks ergab, wie auch zu erwarten war, absolute Reinheit des Metalles.

Auch zeigte sich bei der Anätzung das Zink vollständig dicht und fehlerfrei.

Der von der Beweglichkeit der Schneiden herrührende Fehler σ wurde dadurch bestimmt, dass ich bei unveränderter Belastung die Länge etwa gleich dem zehnten Theile der bei den Beobachtungen angewandten wählte. Die für diese verkürzte Länge etwa noch auftretenden Ausschläge gaben den Fehler der Schneiden an.

Für Zn ergab sich $\sigma=0,2$ Scalentheile für die angewandte Belastung (Mittel aus acht Beobachtungen). Diese Grösse ist von den beobachteten Ausschlägen zu subtrahiren. Reibung ρ war = 0,8.

In den folgenden Tabellen bezeichnen:

Tm die mittlere Temperatur, welche sich auf einen Satz von Beobachtungen (4—10) bezieht;

Bm Summa aus mittlerer Biegung und mittlerer Reibung ρ , vermindert um σ ;

(D) die in Rechnung zu ziehende Dicke;

B " " " " " Breite;

l " " " " " Länge;

P die angewandte Belastung;

Sa das Gewicht der Wagschale = 11,5 g;

s das spezifische Gewicht.

Der mittlere Abstand von Spiegel und Scala betrug 4176 mm.

Die Biegungen der Zinkstäbchen.

$$P = Sa + 30 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad s = 7,115 \quad \sigma = 0,2.$$

Zn Nr. 1. (D) = (1485 Trommeltheile) = 1,496 mm;

B = (5941,4) = 5,985 mm.

Tm = 10,0 18,7 28,7 40,5 49,4 61,7 69,8 84,5°

Bm = 38,9 39,4 39,8 40,5 40,8 41,7 42,3 43,0

Zn Nr. 2. (D) = (1444,4) = 1,455 mm; (B) = (5953,2) = 5,997 mm.

Tm = 14,8 22,0 30,0 41,5 51,9 63,1°

Bm = 42,9 43,1 43,5 44,6 45,5 46,5

Zn Nr. 3. (D) = (1440,4) = 1,454 mm; (B) = (5969,2) = 6,013 mm.

Tm = 11,1 21,3 31,8 37,6 52,6 63,4 71,1 82,5°

Bm = 42,8 43,3 43,8 43,9 44,7 45,2 46,1 47,1

Zn Nr. 4. (D) = (1475,2) = 1,486 mm; (B) = (5959,9) = 6,004 mm.

Tm = 12,4 15,9 20,5 31,5 41,4 51,7 60,0 84,2°

Bm = 39,7 40,0 40,3 41,1 41,8 42,3 43,4 45,0

Zn Nr. 5. (D) = (1463,8) = 1,475 mm; (B) = (5959,8) = 6,004 mm.

Tm = 10,2 19,0 32,0 40,8 50,5 60,7 73,3 80,0°

Bm = 40,5 41,3 41,9 42,4 42,9 43,7 44,7 45,6

Zn Nr. 6. (D) = (1364,3) = 1,374 mm; (B) = (5952,7) = 5,997 mm.

Tm = 14,0 20,2 29,7 41,7 50,0 58,6 71,4°

Bm = 50,5 51,8 51,8 52,7 53,8 54,9 56,0

40*

Zn Nr. 7. (D) = (1482,1) = 1,493 mm; (B) = (5945,6) = 5,989 mm.

T_m = 14,0 19,1 29,4 39,7 51,5 59,5 69,6°

B_m = 39,4 39,8 40,3 41,0 41,6 42,6 43,4

Zn Nr. 8. (D) = (1491,8) = 1,503 mm; (B) = (5950,8) = 5,995 mm.

T_m = 13,9 22,2 29,3 41,5 51,9 62,5 72,2°

B_m = 38,8 39,4 39,7 40,4 41,2 42,0 42,9

Die in Klammern angegebenen Werthe für die Dimensionen (D) und B stellen dieselben in Trommeltheilen des Sphärometers dar.

Der Vergleichung halber mögen die Biegungen (welche hier noch in Scalentheilen angegeben sind) sämmtlich auf den Fall $B(D)^3 = 1$ reducirt werden. Der Ausdruck für die Biegung:

$$\eta = \frac{P \cdot L^3}{4E \cdot B(D)^3}$$

geht dann über in:

$$\eta_1 = B(D)^3 \cdot \eta = \frac{P \cdot L^3}{4E}$$

Biegungen, berechnet für $B \cdot (D)^3 = 1$;
ferner für 10° und die Vielfachen.

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Zn 1	779,0	790,4	798,2	810,0	818,0	833,1	846,9	868,9
Zn 2	788,1	795,1	804,3	822,1	838,3	853,8	—	—
Zn 3	789,7	798,6	806,9	812,6	822,4	830,2	849,6	865,6
Zn 4	778,8	792,2	807,4	821,2	829,7	854,1	867,9	880,7
Zn 5	779,6	795,6	804,6	815,4	824,2	841,0	854,1	877,6
Zn 6	779,3	798,2	806,6	816,7	836,6	854,8	869,6	—
Zn 7	781,3	793,7	804,1	817,0	824,0	849,1	867,7	—
Zn 8	783,2	797,9	808,5	819,7	830,3	850,6	868,6	—
Mittel	782,4	795,2	805,1	816,9	828,0	845,8	860,6	(873,2)

Es folgen jetzt die Beobachtungen an einer Reihe von verschiedenen Legirungen aus Zink und Kupfer, welche bis auf eine einzige, die ich selbst herstellte, von einem guten Giesser besorgt sind. Die gegossenen Blöcke sind unter den erwähnten Vorsichtsmaassregeln angefertigt.

a. Cu-Zn Legirung, mit *M* gezeichnet (vom Giesser)

Analyse $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 77,71 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 22,29 \text{ „} \end{array} \right.$; spec. Gewicht $s = 8,460$.

Das Material war sehr biegsam; der Bruch erschien wenig krystallinisch und homogen. Bei der Aetzung der Flächen ergab sich völlige Dichtigkeit.

Biegungen der Cu-Zn-Legirung *M*.

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \varrho = 0,5.$$

Die mit einem * bezeichneten Zahlen bedeuten hier wie im Folgenden die halbe Differenz der für die beiden Lagen des Stäbchens beobachteten Ausschläge; dieselben sind berücksichtigt.

M Nr. 1. (*D*) = (1201,9) = 1,211 mm; *B* = (6007,4) = 6,052 mm.

Tm = 24,3 31,9 41,9 50,4 61,3 70,6 84,4 97,6
Bm = 207,8 208,0 208,9 209,7 210,6 211,6 212,7 213,9 * +1,0

M Nr. 2. (*D*) = (1312,9) = 1,323 mm; *B* = (5545,3) = 5,586 mm.

Tm = 20,5 29,0 40,2 50,1 61,9 68,9 81,2 96,7
Bm = 181,1 181,5 181,8 182,6 183,5 184,1 184,9 185,8 * +0,2

M Nr. 3. (*D*) = (1248,8) = 1,258 mm; *B* = (6009,0) = 6,053 mm.

Tm = 19,4 30,2 41,1 50,7 60,2 71,0 84,3 97,1
Bm = 178,8 179,2 179,6 180,3 181,0 181,8 182,9 183,9 * -0,4

M Nr. 4. (*D*) = (1304,8) = 1,314 mm; *B* = (5647,1) = 5,689 mm.

Tm = 20,2 30,5 39,8 49,8 61,3 73,4 85,7 96,2
Bm = 168,7 169,2 169,5 170,1 170,7 171,3 172,3 173,1 * 0

Biegungen, berechnet für 10^0 und die Vielfachen

$$B \cdot (D)^3 = 1.$$

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
<i>M</i> ₁	2230	2234	2242	2252	2260	2272	2281	2290	2299
<i>M</i> ₂	2340	2346	2350	2360	2370	2380	2388	2396	2403
<i>M</i> ₃	2179	2185	2190	2198	2204	2212	2220	2230	2240
<i>M</i> ₄	2149	2154	2160	2167	2176	2184	2195	2205	2213
Mittel	2225	2230	2235	2244	2252	2262	2271	2280	2289

b. Cu-Zn-Legirung *D* (vom Giesser). $s = 8,228$.

Analyse: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 58,52 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 41,48 \text{ „} \end{array} \right.$

Die Substanz war biegsam und sehr fest; der Bruch fein, unkrystallinisch, homogen. Die Aetzung zeigte, abge-

sehen von mikroskopischen Gussblasen, genügende Dichtigkeit und Homogenität.

Biegungen der Cu-Zn-Legirung D.

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,5.$$

$$D \text{ Nr. 1. } (D) = (1539,9) = 1,551 \text{ mm}; \quad B = (6022,3) = 6,067 \text{ mm.}$$

$$Tm = 19,0 \quad 31,8 \quad 40,1 \quad 47,4 \quad 61,2 \quad 75,6 \quad 87,5 \quad 98,7$$

$$Bm = 102,9 \quad 103,1 \quad 103,1 \quad 103,1 \quad 103,6 \quad 104,0 \quad 104,7 \quad 105,7 \quad * -0,7$$

$$D \text{ Nr. 2. } (D) = (1473,3) = 1,484 \text{ mm}; \quad B = (5781,0) = 5,824 \text{ mm.}$$

$$Tm = 22,8 \quad 39,2 \quad 51,8 \quad 65,4 \quad 76,6 \quad 87,7 \quad 100,6 \quad -$$

$$Bm = 128,3 \quad 128,6 \quad 128,9 \quad 129,3 \quad 129,8 \quad 130,3 \quad 130,9 \quad - \quad * -0,4$$

$$D \text{ Nr. 3. } (D) = (1501,0) = 1,512 \text{ mm}; \quad B = (5877,2) = 5,92 \text{ mm.}$$

$$Tm = 19,2 \quad 33,8 \quad 40,1 \quad 50,3 \quad 63,3 \quad 78,8 \quad 95,1 \quad - \quad * -0,2$$

$$Bm = 120,8 \quad 120,8 \quad 121,0 \quad 121,4 \quad 122,1 \quad 122,4 \quad 123,3 \quad -$$

$$D \text{ Nr. 4. } (D) = (1540,9) = 1,552 \text{ mm}; \quad B = (5086,4) = 5,073 \text{ mm.}$$

$$Tm = 23,0 \quad 35,4 \quad 40,5 \quad 50,7 \quad 60,2 \quad 68,9 \quad 83,3 \quad 98,8$$

$$Bm = 131,3 \quad 131,5 \quad 131,7 \quad 132,0 \quad 132,3 \quad 132,6 \quad 133,1 \quad 133,8 \quad * -1,3$$

$$D \text{ Nr. 5. } (D) = (1538,1) = 1,549 \text{ mm}; \quad B = 5417,0 = 5,457 \text{ mm.}$$

$$Tm = 23,0 \quad 33,5 \quad 42,7 \quad 54,2 \quad 61,5 \quad 70,2 \quad 81,3 \quad 90,0 \quad 98,1$$

$$Bm = 117,9 \quad 118,1 \quad 118,3 \quad 118,4 \quad 118,5 \quad 118,9 \quad 119,3 \quad 119,9 \quad 120,5 \quad * +0,5$$

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^9
 $B \cdot (D)^3 = 1.$

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
D Nr. 1.	2331	2334	2335	2337	2344	2351	2361	2377	2396
D Nr. 2.	2441	2443	2448	2454	2458	2464	2473	2480	2491
D Nr. 3.	2470	2472	2477	2485	2495	2502	2508	2518	2528
D Nr. 4.	2491	2493	2498	2504	2510	2516	2524	2531	2540
D Nr. 5.	2393	2396	2399	2402	2405	2412	2421	2433	2447
Mittel	2425	2428	2431	2436	2443	2449	2457	2468	2480

c. Cu-Zn-Legirung C.

Den Guss habe ich selbst besorgt unter Anwendung der bei Zink erwähnten Vorsichtsmaassregeln.

$$\text{Analyse } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 48,03 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 51,97 \text{ " } \end{array} \right. \quad s = 8,215.$$

Die spröde Substanz besass nicht ganz die gewünschte Homogenität, war aber wenig krystallinisch.

Die Aetzung zeigte das Vorhandensein sehr kleiner Gussblasen.

Hiervon waren mir später die eigentlichen Beobachtungstabellen verloren gegangen, und gebe ich darum gleich an:

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^9
 $B \cdot (D)^3 = 1.$

C Nr. 1. $D = (1497,5) = 1,509$ mm; $B = (5958,2) = 6,002$ mm.

C Nr. 2. $D = (1480,9) = 1,492$ mm; $B = (5869,5) = 5,913$ mm.

$P = Sa + 200$ g $l = 68,16$ mm $\sigma = 0,4$ $\rho = 0,6.$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
C Nr. 1.	2586	2598	2605	2612	2620	2628	2636	2645	2652	2661
C Nr. 2.	2586	2596	2604	2611	2623	2632	2641	2655	2667	2679
Mittel	2586	2597	2604	2612	2622	2630	2638	2650	2659	2670

Der Sprödigkeit wegen waren beim Schleifen von dieser Gattung mehrere Stäbchen zerbrochen.

d. Cu-Zn-Legirung A (vom Giesser).

Analyse $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 46,88 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 53,12 \text{ „} \end{array} \right. \quad s = 8,167.$

Die spröde und feste Substanz hatte einen reinen Bruch; bei der Aetzung der Flächen zeigten sich mikroskopische Blasen und Sprünge.

Biegungen der Cu-Zn-Legirung A.

$B = Sa + 100$ g $l = 78,01$ mm $\sigma = 0,3$ $\rho = 0,5.$

A Nr. 1. $(D) = (1734,4) = 1,747$ mm; $B = (6123,0) = 6,168$ mm.

$Tm = 22,0$ 37,6 49,3 60,2 69,5 79,9 94,9 100,5

$Bm = 70,6$ 70,3 70,0 70,3 70,5 71,1 71,7 71,9 * +0,3

A Nr. 2. $(D) = (1737,8) = 1,751$ mm; $B = (6010,0) = 6,054$ mm.

$Tm = 19,2$ 31,0 45,8 58,2 65,3 72,1 80,8 98,8

$Bm = 66,5$ 66,3 66,6 66,6 66,8 67,1 67,7 68,9 * -0,5

A Nr. 3. $(D) = (1719,2) = 1,732$ mm; $B = (5274,4) = 5,313$ mm.

$Tm = 19,8$ 33,9 42,2 53,5 66,4 80,3 92,9 100,1

$Bm = 86,3$ 86,3 86,4 86,2 86,1 86,7 87,8 88,3 * -0,1

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0
 $B \cdot (D)^3 = 1$.

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
A Nr. 1.	2311	2317	2311	2303	2311	2319	2339	2352	2365
A Nr. 2.	2162	2152	2159	2166	2164	2178	2198	2217	2240
A Nr. 3.	2382	2382	2385	2381	2378	2380	2393	2415	2437
Mittel	2285	2284	2285	2282	2284	2292	2310	2328	2347

e. Cu-Zn-Legirung N (vom Giesser). $s = 8,127$.

Analyse: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 45,06 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 54,94 \text{ „} \end{array} \right.$

Die sehr spröde und feste Substanz hatte einen feinen und reinen Bruch; die Aetzung ergab vollständige Dichtigkeit; von Blasen und Sprüngen war keine Spur zu erkennen.

Biegungen der Cu-Zn-Legirung N.

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,5.$$

N Nr. 1.	$(D) = (1543,1) = 1,554 \text{ mm}; B = (6070,1) = 6,115 \text{ mm}.$								
T_m	24,3	31,8	36,5	48,8	61,3	72,7	81,0	90,1	101,0
B_m	77,4	76,4	76,5	76,9	77,8	78,5	79,2	79,7	80,2 * +0,1
N Nr. 2.	$(D) = (1462,8) = 1,474 \text{ mm}; B = (6064,7) = 6,109 \text{ mm}.$								
T_m	22,7	30,6	37,3	45,2	54,3	61,4	71,1	81,8	91,2 98,4
B_m	94,0	94,1	94,1	93,9	94,0	93,9	94,7	95,7	96,3 96,7 * -0,7
N Nr. 3.	$(D) = (1502,7) = 1,514 \text{ mm}; B = (4972,6) = 5,009 \text{ mm}.$								
T_m	22,1	32,0	40,6	52,3	60,9	71,8	79,5	88,1	100,0
B_m	103,5	103,6	103,6	103,6	104,0	104,4	104,7	105,4	105,9 * +0,4
N Nr. 4.	$(D) = (1483,5) = 1,494 \text{ mm}; B = (5863,0) = 5,906 \text{ mm}.$								
T_m	20,0	32,7	45,1	55,4	67,1	79,5	88,5	97,7	
B_m	91,7	91,9	92,0	92,5	92,8	93,0	93,6	94,1	* +0,3

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0
 $B \cdot (D)^3 = 1$.

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
N Nr. 1.	1782	1760	1758	1768	1784	1799	1818	1831	1841
N Nr. 2.	1845	1839	1838	1837	1836	1849	1866	1881	1893
N Nr. 3.	1799	1800	1800	1800	1806	1813	1820	1834	1840
N Nr. 4.	1807	1810	1812	1814	1826	1829	1833	1846	1859
Mittel	1808	1802	1802	1805	1813	1822	1834	1848	1858

Es folgen zwei Sorten von Messingstäbchen, welche von untergeordneter Bedeutung sind und daher in aller Kürze behandelt werden. Diese wurden hergestellt aus gewalztem, dickem Messingblech.

f. Cu-Zn-Legirung Messing I. $s = 8,404$.

Analyse: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 65,38 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 34,48 \text{ ,,} \end{array} \right.$ also fast rein.

Der Bruch erschien rein und feinkörnig; bei der Aetzung zeigten sich winzige Gussbläschen.

Ich gebe von dieser Gattung gleich an:

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1.$$

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,4.$$

Nr. 1. $(D) = (1333,0) = 1,343 \text{ mm}; B = (6034,4) = 6,079 \text{ mm.}$

Nr. 2. $(D) = (1346,0) = 1,356 \text{ mm}; B = (6088,2) = 6,133 \text{ mm.}$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Nr. 1.	2036	2043	2050	2057	2066	2076	2087	2094	2102	2109
Nr. 2.	1993	1999	2006	2013	2021	2029	2039	2048	2059	2066
Mittel	2014	2021	2028	2035	2042	2052	2063	2071	2080	2088

g. Cu-Zn-Legirung Messing II. $s = 8,506$.

Analyse: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 66,03 \text{ Proc.} \\ \text{Zn } 33,95 \text{ ,,} \end{array} \right.$ also fast rein.

Diese Sorte liegt der vorigen sehr nahe. Der Bruch war gleichfalls rein und feinkörnig. Bei der Aetzung zeigten sich winzige Gussbläschen.

Auch hiervon gebe ich gleich an:

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1.$$

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,5.$$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Nr. 1.	2074	2079	2085	2091	2098	2105	2115	2123	2134	2145
Nr. 2.	1928	1934	1941	1949	1956	1965	1970	1975	1984	1993
Mittel	2001	2007	2013	2020	2027	2035	2043	2049	2059	2069

III. Kupfer.

a. 1. Reihe chemisch rein, wenig krystallinisch, gegossen, ungewalzt $s = 8,759$. Auf den Flächen einiger Stäbchen zeigte sich eine Anzahl von deutlichen Gussblasen; die Aetzung mit einer Säure ergab, dass sich die Gussblasen durch die ganze Masse erstreckten. Der beobachtete Elastizitätscoefficient ist daher unsicher und wahrscheinlich zu klein. Ich habe mir viel Mühe gegeben, möglichst homogene und dichte Kupferklötze zu erhalten, indem ich den Guss von reinem galvanoplastisch niedergeschlagenen Kupfer zu wiederholten Malen sowohl selbst versuchte als auch einen bewährten Giesser ausführen liess; es ist mir indess nicht gelungen. Wenn das geschmolzene Kupfer nicht gleich während des Erkaltes einem sehr starken Druck ausgesetzt, oder geradezu gewalzt wird, werden sich wohl immer zahlreiche Blasen im Gusse vorfinden.

Biegungen der Gattung Cu a.

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,5.$$

$$\text{Nr. 1. } (D) = (1374,1) = 1,384 \text{ mm; } B = (5935,7) = 5,979 \text{ mm.}$$

$$Tm = 21,5 \quad 33,3 \quad 43,7 \quad 53,4 \quad 64,5 \quad 71,5 \quad 88,0 \quad 98,5$$

$$Bm = 124,2 \quad 124,8 \quad 125,1 \quad 125,4 \quad 126,2 \quad 126,7 \quad 127,2 \quad 127,8 \quad * - 0,2$$

$$\text{Nr. 2. } (D) = (1294,6) = 1,304 \text{ mm; } B = (5938,8) = 5,983 \text{ mm.}$$

$$Tm = 23,3 \quad 33,2 \quad 45,7 \quad 51,3 \quad 61,0 \quad 72,2 \quad 81,7 \quad 99,2$$

$$Bm = 156,3 \quad 156,9 \quad 157,6 \quad 158,0 \quad 158,5 \quad 159,2 \quad 159,8 \quad 160,9 \quad * + 0,2$$

$$\text{Nr. 3. } (D) = (1358,7) = 1,369 \text{ mm; } B = (5174,6) = 5,213 \text{ mm.}$$

$$Tm = 23,5 \quad 34,3 \quad 42,2 \quad 54,6 \quad 64,3 \quad 72,8 \quad 85,7 \quad 99,7$$

$$Bm = 150,0 \quad 150,5 \quad 151,0 \quad 151,6 \quad 152,2 \quad 152,9 \quad 153,7 \quad 154,5 \quad * + 1,5$$

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1.$$

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Cu 1.	1968	1976	1982	1987	1996	2007	2013	2019	2028
Cu 2.	2071	2079	2087	2095	2103	2110	2119	2127	2136
Cu 3.	2002	2009	2016	2023	2031	2041	2050	2057	2064
Mittel	2014	2021	2028	2035	2043	2053	2059	2068	2076

b. 2. Reihe von Cu-Stäbchen. $s = 8,859$. Die Stäbchen dieser Gattung sind aus dickem gewalzten Cu-Blech

hergestellt. Der Bruch erschien wenig krystallinisch und hinreichend homogen. Bei der Aetzung zeigte sich die Substanz rein, dicht und homogen.

Die Analyse ergab absolute Reinheit.

Biegungen der Gattung Cu b.

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 78,01 \text{ mm} \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,5.$$

Nr. 1. $(D) = (1094,0) = 1,102 \text{ mm}; B = (5866,6) = 5,91 \text{ mm}.$

$Tm = 23,9 \quad 34,0 \quad 42,8 \quad 53,8 \quad 67,0 \quad 80,1 \quad 85,5 \quad 100,9$

$Bm = 229,9 \quad 230,6 \quad 231,1 \quad 231,9 \quad 233,4 \quad 234,7 \quad 235,3 \quad 237,0 \quad * -2,0$

Nr. 2. $(D) = (1154,1) = 1,163 \text{ mm}; B = (5066,4) = 5,104 \text{ mm}.$

$Tm = 23,5 \quad 38,9 \quad 45,2 \quad 53,0 \quad 60,5 \quad 76,7 \quad 86,9 \quad 98,5$

$Bm = 218,3 \quad 219,6 \quad 220,1 \quad 220,6 \quad 221,2 \quad 222,9 \quad 224,1 \quad 225,4 \quad * -0,1$

Nr. 3. $(D) = (1110,5) = 1,119 \text{ mm}; B = (5836,6) = 5,903 \text{ mm}.$

$Tm = 21,7 \quad 30,1 \quad 37,7 \quad 54,3 \quad 65,0 \quad 70,5 \quad 84,0 \quad 101,4$

$Bm = 214,6 \quad 215,1 \quad 215,5 \quad 216,8 \quad 217,8 \quad 218,3 \quad 219,7 \quad 221,5 \quad * +1,4$

Nr. 4. $(D) = (1152,0) = 1,161 \text{ mm}; B = (5886,5) = 5,930 \text{ mm}.$

$Tm = 19,5 \quad 25,0 \quad 34,2 \quad 40,7 \quad 53,0 \quad 63,9 \quad 79,6 \quad 97,6$

$Bm = 190,0 \quad 190,7 \quad 191,3 \quad 191,6 \quad 192,3 \quad 193,3 \quad 194,7 \quad 195,8 \quad * +0,4$

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1.$$

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Nr. 1.	1817	1822	1827	1832	1840	1848	1857	1865	1874
Nr. 2.	1750	1756	1763	1769	1775	1783	1792	1801	1810
Nr. 3.	1789	1794	1799	1805	1813	1821	1829	1837	1846
Nr. 4.	1758	1762	1767	1773	1780	1788	1796	1802	1808
Mittel	1779	1784	1789	1794	1802	1810	1818	1826	1834

c. 3. Serie von Cu-Stäbchen. $s = 8,839.$

Diese Stäbchen, welche mir Hr. Prof. Voigt freundlichst zur Verfügung stellte, sind aus einer dicken Platte von galvanoplastisch niedergeschlagenem Kupfer geschnitten und sind daher chemisch rein, aber auch ziemlich krystallinisch.

Biegungen der Gattung Cu c.

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 54,89 \text{ mm} \quad \sigma = 0,2 \quad \rho = 0,5.$$

Nr. 1. $(D) = (1012,3) = 1,02 \text{ mm}; B = (5439,4) = 5,479 \text{ mm}.$

$Tm = 10,1 \quad 24,9 \quad 37,6 \quad 42,6 \quad 51,2 \quad 59,4 \quad 71,3 \quad 84,4 \quad 99,7 \quad 112,6$

$Bm = 106,2 \quad 108,5 \quad 109,4 \quad 109,7 \quad 110,5 \quad 111,0 \quad 111,8 \quad 112,4 \quad 113,9 \quad 114,4 \quad * -0,2$

Nr. 2. (D) = (1026,2) = 1,034 mm; B = (3940,9) = 3,97 mm.
 Tm = 12,6 26,1 36,9 46,1 52,2 59,6 74,8 86,4 91,5 99,3
 Bm = 142,8 144,0 144,8 146,5 147,3 148,1 148,8 149,6 150,1 151,9 ^{+0,2}

Nr. 3. (D) = (973,8) = 0,981 mm; B = (5425,2) = 5,465 mm.
 Tm = 10,7 22,8 30,0 42,4 52,5 59,5 69,4 78,7 91,4 98,0
 Bm = 118,9 120,6 122,2 123,9 125,3 126,1 126,8 127,5 128,5 129,0 ^{+0,5}

Nr. 4. (D) = (1039,7) = 1,047 mm; B = (3822,0) = 3,85 mm.
 Tm = 12,4 27,3 35,4 45,3 54,0 60,6 74,8 82,1 90,0 99,7
 Bm = 139,5 141,0 142,3 143,7 144,8 145,4 146,9 147,5 148,2 149,2 ^{-1,5}

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0
 $B \cdot (D)^3 = 1.$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Nr. 1	617	625	632	636	641	645	649	652	657	662
Nr. 2	625	629	633	640	645	650	651	655	657	666
Nr. 3	613	620	630	637	645	650	655	658	662	667
Nr. 4	617	619	625	629	638	643	648	651	656	660
Mittel	618	623	630	636	642	647	651	654	658	664

IV. Zinn. $s = 7,164.$

Die fünf zur Beobachtung verwendeten Stäbchen sind aus zwei verschiedenen Klötzen hergestellt, deren jeder unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln gegossen war. Es gehören im Folgenden Nr. 1, 2, 3 und Nr. 4, 5 zusammen.

Das Material erwies sich bei der Analyse als rein; bis auf einige sehr kleine Gussblasen war das Gefüge dicht.

Biegungen von Zinn.

$$P = Sa + 20 g \quad \sigma = 0,2 \quad \rho = 0,4.$$

Sn Nr. 1. ($l = 78,01$ mm); (D) = (1456,8) = 1,468 mm; B = (6136,2) = 6,181 mm.
 Tm = 8,2 13,8 22,6 40,4 54,2 68,6 86,5
 Bm = 65,1 65,4 66,3 71,0 74,5 80,7 90,6

Sn Nr. 2. ($l = 78,01$ mm); (D) = (1362,6) = 1,373 mm; B = (6115,8) = 6,161 mm.
 Tm = 9,1 25,0 44,6 53,7 63,1 86,1
 Bm = 87,5 91,6 99,3 103,7 108,1 126,9

Sn Nr. 3. ($l = 78,01$ mm); (D) = (1422,3) = 1,433 mm; B = (6102,7) = 6,148 mm.
 Tm = 9,8 23,3 39,3 49,8 58,4 76,3 92,5
 Bm = 73,1 74,9 78,7 82,1 86,9 95,8 105,3

Sn Nr. 4. ($l = 68,16$ mm); (D) = (1427,5) = 1,438 mm; B = (6307,2) = 6,354 mm.
 Tm = 14,5 17,5 33,3 47,6 58,8 64,6 79,8 99,0
 Bm = 48,1 49,0 51,1 55,0 57,4 60,4 64,9 77,6

Sn Nr. 5. ($l=68,16$ mm); (D) = $1383,4$ = $1,394$ mm; $B=(6246,8)=6,293$ mm.
 $T_m = 12,0 \quad 24,8 \quad 36,4 \quad 43,2 \quad 54,0 \quad 65,8 \quad 79,7 \quad 94,1$
 $B_m = 56,4 \quad 59,0 \quad 63,4 \quad 64,8 \quad 67,8 \quad 73,3 \quad 78,9 \quad 84,9$

Stäbchen Nr. 4 und 5 wurden vor der Beobachtung mit 100 g durchgebogen. Die Gestalt der Zinnstäbchen war wegen der Weichheit des Materials, welche das Schleifen schwierig machte, etwas unregelmässiger als bei den anderen.

In der zweiten umgekehrten Lage habe ich bei den Zinnstäbchen keine Beobachtungen angestellt, da aus einem Versuche hervorzugehen schien, dass durch die nach der zweiten Seite hin geschaffene Elasticitätsgrenze die elastische Nachwirkung und der Rückstand für Beobachtungen in der ersten Lage eine Vergrösserung erfuhren.

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0
 $B \cdot (D)^3 = 1.$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Sn 1	1274	1291	1321	1384	1434	1495	1588	1707	1819	—
Sn 2	1399	1440	1487	1559	1621	1687	1788	1951	2081	—
Sn 3	1327	1346	1378	1427	1487	1587	1670	1769	1877	—
Sn 4	1373	1401	1430	1499	1575	1639	1759	1841	1983	—
Sn 5	1430	1480	1544	1645	1703	1788	1919	2017	2126	—
Mittel	1361	1391	1432	1503	1564	1639	1745	1857	1977	—

V. Legierungen von Kupfer und Zinn.

Die Blöcke, woraus die Stäbchen geschnitten sind, habe ich selbst gegossen.

a. Cu-Sn-Legirung A. $s = 8,580.$

Die Substanz war biegsam, und der Bruch erschien homogen. Auch beim Aetzen mit einer Säure zeigte sich das Gefüge dicht und homogen. Beim Auflösen in einer Säure fanden sich indessen Spuren von Kohlentheilchen vor.

Analyse: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 89,76 \text{ Proc.} \\ \text{Sn } 10,20 \text{ " } \end{array} \right.$

Das Stäbchen Nr. 1 dieser Gattung war etwas verbogen, und theile ich deshalb die Beobachtungen an demselben nicht mit.

Biegungen der Gattung A.

$$P = Sa + 50 \text{ g} \quad l = 78.01 \text{ mm} \quad \sigma = 0.2 \quad \rho = 0.5.$$

A Nr. 2.	(D) = (1508,4) = 1,52 mm;	B = (5832,1) = 5,875 mm.
<i>Tm</i>	= 17,4 27,0 40,9 50,8 58,6 70,5 87,8 100,3	
<i>Bm</i>	= 60,7 61,5 61,8 62,6 62,8 63,2 63,5 64,3	* +0,2
A Nr. 3.	(D) = (1459,2) = 1,47 mm;	B = (6015,7) = 6,06 mm.
<i>Tm</i>	= 17,6 33,8 43,2 53,4 60,9 82,9 101,0	
<i>Bm</i>	= 64,2 64,5 65,2 65,4 65,7 66,5 67,3	* +0,2
A Nr. 4.	(D) = (1469,2) = 1,48 mm;	B = (5931,2) = 5,994 mm.
<i>Tm</i>	= 18,0 31,5 40,1 52,7 62,5 81,5 100,3	
<i>Bm</i>	= 63,1 63,6 64,4 64,5 65,1 65,8 66,4	* -0,3
A Nr. 5.	(D) = (1495,0) = 1,506 mm;	B = (5840,6) = 5,884 mm.
<i>Tm</i>	= 17,1 31,8 41,1 48,2 62,7 80,2 99,0	
<i>Bm</i>	= 62,0 62,9 63,1 63,3 63,6 64,3 64,9	* -0,1
A Nr. 6.	(D) = (1513,9) = 1,525 mm;	B = (5867,6) = 5,911 mm.
<i>Tm</i>	= 18,8 35,4 49,1 59,1 70,0 77,5 85,9 97,5	
<i>Bm</i>	= 59,5 60,2 61,1 61,7 62,1 62,5 62,8 63,4	* +0,6

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0
 $B \cdot (D)^3 = 1.$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
A Nr. 2.	1240	1257	1269	1280	1289	1297	1302	1307	1316	1327
A Nr. 3.	1230	1238	1239	1252	1258	1268	1272	1276	1285	1294
A Nr. 4.	1223	1229	1236	1248	1253	1262	1271	1279	1286	1291
A Nr. 5.	1240	1248	1261	1267	1274	1276	1283	1292	1299	1306
A Nr. 6.	1240	1248	1256	1267	1281	1291	1302	1315	1322	1331
Mittel	1234	1244	1252	1263	1271	1279	1286	1294	1300	1310

b. Cu-Sn-Legirung B. $s = 8,679.$

Analyse: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu } 49,97 \text{ Proc.} \\ \text{Sn } 50,02 \text{ „} \end{array} \right.$

Die Substanz war so spröde, dass von einer grösseren Zahl von zum Schleifen aufgekitteten Stäbchen nur zwei ganz blieben. Der Bruch war unkrystallinisch und homogen. Gussblasen waren nicht zu bemerken.

Biegungen der Gattung B.

$$P = Sa + 50 \text{ g} \quad l = 47,58 \quad \sigma = 0,2 \quad \rho = 0,6.$$

B Nr. 1.	(D) = (891,8) = 0,898 mm;	B = (6400,6) = 6,448 mm.
<i>Tm</i>	= 5,9 14,4 21,1 32,3 41,0 50,5 59,2 75,0 89,5 97,2	
<i>Bm</i>	= 57,0 57,6 58,1 58,7 59,2 59,7 60,2 61,4 62,5 63,1	* +0,5

B Nr. 2. (D) = (947,0) = 0,954 mm; B = (6599,1) = 6,628 mm.

T_m = 8,2 20,7 37,9 53,3 59,9 69,2 84,7 90,1 100,4

B_m = 46,0 46,7 47,5 48,3 48,6 49,0 49,8 50,1 50,6 *+0,3

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1; \quad P = 100 \text{ g}; \quad l = 100 \text{ mm.}$$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
B Nr. 1.	4829	4891	4940	4981	5031	5080	5143	5208	5274	5336
B Nr. 2.	4780	4836	4881	4930	4986	5034	5076	5141	5192	5249
Mittel	4808	4864	4911	4955	5009	5057	5110	5174	5233	5292

c. Cu-Sn-Legirung C. $s = 8,314$.

Analyse: { Cu 41,23 Proc.
Sn 58,75 „

Der Bruch war unkrystallinisch und homogen. Die Substanz war ebenfalls sehr spröde, und von mehreren aufgekitteten Stäbchen blieben nur noch zwei übrig. Gussblasen waren nicht zu erkennen.

Biegungen der Gattung C.

$$P = Sa + 20 \text{ g} \quad l = 54,94 \text{ mm} \quad \sigma = 0,2 \quad \rho = 0,6.$$

C Nr. 1. (D) = (1025,5) = 1,033 mm; B = (6603,0) = 6,652 mm.

T_m = 6,7 14,8 22,2 38,5 56,9 68,5 81,3 98,8

B_m = 35,3 36,0 36,2 37,0 37,7 38,3 39,0 40,3 *−0,1

C Nr. 2. (D) = (988,4) = 0,996 mm; B = (6538,7) = 6,587 mm.

T_m = 8,9 19,0 28,7 40,1 49,2 56,7 70,5 79,3 91,2 101,1

B_m = 39,7 40,2 40,6 41,0 41,4 41,7 42,4 42,7 43,2 43,6 *−0,2

Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1; \quad P = 100 \text{ g}; \quad l = 100 \text{ mm.}$$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
C Nr. 1.	5028	5071	5136	5202	5256	5315	5390	5467	5567	5666
C Nr. 2.	4946	5009	5058	5106	5151	5205	5270	5316	5368	5420
Mittel	4987	5040	5097	5154	5204	5260	5330	5391	5467	5543

d. Cu-Sn-Legirung D. $s = 8,927$.

Analyse: { Cu 67,06 Proc.
Sn 32,91 „

Die Substanz besass bei sehr grosser Härte ebenfalls ausgezeichnete Sprödigkeit. Der Bruch war ebenfalls krystallinisch. Gussblasen waren nicht zu bemerken.

Biegungen der Gattung *D*.

$$\sigma = 0,3 \quad \rho = 0,5.$$

D Nr. 1. $P = Sa + 100 \text{ g}$; $l = 68,16 \text{ mm}$; * + 0,6.

$(D) = (1295,4) = 1,305 \text{ mm}$; $B = (6319,7) = 6,366 \text{ mm}$.

$Tm = 10,8 \quad 21,1 \quad 36,7 \quad 50,3 \quad 61,5 \quad 72,1 \quad 83,4 \quad 92,7 \quad 101,2$

$Bm = 83,5 \quad 83,7 \quad 84,1 \quad 84,4 \quad 84,7 \quad 84,9 \quad 85,2 \quad 85,4 \quad 85,6$

D Nr. 2. $P = Sa + 100 \text{ g}$; $l = 54,95 \text{ mm}$; * - 0,2.

$(D) = (1306,0) = 1,316 \text{ mm}$; $B = (6401,8) = 6,449 \text{ mm}$.

$Tm = 7,8 \quad 21,2 \quad 33,8 \quad 41,0 \quad 53,6 \quad 69,5 \quad 83,6 \quad 99,5$

$Bm = 44,4 \quad 44,5 \quad 44,6 \quad 44,7 \quad 44,9 \quad 45,2 \quad 45,3 \quad 45,6$

D Nr. 3. $P = Sa + 100 \text{ g}$; $l = 68,16 \text{ mm}$; * - 0,2.

$(D) = (1330,6) = 1,34 \text{ mm}$; $B = (6121,9) = 6,167 \text{ mm}$.

$Tm = 11,0 \quad 22,3 \quad 34,4 \quad 45,7 \quad 51,5 \quad 68,1 \quad 80,5 \quad 91,0 \quad 103,4$

$Bm = 83,8 \quad 84,1 \quad 84,3 \quad 84,5 \quad 84,6 \quad 85,1 \quad 85,3 \quad 85,6 \quad 85,9$

Biegungen, berechnet für 10° und die Vielfachen

$$B(D)^3 = 1 \quad P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 68,16 \text{ mm}.$$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
D_1	1181	1184	1187	1191	1194	1197	1201	1204	1207	1211
D_2	1243	1246	1250	1254	1257	1262	1266	1268	1275	1279
D_3	1244	1248	1251	1253	1256	1260	1262	1267	1271	1274
Mittel	1223	1226	1230	1233	1236	1239	1243	1246	1251	1254

Aus den mittleren Biegungen, welche noch in Scalentheilen angegeben waren, werden weiter die Elasticitätscoëfficienten der Biegung nach der Formel:

$$E = \frac{P \cdot L^3}{4 \gamma \cdot B \cdot (D)^3} = \frac{P \cdot L^3}{4 \gamma_1}$$

berechnet und in Millionen Grammen ausgedrückt. γ_1 bedeutet die Biegung, welche der Beziehung $B \cdot (D)^3 = 1$ entspricht. Der absolute Werth eines Scalentheiles wurde mit Hülfe eines Mikrometernikroskopes, wie schon erwähnt ist, = 0.00061 mm bestimmt.

Aus den Beobachtungen geht hervor, dass es in der Regel genügt, für Temperaturen zwischen 0 und 100° den Elasticitätscoefficienten E_t als lineare Function von t darzustellen, also zu setzen:

$$E_t = E_0 (1 - \alpha \cdot t),$$

wenn E_0 den Werth von E bedeutet, welcher $t = 0$ entspricht. E_0 und α sind aus den Werthen von E_t , welche aus den für die Vielfachen von 10° berechneten Biegungen hergeleitet werden, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, und ich habe die daraus nach der Formel sich ergebenden Werthe von E_t unter die beobachteten gesetzt. In dieser Weise habe ich der Vergleichung halber die Rechnung für alle Gattungen von Stäbchen durchgeführt und nachher für die drei Gattungen Zinn und Cu-Zn-Legirungen A und N allein E_t in Form einer Function zweiten Grades dargestellt.

Die Elasticitätscoefficienten.

Es ist mir nicht gelungen, brauchbare Legirungen mit weit überwiegendem Zn- und Sn-Gehalt herzustellen. Auch der Giesser hat solche Compositionen wiederholt (zum Theil zehnmal) herzustellen versucht, aber vergeblich, denn die eingesandten Gussblöcke erwiesen sich sämtlich als unbrauchbar, weil sehr viele Gussblasen vorhanden waren.

Ich habe mich bemüht, mit Hülfe eines Sclerometers die Härte der untersuchten Metalle und Legirungen zu bestimmen, theile jedoch die numerischen Resultate dieser Versuche nicht mit, da der mir zur Verfügung stehende Apparat keine solche Genauigkeit gewährte, wie sie bei guten Härtemessungen erforderlich ist. Es war aus diesen Versuchen jedoch zu entnehmen, dass die Härte der Legirungen nur zum Theil zwischen den Härten der sie bildenden einfachen Metalle lag, während sie bei einigen über dies Intervall hinausging.

Zur Vergleichung und zur besseren Uebersicht der Resultate der letzten Tabellen stelle ich folgende Werthe nochmals zusammen (Siehe Tabelle p. 644):

	Analyse	Spec.fGew	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Zink	Chemisch rein	7,115	— 10,477	10,314 10,333	10,148 10,100	10,023 10,013	9,878 9,861	9,747 9,706	9,573 9,532	9,377 9,368	9,241 9,244	— (9,090)	— (8,835)
			$E_0 = 10,477 \cdot 10^6$ g.										
Cu-Zn Legirung N	Zn 54,94 Cu 45,06	8,127	— 12,175	11,906 12,085	12,051 11,905	12,013 11,915	11,959 11,805	11,806 11,815	11,679 11,815	11,533 11,717	11,399 11,815	11,173 11,717	11,007 11,723
			$E_0 = 12,175 \cdot 10^6$ g.										
Cu-Zn Legirung A	Zn 53,12 Cu 46,88	8,166	— 9,608	9,480 9,578	9,402 9,448	9,307 9,518	9,480 9,488	9,400 9,488	9,409 9,478	9,407 9,398	9,307 9,308	9,313 9,338	9,225 9,308
			$E_0 = 9,608 \cdot 10^6$ g.										
Cu-Zn Legirung C	Zn 51,97 Cu 48,03	8,215	— 10,643	10,507 10,577	10,503 10,584	10,537 10,584	10,509 10,481	10,483 10,458	10,478 10,458	10,386 10,380	10,301 10,303	10,311 10,318	10,275 10,228
			$E_0 = 10,643 \cdot 10^6$ g.										
Cu-Zn Legirung D	Zn 41,48 Cu 58,52 Spur Pt	8,228	— 9,012	8,94 8,967	8,917 8,912	8,890 8,898	8,876 8,881	8,852 8,861	8,832 8,838	8,802 8,818	8,782 8,788	8,761 8,761	8,741 8,701
			$E_0 = 9,012 \cdot 10^6$ g.										
Cu-Zn Legirung M	Zn 22,27 Cu 77,71	8,46	— 9,83	9,746 9,759	9,723 9,725	9,690 9,690	9,687 9,684	9,670 9,664	9,650 9,649	9,584 9,584	9,537 9,548	9,508 9,518	9,478 9,478
			$E_0 = 9,83 \cdot 10^6$ g.										
Messing Nr. 1 Gewicht	Zn 34,58 Cu 65,38	8,404	— 10,818	10,716 10,775	10,697 10,685	10,653 10,643	10,611 10,606	10,568 10,558	10,504 10,508	10,511 10,511	10,458 10,452	10,427 10,428	10,384 10,385
			$E_0 = 10,818 \cdot 10^6$ g.										

	Analys.	Spec. Grav.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Messing II.	Zn 33,95	8,506	—	10,8 ₃₅	10,8 ₅₃	10,7 ₆₉	10,7 ₅₄	10,6 ₉₇	10,6 ₅₆	10,6 ₁₄	10,5 ₇₈	10,5 ₃₇	10,5 ₀₄
	Cu 66,03		10,8 ₄₁	10,8 ₀₅	10,7 ₆₇	10,7 ₂₉	10,6 ₈₁	10,6 ₃₃	10,5 ₈₁	10,5 ₃₅	10,5 ₇₂	10,5 ₃₉	10,5 ₀₁
			$E_0 = 10,8_{81} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Kupfer I. ungewalzt (löcherich)	Chemisch rein	8,76	—	10,8 ₄₇	10,7 ₀₇	10,7 ₁₀	10,6 ₈₈	10,6 ₅₂	10,6 ₁₁	10,5 ₆	10,5 ₂₆	10,4 ₈₃	10,4 ₄₁
			10,8 ₄₇	10,8 ₀₇	10,7 ₀₇	10,7 ₂₀	10,6 ₈₀	10,6 ₄₃	10,6 ₀₅	10,5 ₆₅	10,5 ₂₅	10,4 ₈₄	10,4 ₄₁
			$E_0 = 10,8_{47} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Kupfer II. gewalzt	Chemisch rein	8,86	—	12,2 ₀₈	12,1 ₅₇	12,1 ₅₁	12,1 ₁₉	12,0 ₅₅	12,0 ₃	11,9 ₅₉	11,9 ₂₈	11,8 ₇	11,8 ₁₉
			12,2 ₀₈	12,2 ₅₃	12,2 ₀₄	12,1 ₅₈	12,1 ₁₁	12,0 ₆₄	12,0 ₁₇	11,9 ₇₁	11,9 ₂₄	11,8 ₇₇	11,8 ₃₀
			$E_0 = 12,2_{08} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Kupfer III. galvanoplast. niedergeschl.	Chemisch rein	8,936	—	12,2 ₀₅	12,1 ₅₃	12,0 ₂	11,9 ₁₆	11,7 ₉₃	11,7 ₀₃	11,6 ₃₉	11,5 ₈	11,5 ₀₈	11,4 ₆₀₈
			12,3 ₀₅	12,2 ₁₄	12,1 ₃₁	12,0 ₂₉	11,9 ₈₀	11,8 ₄₄	11,7 ₅₁	11,6 ₅₉	11,5 ₀₈	11,4 ₂₄	11,3 ₉₁
			$E_0 = 12,3_{05} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Cu-Sn Legirung A	Cu 89,76 Sn 10,20	8,58	—	9,6 ₄₈	9,6 ₁₄	9,5 ₄₈	9,4 ₇	9,4 ₁₁	9,3 ₅₁	9,2 ₉₇	9,2 ₄	9,1 ₉₆	9,1 ₅
			9,7 ₃	9,6 ₀₉	9,6 ₀₇	9,5 ₄₇	9,4 ₈₆	9,4 ₂₅	9,3 ₄₀	9,2 ₄₈	9,1 ₈₁	9,1 ₂₇	
			$E_0 = 9,7_{3} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Cu-Sn Legirung D	Cu 67,06 Sn 32,91	8,93	—	11,8 ₂₈	11,7 ₉₄	11,7 ₄₁	11,7 ₃₁	11,7 ₀₁	11,6 ₆₂	11,6 ₃₄	11,6 ₀₉	11,5 ₆	11,5 ₂₇
			11,8 ₃₃	11,8 ₃	11,7 ₉₇	11,7 ₅₄	11,7 ₃₁	11,6 ₉₅	11,6 ₅₄	11,6 ₃₁	11,5 ₉₈	11,5 ₆₅	11,5 ₃₂
			$E_0 = 11,8_{33} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Cu-Sn Legirung B	Cu 49,97 Sn 50,02	8,68	—	8,5 ₂₅	8,4 ₂₁	8,3 ₂	8,2 ₈₅	8,1 ₇	8,0 ₉₆	8,0 ₁₅	7,9 ₁₅	7,8 ₂₆	7,7 ₃₉
			8,6 ₀₅	8,5 ₁₀	8,4 ₃₃	8,3 ₄₇	8,2 ₉₁	8,1 ₇₅	8,0 ₈₉	8,0 ₆₃	7,9 ₁₇	7,8 ₄₁	7,7 ₄₅
			$E_0 = 8,6_{05} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Cu-Sn Legirung C	Cu 41,23 Sn 58,75	8,314	—	8,2 ₁₃	8,1 ₃₆	8,0 ₃₀	7,9 ₄₇	7,8 ₇	7,7 ₈₀	7,6 ₈₄	7,5 ₉₇	7,4 ₉₁	7,3 ₈₈
			8,3 ₁₁	8,2 ₂₁	8,1 ₃₀	8,0 ₄	7,9 ₄₉	7,8 ₅₉	7,7 ₆₉	7,6 ₇₈	7,5 ₈₈	7,4 ₉₇	7,4 ₀₆
			$E_0 = 8,3_{11} \cdot 10^6 \text{ g.}$										
Zinn	Chemisch rein	7,164	—	4,5 ₀₁	4,4 ₀₃	4,2 ₇₇	4,0 ₇₅	3,9 ₁₅	3,7 ₄₆	3,5 ₁	3,2 ₉₈	3,0 ₉₇	—
			4,7 ₀₈	4,5 ₈₈	4,4 ₀₈	4,2 ₂₈	4,0 ₄	3,8 ₆	3,6 ₈	3,5 ₁	3,3 ₂₀	3,1 ₄₈	2,9 ₀₈
			$E_0 = 4,7_{08} \cdot 10^6 \text{ g.}$										

4*

	Analyse	Spec. Gewicht		E_0		Con- trac- tion	Dila- tion	$\alpha \cdot 10^{-4}$
		beob.	ber.	beob.	ber.			
Zn	rein	7,115	—	10,4 ₇₇	—	—	—	14,71
Cu-Zn N	Zn 54,94 Cu 45,06	8,127	7,821	12,1 ₇₅	11,2 ₉₀	0,306	—	3,69
Cu-Zn A	Zn 53,12 Cu 46,88	8,166	7,852	9,6 ₀₈	11,3 ₃₇	0,314	—	3,11
Cu-Zn C	Zn 51,97 Cu 48,03	8,215	7,873	10,6 ₄₅	11,3 ₅₂	0,341	—	3,41
Cu-Zn D	Zn 41,48 Cu 58,52	8,228	8,063	9,0 ₁₂	11,5 ₄₀	0,165	—	2,75
Cu-Zn M	Zn 22,29 Cu 77,71	8,46	8,437	9,8 ₃	11,8 ₀₅	0,033	—	3,59
* Messing I	Zn 34,58 Cu 65,38	8,404	8,188	10,8 ₁₈	11,6 ₆₅	0,216	—	4,00
* Messing II	Zn 33,95 Cu 66,03	8,506	8,2	10,8 ₈₁	11,6 ₆₂	0,306	—	3,49
Cu I	rein	8,76	—	10,8 ₄₇	—	—	—	3,72
* Cu II	rein	8,86	} Mittel	12,2 ₉₈	} Mittel	—	—	3,8
Cu III galv.	rein	8,936		8,9		12,3 ₀₀	12,3 ₀₇	—
Cu-Sn A	Cu 89,76 Sn 10,20	8,58	8,704	9,7 ₃	11,5 ₃₀	—	0,124	6,27
Cu-Sn D	Cu 67,06 Sn 32,91	8,927	8,267	11,8 ₀₃	9,8 ₂₁	0,66	—	3,21
Cu-Sn B	Cu 49,97 Sn 50,02	8,679	7,938	8,6 ₀₅	8,5 ₃₃	0,741	—	9,99
Cu-Sn C	Cu 41,23 Sn 58,75	8,314	7,792	8,3 ₁₁	7,8 ₇₅	0,522	—	10,89
Sn	rein	7,164	—	4,768	—	—	—	37,77

Die vorstehende Tabelle gibt in der Columne

1. Die chemische Beschaffenheit oder Zusammensetzung.
2. Das spezifische Gewicht, und zwar sowohl das durch Beobachtung gefundene, als auch das aus der Formel für das spezifische Gewicht einer Legirung:

$$S = \frac{100}{\frac{A}{a} + \frac{B}{b}}$$

berechnete. A , B bedeuten darin den Procentgehalt der beiden einfachen Metalle, a und b deren specifisches Gewicht.

3. Die Differenz beider, welche die Grösse der Dilatation oder Contraction angibt.

4. Den Elasticitätscoefficienten E , und zwar sind neben die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe von E bei den Legirungen noch die aus den Elasticitätscoefficienten der Bestandtheile berechneten gesetzt.

5. Den Coefficienten α der linearen Aenderung mit der Temperatur.

[Die mit einem * bezeichneten Gattungen sind gewalzt.]

Unter den untersuchten Substanzen nehmen drei eine besondere Stelle ein, weil bei ihnen eine lineare Function für die Aenderung von E mit t nicht ausreicht. Dies sind Sn und die Cu-Zn-Legirungen A und N . Nach einer Function zweiten Grades berechnet, lassen sich die Elasticitätscoefficienten dieser Gattungen folgendermassen darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Sn } E &= E_0 [1 - 0,00311 t - 0,000 004 2 t^2], \\ \text{Cu-Zn } A \ E &= E_0 [1 + 0,00067 t - 0,000 008 2 t^2], \\ \text{Cu-Zn } N \ E &= E_0 [1 + 0,00047 t - 0,000 007 1 t^2]. \end{aligned}$$

Diese beiden Cu-Zn-Legirungen A , N , deren Zusammensetzung nahezu übereinstimmt, verhalten sich bezüglich der Aenderung von E mit t ganz ähnlich; auffallend ist es, dass bei ihnen E für Temperaturen von 0 bis 60° nahezu constant ist.

Bei der dritten dieser Ausnahmen (Sn) waren die Beobachtungen für höhere Temperaturen, wie schon hervorgehoben wurde, infolge der sehr beträchtlichen elastischen Nachwirkung ausserordentlich schwierig, und deswegen ist es nicht ausgeschlossen, dass die Biegungen für höhere Temperaturen zu gross gemessen sind, also auch die Aenderung von E mit t zu gross gefunden wurde. Es ist darum nicht unmöglich, dass nach Elimination dieses schwer zu beseitigenden

Fehlers eine lineare Function wenigstens für Temperaturen bis zu 100° genügen würde.

Bei der Vergleichung ziehe ich als Elasticitätscoefficienten von Cu den Mittelwerth $12,3_{02}$ der Gattungen Cu II und Cu III in Betracht, weil E für das ungewalzte Kupfer (Cu I) wegen ungenügender Dichtigkeit mit einem Fehler behaftet und zu klein gefunden ist.

Was zunächst Zn betrifft, so ist auffällig, dass der Elasticitätscoefficient dieses Metalls auf $10,4_{77}$ (für 0°) liegt, während die früheren Beobachtungen darüber, welche sämmtlich mit Drähten angestellt sind, ihn als etwa 8,7 ergeben haben, also 1,7 niedriger. Ich habe die Zn-Stäbchen aus diesem Grunde mit grosser Sorgfalt bei verschiedenen Belastungen und Längen untersucht und keine wesentlichen Abweichungen gefunden, sodass dem angegebenen Werthe volle Bedeutung beizulegen ist.

Die Tabelle zeigt, dass unter den sieben Cu-Zn-Legierungen sich nur vier befinden (darunter die beiden Sorten von reinem gewalzten Messing), bei welchen E zwischen den Elasticitätscoefficienten von Zn und Cu liegt, während E bei den drei übrigen unter demjenigen von Zn bleibt. Es lassen sich demnach, besonders da die Legirung mit grösstem Cu-Gehalt fast den kleinsten, diejenige mit kleinstem Cu-Gehalt fast den grössten Elasticitätscoefficienten besitzt, die Cu-Zn-Legierungen in dieser Hinsicht in keine Reihe ordnen. Am meisten fallen die grossen Abweichungen auf, welche die Gattungen *N*, *A*, *C* zeigen, deren Elasticitätscoefficienten entsprechend $12,1_{75}$, $9,6_{08}$, $10,6_{43}$ sind, während doch ihre Zusammensetzung fast dieselbe ist. Ich habe für diese auffallende Erscheinung keinen befriedigenden Grund gefunden; es ist möglich, dass die Bildung der Legirung, die Art des Erstarrens, die Temperatur der Mischung u. dgl. einen bedeutenden, schwer zu erkennenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Legirung ausüben. Die Dichtigkeit und Homogenität dieser drei Gattungen war allerdings wesentlich verschieden, bei der Legirung *N* vollständig befriedigend, bei den beiden anderen mangelhaft. Beobachtungsfehler sind ausgeschlossen, da die Biegungen wiederholt an-

gestellt wurden, und zwar ohne merkliche Abweichungen zu zeigen.

Bei dieser ganzen Reihe ist eine Contraction eingetreten, welche von 0,033 bis 0,341 schwankt, wodurch die Thatsache, dass der Elasticitätscoëfficient einiger Legirungen unter demjenigen von Zn liegt, noch auffälliger wird, denn verschiedene Versuche¹⁾ haben ergeben, dass der Elasticitätscoëfficient einer Substanz durch alle Umstände, welche die Dichtigkeit erhöhen, ebenfalls vergrössert wird.

Ebensowenig lassen sie sich nach der Grösse der Aenderung mit der Temperatur in eine Reihe bringen. Der Coëfficient α der linearen Aenderung von E mit t zeigt bei den verschiedenen Legirungen nur verhältnissmässig geringe Abweichungen. Dass die Aenderung von E beim galvanoplastisch niedergeschlagenen Cu bedeutend grösser ist als bei den beiden anderen reinen Cu-Sorten, wird durch die mehr krystallinische Structur erklärt.

Anders verhalten sich die Cu-Sn-Legirungen. Bei allen diesen liegt E zwischen den Elasticitätscoëfficienten von Cu und Sn. Das Intervall ist hier aber bedeutend grösser als bei Cu und Zn. Auffallend ist es, dass die Cu-Sn-Legirung A einen Elasticitätscoëfficienten zeigt, welcher fast um zwei Einheiten kleiner ist als der nach der Zusammensetzung berechnete. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der mangelhaften Reinheit des Gefüges, denn wie schon erwähnt wurde, ergab die Auflösung in einer Säure bei einem Stäbchen dieser Art, dass beim Zusammenschmelzen einzelne kleine Kohlentheilchen zwischen die flüssige Substanz gerathen waren. Dass es sich hier um die Beimischung eines fremdartigen leichteren Körpers handelt, geht ausserdem noch hervor sowohl aus der Thatsache, dass das beobachtete specifische Gewicht kleiner ist als das berechnete, als auch aus der Analyse, wonach 0,24 % fehlen. Nimmt man dies als Grund dafür an, dass diese Legirung mit ihrem Elasticitätscoëfficienten aus der Reihe herausfällt, so kann man wohl behaupten, dass hier im allgemeinen zur Legirung mit

1) Besonders Wertheim, Pogg. Ann. 57. p. 382. 1842; Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 73. 1848.

grösserem Cu-Gehalt auch der grössere Elasticitätscoëfficient gehört, dass sich also angenähert die Elasticitätscoëfficienten der Cu-Sn-Legirungen nach der Zusammensetzung aus den Elasticitätscoëfficienten der sie zusammensetzenden einfachen Metalle berechnen lassen. Dieser Satz ist aber mit grösster Vorsicht zu gebrauchen.

Die beobachteten specifischen Gewichte dieser Legirungen zeigen von den nach der Mischungsregel berechneten ganz erhebliche Abweichungen. Während bei der Cu-Sn-Legirung *A* das berechnete specifische Gewicht aus dem erwähnten Grunde grösser ist als das beobachtete, zeigen die anderen drei erhebliche Contractionen in der Grösse von 0,522 bis 0,741.

Auch die Coëfficienten der linearen Aenderung von *E* mit *t* lassen hier grössere Abweichungen erkennen als bei der Reihe Cu-Zn; die Differenz dieser Grössen für die Endglieder umfasst hier auch ein erheblich grösseres Intervall als bei den Metallen Cu und Zn. [Bei Cu-Sn 34,01; bei Cu-Zn 10,95]. Abgesehen von der Ausnahme *A* sind die Aenderungscoëfficienten derart, dass die Legirung mit grösserem Cu-Gehalt die kleinere Aenderung aufweist.

Schlussfolgerungen.

1. Der Elasticitätscoëfficient einer Substanz ist nicht constant; bei Legirungen ist er abhängig von dem Zustande derselben, welcher sehr verschieden sein kann und zum grossen Theil durch die Art des Zusammenschmelzens bedingt sein mag.

Der Satz, welchen Wertheim¹⁾ aufstellte, dass der Elasticitätscoëfficient einer Legirung sich aus den Elasticitätscoëfficienten der Bestandtheile nach Verhältniss der Zusammensetzung berechnen lässt, mag gültig sein für Legirungen, die sich sämmtlich in demselben Zustande befinden, ist jedoch im allgemeinen mit grösster Vorsicht zu gebrauchen. Wertheim fand übrigens selbst bei den Cu-Zn-Legirungen bedeutende Abweichungen.

2. Es genügt in der Regel, für die Aenderung *E* mit *t*

1) Wertheim, Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 73. 1848.

bei den Metallen und Legirungen für Temperaturen zwischen 0 und 100° eine lineare Function einzuführen.

3. Aus den Aenderungen des Elasticitätscoëfficienten der einfachen Metalle mit der Temperatur lässt sich kein sicherer Schluss ziehen auf die Grösse der Aenderung von E bei den Legirungen, ebensowenig auf die Härte derselben, denn aus den betreffenden Versuchen ging hervor, dass die Härte der Legirungen häufig über diejenige beider Bestandtheile hinausging.

4. Das nach der Mischungsregel berechnete specifische Gewicht schliesst sich wohl am sichersten an die beobachteten Werthe an; jedoch nicht häufig zeigen sich erhebliche Abweichungen, welche gewöhnlich durch Contraction, seltener durch Dilatation beim Erstarren hervorgerufen werden.

Die theilweise nicht unerheblichen Abweichungen, welche Stäbchen derselben Gattung zeigen, finden ihren Grund in der ungleichen Mischung und in dem Umstande, dass die Dimensionen der geschmolzenen Blöcke zu klein gewählt waren; denn die Structur einer geschmolzenen Metallmasse ist um so unregelmässiger, je kleiner die Dimensionen derselben sind; dies haben die eingehenden Untersuchungen von F. Savart¹⁾ ergeben. Auch die specifischen Gewichte ändern sich ja bei kleineren Gussblöcken vom Rande nach dem Innern zu nicht unerheblich.

Von den Analysen hat ein älterer Chemiker die qualitativen ausgeführt, während die quantitativen zum Theil von Hrn. Prof. Jannasch gütigst übernommen, zum Theil vom städtischen chemischen Laboratorium der Stadt Hannover besorgt sind.

Ich theile ausserdem noch die Resultate der Beobachtungen an zwei aus einem homogenen Glasklotze geschnittenen Stäbchen mit, welche mir Hr. Prof. Voigt gütigst zur Verfügung stellte.

1) F. Savart, Das Gefüge der Metalle, Pogg. Ann. 16. p. 248 u. f. 1829.

2 Glasstäbchen. $s = 2,584$.Biegungen, berechnet für die Vielfachen von 10^0

$$B \cdot (D)^3 = 1.$$

$$P = Sa + 100 \text{ g} \quad l = 54,89 \quad \sigma = 0,3 \quad \rho = 0,6.$$

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Gl. 1.	987,9	990,8	993,8	996,9	1000,9	1004,3	1008	1012	1014	1017
Gl. 2.	987,5	990,4	993,6	997,4	1001,3	1004,1	1007,1	1009,8	1012,9	1016,2
Mittel	987,7	990,6	993,7	997,2	1001,1	1004,2	1007,6	1010,9	1013,5	1016,6

Daraus stellt sich dann der Elasticitätscoefficient E von Glas folgendermassen dar:

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
beob.	—	7,6 ₈₈	7,6 ₄₅	7,6 ₂₁	7,5 ₉₅	7,5 ₆₅	7,5 ₄₁	7,5 ₁₆	7,4 ₉₁	7,4 ₇₂	7,4 ₄₉
ber.	7,6 ₉₂	7,6 ₈₈	7,6 ₄₃	7,6 ₁₈	7,5 ₉₃	7,5 ₅₉	7,5 ₄₄	7,5 ₁₉	7,4 ₉₅	7,4 ₇₆	7,4 ₄₅

Für die Aenderung des Elasticitätscoefficienten von homogenem Glase mit der Temperatur gilt also die lineare Function:

$$E = E_0 (1 - 0,000321 \cdot t), \text{ wo } E_0 = 7,6_{92}.$$

Torsionsbeobachtungen an Zink, Kupfer, Zinn.

Zu diesen Beobachtungen benutzte ich einen sehr genauen, Hrn. Prof. Voigt gehörenden Apparat, welchen derselbe mir gütigst zur Verfügung stellte. Die Methode ist schon ausführlich beschrieben worden.¹⁾ Ich will daher nur hervorheben, dass die gegenseitige Drehung zweier Querschnitte der Stäbchen an auf den Stäbchen mit Klammern befestigten Spiegeln mittelst Fernrohr und Scala (Abstand von den Spiegeln $A = 5165$ mm) beobachtet wurde und ein ähnliches Verfahren wie bei den Biegungsbeobachtungen die Elimination der Reibung gestattete.

Die folgenden Tabellen enthalten ausser den in Rechnung zu ziehenden Dimensionen $L B D$ in Millimetern zunächst die Belastung P in Grammen und die Temperatur ϑ der

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 185. 1876; Sitzungsber. der Kgl. Preuss. Ak. d. Wiss. zu Berlin. 10. p. 997. 1884.

Beobachtung, darauf in zwei Reihen die Anzahl σ der Scalentheile (Millimeter), um welche die Scalenbilder sich gegenseitig verschoben bei einer Belastung Sa (Wagschale) und $Sa + P$, ferner noch σ_0 als den Scalentheil, von welchem aus die Drehung stattfand. Daraus ist nach der Formel:

$$\frac{\sigma + \sigma_0}{A} = \operatorname{tg} 2(\tau + \tau_0),$$

die jeder Belastung entsprechende Drehung τ und die für 1 g Belastung gültige τ_1 berechnet. ρ bedeutet wieder den Reibungswerth, findet hier aber, da er eliminirt wird, keine besondere Verwendung.

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Torsionscoëfficient T nach folgender von De Saint-Venant aufgestellten Formel:

$$T = \frac{3 \cdot R \cdot L}{r_1 \cdot B \cdot D^3 \cdot \left(1 - \frac{3\lambda \cdot D}{16 B}\right)},$$

in welcher R der Hebelarm ist, an dem die Belastung P wirkt, welcher für den Apparat = 36,79 mm war, λ aber eine complicirte Function des Verhältnisses B/D bezeichnet, die für Werthe des Verhältnisses, welche die Grösse 2 übersteigen, merklich constant = 3,361 ist.

Drillungen.

A Zink.

Zn Nr. 1.	$L = 48,0;$	$B = 5,99;$	$D = 1,50;$	$P = 50;$	$\vartheta = 21^\circ.$
		$P = Sa$	$Sa + P$		
(rechte Rolle) r. R.	$\sigma = 11,7$	54,3	$\sigma_0 = - 87$	$\varrho = 1,7$	
(linke Rolle) l. R.	$\sigma = 10,9$	53,5	$\sigma_0 = + 205$	$\varrho = 3,3$	
	r. R.	$r_1 = 0,000\ 082\ 5$			
	l. R.	$r_1 = 0,000\ 080\ 2$		$T = 3, S_{25}.$	
	Mittel	$r_1 = 0,000\ 081\ 4$			
Zn Nr. 3.	$L = 48,17;$	$B = 6,0;$	$D = 1,466;$	$P = 50;$	$\vartheta = 21^\circ.$
	l. R.	$\sigma = 12,4$	56,8	$\sigma_0 = - 4$	$\varrho = 2,2$
	r. R.	$\sigma = 13,6$	59,3	$\sigma_0 = - 30$	$\varrho = 0,5$
	l. R.	$r_1 = 0,000\ 088\ 5$			
	r. R.	$r_1 = 0,000\ 086\ 0$		$T = 3, S_{15}.$	
	Mittel	$r_1 = 0,000\ 087\ 2$			

Zn Nr. 4.	$L = 48,73;$	$B = 5,984;$	$D = 1,49;$	$P = 50;$	$\vartheta = 22^\circ.$
l. R.	$\sigma = 9,9$	54,1	$\sigma_0 = + 105$	$\varrho = 3,4$	
r. R.	$\sigma = 12,9$	55,9	$\sigma_0 = + 85$	$\varrho = 0,3$	
l. R.	$r_1 = 0,000$	085 5			
r. R.	$r_1 = 0,000$	083 2			$T = 3,5_{21}.$
Mittel	$r_1 = 0,000$	084 4			

Daraus folgt als Mittelwerth: $T = 3,5_2,$
 und wenn ich setze $T = 1/T$: $T = 0,26.$

Da nun:

$$E = \frac{u \cdot (2u + 3\lambda)}{u + \lambda}; \quad T = u; \quad a - b = 2u; \quad \lambda = b,$$

so folgt $\lambda = 7,29,$ und da gefunden ist: $E_{\vartheta = 21,5^\circ} = 10,1_{45},$ so resultiren daraus die

Elasticitätsconstanten des Zinks

$$a = 14,94 \quad b = 7,29 \quad a = 2,05 \cdot b.$$

B Zinn.

Sn Nr. 1.	$L = 50,1;$	$B = 6,18;$	$D = 1,47;$	$P = 20;$	$\vartheta = 22^\circ.$
l. R.	$\sigma = 20,8$	65,3	$\sigma_0 = + 23$	$\varrho = 4,2$	
r. R.	$\sigma = 12,5$	56,2	$\sigma_0 = + 20$	$\varrho = 0,3$	
l. R.	$r_1 = 0,000$	215			
r. R.	$r_1 = 0,000$	212			$T = 1,5_{53}.$
Mittel	$r_1 = 0,000$	213			

Sn Nr. 2.	$L = 51,0;$	$D = 1,375;$	$B = 6,16;$	$P = 10;$	$\vartheta = 21,5^\circ.$
	Sa	$Sa + P$	$Sa + 2P$		
r. R.	$\sigma = 27,0$	53,8	81,0	$\sigma_0 = - 70$	$\varrho = 1,3$
l. R.	$\sigma = 25,5$	52,2	79,0	$\sigma_0 = + 35$	$\varrho = 3,3$
r. R.	$r_1 = 0,000$	260			
l. R.	$r_1 = 0,000$	262			$T = 1,5_{73}.$
Mittel	$r_1 = 0,000$	261			

wiederholt für $L = 47,0.$

	Sa	$Sa + P$	$Sa + 2P$		
l. R.	$\sigma = 21,8$	47,7	74,0	$\varrho = 5,0$	$\sigma_0 = + 200$
r. R.	$\sigma = 20,8$	46,5	73,1	$\varrho = 7,5$	$\sigma_0 = 0$
l. R.	$r_1 = 0,000$	251			
r. R.	$r_1 = 0,000$	251			$T = 1,5_{13},$
Mittel	$r_1 = 0,000$	251			

$$\text{Mittel } T = 1,5_{40}.$$

Sn Nr. 4. $L = 49,75$; $D = 1,424$; $B = 6,344$; $P = 10$; $\vartheta = 22^\circ$.

Sa $Sa+P$ $Sa+2P$

l. R. $\sigma = 17,3$ $41,0$ $64,9$ $\sigma_0 = + 17$ $q = 3,3$

r. R. $\sigma = 18,1$ $42,6$ $66,7$ $\sigma_0 = - 51$ $q = 1,2$

l. R. $r_1 = 0,000$ 230

r. R. $r_1 = 0,000$ 236

$T = 1,5_{31}$.

Mittel $r_1 = 0,000$ 233

Mittelwerth: $T = 1,5_{43}$,

$T = 0,65$.

Gefunden war: $E = 4,3_{78}$, daraus die

Elasticitätsconstanten von Zinn

$a = 11,5$ $b = 8,4$ $a = 1,4 \cdot b$.

C Kupfer.

a. rein, ungewalzt (nicht dicht!)

Cu Nr. 1. $L = 47,0$; $B = 5,979$; $D = 1,386$; $P = 50$; $\vartheta = 22^\circ$.

Sa $Sa+P$ $Sa+2P$

l. R. $\sigma = 13,9$ $58,0$ $102,1$ $\sigma_0 = - 111$ $q = 0,8$.

Radius der linken Rolle $R = 36,7$ mm.

l. R. $r_1 = 0,000$ 086 5 .

$T = 4,4_{41}$.

Cu Nr. 2. $L = 49,2$; $B = 5,976$; $D = 1,313$; $P = 50$; $\vartheta = 21^\circ$.

r. R. $\sigma = 16,2$ $71,3$ $\sigma_0 = - 280$ $q = 1,9$

l. R. $\sigma = 16,1$ $71,4$ $\sigma_0 = + 309$ $q = 2,2$

r. R. $r_1 = 0,000$ 106

l. R. $r_1 = 0,000$ 100

Mittel $r_1 = 0,000$ 103

$T = 4,5_{07}$.

Mittelwerth: $T = 4,4_{74}$; $T = 0,22_4$.

Gefunden war: $E = 10,7_{21}$,
 $\vartheta = 21,5$

Daraus die Elasticitätsconstante des reinen ungewalzten Cu:

$a = 11,89$ $b = 2,94$. $a = 4,04 \cdot b$.

b. rein gewalzt.

Cu Nr. 2. $L = 47,2$; $B = 5,103$; $D = 1,162$; $P = 50$; $\vartheta = 20^\circ$.

Sa $Sa+P$ $Sa+2P$

l. R. $\sigma = 24,5$ $108,5$ $192,6$ $\sigma_0 = - 152$ $q = 1,2$

r. R. $\sigma = 26,4$ $110,9$ $195,2$ $\sigma_0 = + 184$ $q = 0,3$

l. R. $r_1 = 0,000$ 163

r. R. $r_1 = 0,000$ 163

Mittel $r_1 = 0,000$ 163

$T = 4,6_{84}$.

Cu Nr. 3. $L=47,3$; $B=5,959$; $D=1,119$; $P=50$; $\theta=20^\circ$.

r. R. $\sigma=24,3$ $103,1$ $\sigma_0=-63$ $\varrho=0,4$

l. R. $\sigma=23,3$ $102,4$ $\sigma_0=+79$ $\varrho=0,9$

r. R. $r_1=0,000\ 153$

l. R. $r_1=0,000\ 153$

Mittel $r_1=0,000\ 153$ $T=4,6_{45}$.

Mittelwerth: $T=4,6_{64}$; $T=0,2_{14}$.

Gefunden war: $E=12,2_{23}$.

Daraus folgen die Elasticitätsconstanten von reinem gewalzten Cu:

$$a=17,08 \quad b=7,75 \quad a=2,2 \cdot b.$$

Die Elasticitätsconstanten des galvanoplastisch niedergeschlagenen Kupfers sind schon von Hrn. Prof. Voigt¹⁾ bestimmt worden als:

$$a=13,4_2 \quad b=6,57_5 \quad a=2,04 \cdot b.$$

Aus den mitgetheilten Zahlenwerthen geht hervor, dass für keines der untersuchten Metalle die Poisson'sche Relation $a=3b$ annähernd erfüllt ist. Abgesehen von dem reinen ungewalzten Kupfer, dessen Beschaffenheit, wie schon verschiedentlich hervorgehoben wurde, keine zufriedenstellende war, und für welches die Beziehung $a=4,04 \cdot b$ gefunden ist, zeigt sich das Verhältniss der beiden Elasticitätsconstanten a und b bei Zinn = 1,4, bei den beiden anderen Sorten Kupfer und bei Zink aber so, dass für diese annähernd die Beziehung besteht:

$$a=2b.$$

1) W. Voigt, Berl. Ber. 38. p. 961. 1883; Berl. Ber. vom 30. Oct. p. 997. 1884.

IX. *Ueber die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung;*
von J. Stefan.

(Aus d. 94. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. vom 4. Juni 1886, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Laplace hat die Theorie der Capillarität aus der Annahme entwickelt, dass zwischen den Theilchen einer Flüssigkeit Kräfte wirken, deren Grösse mit der Entfernung der Theilchen sehr rasch abnimmt, sodass man bei der Berechnung ihrer Wirkungen so verfahren kann, als hätten sie überhaupt nur innerhalb einer sehr kleinen Distanz von Null verschiedene Werthe. Diese sehr kleine Distanz wird auch der Radius der Wirkungssphäre eines Theilchens genannt.

Aus dieser Annahme folgt, dass die Anziehungen, welche ein Theilchen im Inneren der Flüssigkeit erfährt, sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Nur die Theilchen, welche sehr nahe der Oberfläche sich befinden, erfahren einen Zug nach einwärts, der von der Entfernung des Theilchens von der Oberfläche und von der Gestalt der letzteren abhängig ist.

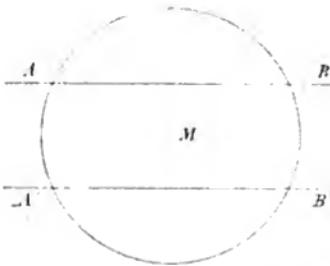
Für den Fall einer ebenen Oberfläche wird ein Theilchen einen Zug nach einwärts erfahren, sobald seine Distanz von der Oberfläche kleiner ist, als der Radius der Wirkungssphäre. Stellt AB (s. die Fig. a. f. S.) die Oberfläche der Flüssigkeit dar, $A'B'$ eine zu ihr parallele Ebene, M einen Punkt, der von diesen beiden Ebenen gleichweit absteht, MA den Radius der Wirkungssphäre, so halten sich im Punkte M die Anziehungen der Theilchen zwischen den Ebenen AB und $A'B'$ das Gleichgewicht; und es bleibt die Resultante der Anziehungen der im Kugelsegmente unterhalb $A'B'$ liegenden Theilchen als Zug nach abwärts, welchen M erfährt, übrig.

An diese aus allen elementaren Darstellungen der Theorie der Capillarität bekannte Betrachtung knüpfe ich nun eine zweite, welche sich auf die Wirkung der Flüssigkeit auf ein ausserhalb derselben befindliches Theilchen bezieht. Dieselbe Figur dient auch zur Darstellung dieses Falles, man braucht nur $A'B'$ als Oberfläche der Flüssigkeit zu nehmen. Es ist

aus der Figur unmittelbar ersichtlich, dass bei derselben Distanz des Theilchens M von $A'B'$ dasselbe von den im Kugelsegmente unterhalb $A'B'$ liegenden Theilchen den gleichen Zug nach abwärts erfährt, wie ein Theilchen, welches in gleicher Entfernung von der Oberfläche innerhalb der Flüssigkeit sich befindet.

Ein Theilchen, welches innerhalb der Flüssigkeit von der Oberfläche weiter entfernt ist, als der Radius der Wirkungssphäre beträgt, kann nach allen Seiten ohne Arbeitsleistung bewegt werden. Wird das Theilchen gegen die Oberfläche bewegt, so erfordert die Bewegung eine Arbeit, sobald die Distanz von der Oberfläche kleiner wird, als der bezeichnete Radius.

Es ist eine bestimmte Arbeit notwendig, um ein Theilchen aus dem Inneren der Flüssigkeit in die ebene Oberfläche derselben zu schaffen. Nach



dem, was über die Anziehung der Flüssigkeit auf ein ausserhalb derselben liegendes Theilchen gesagt wurde, ist genau dieselbe Arbeit auch notwendig, um ein Theilchen aus der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit bis ausserhalb der Wirkungssphäre derselben zu bringen. Durch diesen Satz ist die Beziehung, welche zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung besteht, in der einfachsten Weise dargelegt.

Den Vorgang der Verdampfung hat zuerst Clausius mit der Anschauung, dass die Wärme in Bewegungen der kleinsten Theile der Körper besteht, in Verbindung gebracht. „Betrachten wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwin-

den Vorgang der Verdampfung hat zuerst Clausius mit der Anschauung, dass die Wärme in Bewegungen der kleinsten Theile der Körper besteht, in Verbindung gebracht. „Betrachten wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwin-

digkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.“¹⁾)

Die Oberfläche der Flüssigkeit soll eben und horizontal angenommen werden. Man kann dann sagen, alle jene Molecüle in der Oberfläche, deren verticale Componente der Geschwindigkeit eine gewisse Grösse übersteigt, werden die Flüssigkeit verlassen. Diese Grösse ist bestimmt durch die Bedingung, dass der ihr entsprechende Theil der lebendigen Kraft des Molecüls gleich ist der Arbeit, welche nothwendig ist, um dasselbe aus der Oberfläche der Flüssigkeit über die Wirkungssphäre derselben hinaus zu führen.

Ist der Raum über der Flüssigkeit ein begrenzter, so füllt sich derselbe mit Dampf. Hat dieser jene Dichte erlangt, bei welcher die Zahl der Molecüle, welche die Flüssigkeit in der Zeiteinheit verlassen, gleich ist der Zahl derjenigen, welche zu ihr zurückkehren, so ist der Beharrungszustand erreicht. Die Dichte des Dampfes ist dann die grösste Dichte, die er bei der vorhandenen Temperatur besitzen kann. Diese Dichte ist um so grösser, je kleiner die Arbeit ist, welche zur Entfernung eines Molecüls aus der Oberfläche genügt, und je grösser die Zahl der Molecüle ist, deren verticale Geschwindigkeit die dieser Arbeit entsprechende Grösse übersteigt. Mit steigender Temperatur nimmt die bezeichnete Arbeit ab und zugleich die Zahl der Molecüle, welche grössere Geschwindigkeiten besitzen, zu. Aus beiden Gründen wächst die Dampfdichte mit steigender Temperatur.

Ist die Oberfläche der Flüssigkeit nicht eben, sondern concav, so lehrt eine der obigen analoge elementare Betrachtung, dass in einem Punkte innerhalb der Flüssigkeit der Zug nach einwärts kleiner ist, als bei ebener Oberfläche in gleicher Distanz von derselben. Für einen Punkt ausserhalb der Flüssigkeit stellt sich die Sache anders. Der Zug nach einwärts ist in demselben grösser, als bei ebener Oberfläche. Die zur Fortführung eines Molecüls aus der Oberfläche nothwendige Arbeit ist grösser bei concaver als bei

1) Clausius, Pogg. Ann. 100. p. 361. 1857.

Ann d. Phys. u. Chem. N. F. XXIX.

ebener Oberfläche, und damit hängt zusammen, dass die Dichte des gesättigten Dampfes über einer concaven Oberfläche geringer ist, als über einer ebenen. Auf dieses Verhalten hat schon W. Thomson aufmerksam gemacht, der zum Nachweis desselben auf einem ganz anderen, von jeder moleculartheoretischen Betrachtung unabhängigen Wege gelangt ist. Dass die Dichte des gesättigten Dampfes über einer convexen Oberfläche grösser ist, als über einer ebenen, lässt sich auf dieselbe Weise leicht darlegen.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist vorausgesetzt worden, dass die Dichte der Flüssigkeit im Inneren derselben wie auch in unmittelbarer Nähe der Oberfläche überall dieselbe ist, und ferner noch, dass der Zug, welcher von dem Dampfe oder Gase über der Flüssigkeit auf ein Theilchen ausgeübt wird, gegen jenen, der von der tropfbaren Flüssigkeit ausgeht, vernachlässigt werden kann. Unter diesen Voraussetzungen erhält die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche derselben zu schaffen, noch eine andere einfache Bedeutung.

Die Grundgleichung der Hydrostatik kann man in die Form:

$$(1) \quad dp = \rho S ds$$

bringen. dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds , ρ die Dichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung von ds wirkende Kraft.

Bezieht man die Gleichung (1) auf eine endliche Strecke zwischen zwei Punkten M_1 und M_2 , in welchen der Druck die Werthe p_1 und p_2 hat, so verwandelt sich dieselbe unter der Voraussetzung, dass ρ constant ist, in:

$$(2) \quad p_2 - p_1 = \rho A,$$

und bedeutet A die Arbeit, welche die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte bei der Ueberführung der Masseneinheit aus dem Punkte M_1 in den Punkt M_2 leisten.

Liegt M_1 in der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit, M_2 im Inneren derselben, so ist, wenn von äusseren Kräften abgesehen wird, A die Arbeit, welche die Molecularkräfte

leisten, wenn die Masseneinheit aus der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit versetzt wird, oder auch die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, wenn die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche gebracht wird.

In der oben skizzirten Theorie der Verdampfung ist vorausgesetzt worden, dass die Molecüle des Dampfes von jenen der Flüssigkeit in keiner Weise verschieden sind. Unter dieser Voraussetzung ist die Verdampfungswärme der Arbeit A äquivalent und sie kann zur Bestimmung des Druckes p_2 im Inneren der Flüssigkeit benutzt werden. Derselbe ist um ρA grösser, als der Druck p_1 an der Oberfläche.

Die Verdampfungswärme des Aethyläthers beträgt bei 0° C. 86 Calorien. Die Umwandlung dieser Zahl in mechanisches Maass erfolgt durch Multiplication derselben mit dem mechanischen Aequivalente der Wärme = 42400 (g-cm). Wählt man den Druck einer Atmosphäre auf ein Quadratcentimeter als Kräfteinheit, so ist diese Zahl durch 1033 zu dividiren. Die Zahl der Calorien wird also durch Multiplication mit 41 auf dieses specielle Maass gebracht. Die Verdampfungswärme des Aethers ist nach diesem Maasse = 3526. Wenn die Dichte des Aethers $\rho = 0,73$ gesetzt wird, so erhält man $\rho A = 2574$, d. h. der Druck im Inneren der Flüssigkeit ist um 2574 Atmosphären grösser, als der, welcher von aussen gegen ihre Oberfläche ausgeübt wird, und den sie auch selbst nach aussen hin ausübt.

Dieser grosse Werth, welcher für den durch die molecularen Kräfte in einer Flüssigkeit bedingten inneren Druck sich ergibt, ist um so auffallender, wenn man beachtet, dass die Grösse ρA auch die auf die Einheit der Fläche reducirte Anziehung bedeutet, welche zwei aneinander liegende Theile der Flüssigkeit im Inneren derselben aufeinander ausüben. Diese Anziehung ist von derselben Grössenordnung, wie die Zugkräfte, welche zum Zerreißen fester Körper erforderlich sind. Das Resultat ist allerdings unter der Voraussetzung gewonnen, dass die Arbeit der Verdampfung lediglich in der Trennung der Molecüle und nicht auch in Veränderungen derselben besteht. Es können aber die Molecüle der Flüssig-

keit Aggregate von Dampfmoleculen sein. Die zur Ver-
setzung eines Moleculs der Flüssigkeit in die Oberfläche
nöthige Arbeit ist dann kleiner, als die zur Verdampfung
dieses Moleculs erforderliche, denn in letzterer ist auch noch
die Arbeit der Zertheilung des zusammengesetzten in ein-
fache Molecüle enthalten. In diesem Falle ist der für ρA
berechnete Werth zu gross. Es führen aber auch andere
Betrachtungen, wenn nicht zu gleichen, doch ebenfalls zu sehr
hohen Werthen des inneren Druckes. So findet Van der
Waals aus den Werthen des Druckes und Volumens und
der Temperatur des Aethers im kritischen Zustande für den
inneren Druck in demselben bei 0° den Werth von 1400 At-
mosphären.

Wenn der Druck in der Flüssigkeit von der Oberfläche
nach einwärts rasch zu einem sehr grossen Werthe ansteigt,
dann wird eine andere der gemachten Annahme unzulässig,
nämlich die Annahme, dass die Dichte der Flüssigkeit bis
an ihre Oberfläche constant bleibt. Wenn die Wirkungssphäre
der Molecularkraft, wie in der Theorie der Capillarität
vorausgesetzt wird, eine sehr grosse Anzahl von Moleculen
umfasst, so muss man vielmehr annehmen, dass die Dichte
der Flüssigkeit von ihrem grossen Werthe im Inneren in
continuirlicher Weise bis zu dem kleinen Werthe abnimmt,
welchen sie in dem über der Flüssigkeit befindlichen Dampf
besitzt. Die vorausgehenden Betrachtungen haben dann keine
Berechtigung mehr, und es entsteht die Frage, ob auch unter
der Annahme einer continuirlichen Dichtenänderung für den
molecularen Druck im Inneren der Flüssigkeiten Werthe von
derselben bedeutenden Grösse sich ergeben.

Die Gleichung (1) lässt sich auch auf diesen Fall an-
wenden, und sie führt zu einer der Formel (2) analogen,
wenn das Gesetz gegeben ist, welches die Dichte der Flüssig-
keit als Function des Druckes bestimmt. Um gleich einen
besonderen Fall zu haben, will ich annehmen, dass für die
Flüssigkeit sowie für den über ihr befindlichen Dampf zwi-
schen dem inneren Drucke p und dem specifischen Volumen
die Gleichung:

$$(3) \quad p(v - b) = C$$

besteht. Von b und C soll vorausgesetzt werden, dass sie von p und v unabhängig sind. Es schliesst dies die Voraussetzung in sich, dass die Molecüle der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind.

In der Gleichung (1) kann man ρ durch den reciproken Werth von v ersetzen und schreiben:

$$(4) \quad v dp = S ds.$$

Integriert man diese Gleichung über eine endliche Strecke, so bedeutet das Integral von $S ds$ die Arbeit, welche die Kräfte in der Flüssigkeit leisten, wenn die Masseneinheit vom Anfangs- zum Endpunkte dieser Strecke transportirt wird. Diese Arbeit ist dem Integral von $v dp$ äquivalent.

Nimmt man den Werth von v aus (3), so wird:

$$v dp = \frac{C dp}{p} + b dp$$

und das Integral von $v dp$ zwischen zwei Punkten M_1 und M_2 , in denen p und v die Werthe p_1, v_1 und p_2, v_2 haben:

$$= C \log \frac{p_2}{p_1} + b(p_2 - p_1).$$

Der zugehörige Werth des Integrals von $S ds$ soll mit $2B'$ bezeichnet werden. Es ist dann:

$$(5) \quad 2B = C \log \frac{p_2}{p_1} + b(p_2 - p_1),$$

oder, wenn man b mit Hülfe der Gleichung (3) eliminiert:

$$(6) \quad 2B = C \log \frac{p_2}{p_1} + p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Der Punkt M_1 soll im Dampfraume, der Punkt M_2 im Inneren der Flüssigkeit liegen. p_1 bedeutet den inneren Druck des gesättigten Dampfes, welcher bei kleiner Dichte des Dampfes mit dem äusseren Drucke gleich angenommen werden kann.

Das spezifische Volumen des Dampfes v_1 ist im Vergleich zu b sehr gross, man kann $p_1 v_1$ unmittelbar durch C ersetzen. Nimmt man ferner an, dass B die Verdampfungswärme der Flüssigkeit bedeutet, so sind alle Grössen in der

Gleichung (6) gegeben bis auf p_2 , welches aus derselben bestimmt werden kann.

Für Aether ist bei der Temperatur 0° die Grösse $C = 302$, wenn der Druck einer Atmosphäre als Einheit angenommen und zugleich vorausgesetzt wird, dass das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac für den Aetherdampf bei dieser Temperatur Anwendung finden darf. Ferner ist:

$$p_1 = 0,241, \quad v_2 = 1,37, \quad B = 3526.$$

Für p_2 erhält man einen noch grösseren Werth als früher, nämlich 3270 Atmosphären.

Gelingt es, den inneren Druck einer Flüssigkeit auf eine andere Weise zu bestimmen, so kann die Gleichung (6) zur Berechnung von B verwendet werden. B ist dann der mechanische Werth der Aggregation der Flüssigkeit für die Masseneinheit derselben.

Differenzirt man die Gleichung (3) unter der Voraussetzung, dass C nur von der Temperatur abhängig ist, und letztere constant bleibt, so folgt:

$$(7) \quad \left(dp + \frac{dp}{dv} dv \right) (v - b) + p dv = 0.$$

Darin soll dp eine willkürliche Aenderung des äusseren auf der Flüssigkeit lastenden Druckes, dv die zugehörige Aenderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit bedeuten. $(dp/dv) dv$ ist dann die durch diese Volumenänderung bedingte Aenderung des molecularen Druckes. Setzt man:

$$\beta = - \frac{dv}{v dp},$$

so ist β der Compressionscoefficient der Flüssigkeit. Nach Einführung dieses Coefficienten und nach Elimination von $v - b$ verwandelt sich die Gleichung (7) in:

$$\left(p^2 + C \frac{dp}{dv} \right) \beta v = C.$$

In erster Annäherung kann man p mit dem inneren Druck selbst identificiren und $C (dp/dv)$ gegen p^2 vernachlässigen. es bleibt dann zur Bestimmung von p die Gleichung:

$$p^2 \beta v = C.$$

Für Aether ist nach Amagat bei 0° der Coefficient $\beta = 110 \cdot 10^{-6}$. Man erhält somit $p = 1415$ Atmosphären. Aus der Formel (6) folgt dann $B = 2129$. Dividirt man diese Zahl durch 41, so gibt der Quotient 52 den mechanischen Werth der Aggregation in Calorien. Dieser Werth ist, wie erwartet werden muss, kleiner als die Verdampfungswärme des Aethers = 86.

Macht man mit Van der Waals die Annahme, dass p dem Quadrate des specifischen Volumens verkehrt proportional ist, so kann man das Glied $C(dp/dv)$ auch noch in Rechnung ziehen. Man erhält dann $p = 1800$ Atmosphären. $B = 59$ Calorien.

Für Schwefelkohlenstoff findet man auf dieselbe Weise:

$$p = 2728, \quad B = 57, \quad \text{für Wasser } p = 6578 \text{ und } B = 275.$$

Zur Berechnung der Erscheinungen der Capillarität ist es nicht nothwendig, über die Natur der Molecularkräfte ganz bestimmte Voraussetzungen zu machen, es genügt schon die einfache Feststellung, dass jede Vergrösserung oder Verminderung der Oberfläche einer Flüssigkeit einen Aufwand oder Gewinn von mechanischer Arbeit bedinge. Die bisher ausgeführten Messungen ergaben das Resultat, dass eine blossе Veränderung der Gestalt der Oberfläche keinen Arbeitsaufwand erfordert, sondern ein solcher nur bei einer Veränderung der Grösse der Oberfläche auftritt und dieser Veränderung proportional ist. Daraus muss man schliessen, dass der Radius der Wirkungssphäre für die anziehenden Kräfte zwischen den Moleculen der Flüssigkeit eine sehr kleine Grösse gegen die bei den Beobachtungen vorkommenden Krümmungsradien der Oberfläche ist. Trotz der Kleinheit dieses Radius sind aber die von einem Molecül ausgeübten Kräfte, welche Laplace bei seinen Rechnungen annimmt, doch fernwirkende Kräfte, deren Wirkung sich über eine sehr grosse Zahl von Moleculen erstreckt.

Man kann aber auch annehmen, dass solche anziehende Kräfte nur zwischen den unmittelbar an einander liegenden, oder sich berührenden Moleculen ausgeübt werden, ähnlich wie es bezüglich der Affinitätskräfte angenommen wird, welche

die Atome zu einem Molecül vereinigen. Man kann dann sagen, dass im Inneren der Flüssigkeit jedes Molecül an eine gewisse Anzahl von Nachbarmolecülen gebunden ist. Ein Molecül in der Oberfläche ist an weniger Nachbarn gebunden, im Mittel nur an halb so viele, als ein Molecül im Inneren. Wird ein Molecül aus dem Inneren in die Oberfläche transportirt, so wird dabei die Hälfte der bestehenden Bindungen zu lösen und die der Lösung dieser Bindungen entsprechende Arbeit zu leisten sein. Dieselbe Anzahl von Bindungen ist aber auch zu lösen, dieselbe mechanische Arbeit ist zu leisten, wenn ein Molecül aus der Oberfläche der Flüssigkeit herausgezogen werden soll. Es ergibt sich also auch aus dieser Anschauung dieselbe Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung, welche im Eingange dieser Abhandlung dargestellt worden ist.

Von dieser Annahme ausgehend, kann man auch zu einer Formel gelangen, welche die Grösse des mittleren Durchmessers eines Molecüls zu berechnen gestattet.

Aus den capillaren Eigenschaften einer Flüssigkeit kann man den Betrag von mechanischer Arbeit ableiten, welche nothwendig ist, um die freie Oberfläche der Flüssigkeit um 1 qcm zu vergrössern. Wird diese Vergrösserung der Oberfläche mit Hülfe der berechneten Arbeit ausgeführt, so tritt gleichzeitig eine Abkühlung der Flüssigkeit ein, worauf zuerst W. Thomson aufmerksam gemacht hat. Zur Erhaltung der ursprünglichen Temperatur ist also noch die Zufuhr einer Wärmemenge erforderlich. Diese stellt zusammen mit der mechanischen Arbeit den Aufwand an Energie dar, welche nothwendig ist, um die Anzahl Molecüle, welche auf 1 qcm der Oberfläche entfallen, aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche zu schaffen. Diesen Aufwand an Energie kann man nun auch demjenigen gleichsetzen, welcher genügt, um jene Menge der Flüssigkeit, welche dieselbe Anzahl von Molecülen enthält, in Dampf zu verwandeln. Man kann diesen Satz auch so aussprechen: Die Vergrösserung der Oberfläche der Flüssigkeit um den Querschnitt eines Molecüls erfordert denselben Aufwand an Energie, wie die Verdampfung eines Molecüls. Man gelangt so zu einem Ausdrucke

für den Quotienten aus dem Volumen und dem Querschnitte eines Molecüls. Für Aether findet man diesen Quotienten $= 21 \cdot 10^{-9}$ cm.

In der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung¹⁾ habe ich den Durchmesser eines Molecüls des Aetherdampfes $= 89 \cdot 10^{-9}$ cm angegeben. Zur Berechnung desselben wurden der aus den Verdampfungsversuchen abgeleitete Diffusionscoëfficient und die Formel benutzt, welche ich in der dynamischen Theorie der Diffusion²⁾ für diesen Coëfficienten unter der Voraussetzung abgeleitet habe, dass die Molecüle der diffundirenden Gase wie elastische Kugeln betrachtet werden dürfen.

Die Arbeit, welche zur Herstellung einer sehr dünnen flüssigen Lamelle erforderlich ist, wurde zuerst von W. Thomson mit der Verdampfungswärme zu dem Zwecke in Vergleich gebracht, um eine Vorstellung von der Grösse eines Molecüls zu gewinnen.

X. Ueber die Radiophonie; von A. Heritsch.

(Hierzu Taf. V Fig. 22–25.)

Eine vorläufige Mittheilung über die Beobachtungen, welche den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden, habe ich schon im Jahre 1883 in der Zeitschrift der russischen chemischen und physikalischen Gesellschaft zu St. Petersburg unter dem Titel: „Ueber einen besonderen Fall der Radiophonie“ publicirt. Erst jetzt gewinne ich die Möglichkeit, die daselbst kurz berichteten Thatsachen eingehender zu erläutern.

In Bezug auf die Art und Weise, wie die Schallwellen bei der Radiophonie entstehen können, gibt es eine von Graham Bell herrührende Hypothese.³⁾ Von allen in dieser Hinsicht von ihm untersuchten Körpern ist das Russschwarz

1) Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 385. 1873.

2) Stefan, Wien. Ber. 65. 2. Abth. p. 323. 1872.

3) Graham Bell, Compt. rend. 92. p. 1206. 1881.

das einzige, welches von ihm in seiner Hypothese berücksichtigt wird. Dieser Körper vermag sehr grosse Mengen von Gasen zu verdichten, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Aus den von Hrn. Kayser¹⁾ angegebenen Thatsachen geht hervor, dass die Buchsbaumkohle schon bei einer Temperatur von 50° so viel wie gar keine Luft verdichtet, d. h. dass bei der oben erwähnten Temperatur keine Verminderung des Druckes infolge der Absorption mehr wahrzunehmen ist. Ob es auch heissen soll, dass überhaupt bei höheren Temperaturen keine Absorption von Gasen durch Kohle mehr stattfindet, wage ich nicht zu behaupten. Jedenfalls scheint man berechtigt zu sein, mit Sicherheit anzunehmen, dass bei Glühhitze keine Spuren von Gasen mehr durch diesen Körper absorbiert werden. Eben bei dieser hohen Temperatur habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob die in Rede stehende Hypothese haltbar sei. Die einfachste Form des Versuches besteht darin, dass man eine ziemlich dicke und lange Coaksplatte zuerst in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners bis zum Glühen erhitzt und dann möglichst rasch in eine geeignete Glasröhre hineinbringt und, bevor sie dunkel wird, der abwechselnden Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt. In dieser Form gewährt der Versuch noch den Vortheil, dass man auch die Veränderung der radiophonischen Töne nach ihrer Intensität mit der Abkühlung der zu untersuchenden Platte beobachten kann. Entgegen den Consequenzen der Bell'schen Hypothese schienen die Töne in dem Maasse schwächer zu werden, wie die Coaksplatte sich abkühlte. Dieser Versuch gelingt sowohl mit den Sonnenstrahlen, als mit denen von viel schwächeren künstlichen Lichtquellen, z. B. Drummond'schen Kalklicht.

Diese Thatsache allein ist von entscheidender Bedeutung für die Unhaltbarkeit der von Bell vorgebrachten Hypothese. denn diese gründet sich ja auf die Vermuthung, dass die durch Kohle und derartige Körper absorbirten Gase (gewöhnlich die der Luft) bei der intermittirenden Wirkung der Lichtstrahlen sich ganz wenig erhitzen und abkühlen.

1) H. Kayser, Wied. Ann. 12. p. 526. 1881.

und somit theilweise aus den Poren des Körpers entweichen und sofort wieder von demselben absorbiert werden. Auf diese Weise soll auf der Oberfläche des der Wirkung des Lichtes ausgesetzten Körpers eine Verdünnung und Verdichtung der Luft, also eine Schallwelle entstehen. Ist aber die absorbierte Luft durch die Einwirkung einer hohen Temperatur gänzlich aus einem solchen Körper verdrängt, so könnte unter diesen Umständen keine Radiophonie mehr durch denselben hervorgebracht werden. Dies ist aber nicht der Fall.

Die Coaksplatte kann noch viel stärker erhitzt werden, ja sogar bis zur Hitze des electricischen Lichtbogens, was durch einen hinreichend starken, wohl ausgewählten Strom leicht zu erreichen ist. Dabei ist sehr zu berücksichtigen, dass die zum Versuch angewendete Coaksplatte ihrer ganzen Länge nach eine gleichmässige Dicke habe; sonst gelingt der Versuch nicht (s. w. u.).

In meinen Versuchen bediente ich mich einer Art Edison'scher Glühlampen. In eine sehr dünne viereckige Coaksplatte von ungefähr 6 cm Länge und 2 cm Breite ist in ihrer Mitte, parallel den zwei längeren Seiten, ein schmaler Spalt geschnitten, welcher, an dem einen Rande beginnend, 1 cm von dem entgegengesetzten Rande entfernt aufhört. Mit ihrem gespaltenen Rande wird die Platte in senkrechter Stellung in einer Fig. 22 dargestellten Klemme befestigt, bestehend aus einer kupfernen, durch eine Elfenbeinplatte (*c*) in zwei von einander electricisch isolirte Theile getheilten Scheibe (Fig. 23), auf welcher zwei Klötzchen stehen, deren jedes einen zu der Elfenbeinplatte senkrecht gerichteten Schlitz trägt. In letzteren ist die Platte mit ihrem gespaltenen Rande einfach hineingesetzt. Mit den Klötzchen sind zwei unter der Scheibe angebrachte Klemmschrauben verbunden, durch welche der Strom geleitet wird. Die so aufgestellte Platte wird mit einer passenden Glasröhre bedeckt, welche mit ihrem unteren Rande auf der Scheibe ruht. Den oberen Rand der Röhre verbindet man durch einen Kautschukschlauch mit einem Hörtrichter, wie er bei dem Mercadier'schen Radiophon gebräuchlich ist.¹⁾

1) Mercadier, Journ. de Phys. théor. et appl. 10. p. 53. 1881.

Um anhaltende Töne von einer bestimmten Höhe zu bekommen, habe ich zur Drehung der das Licht unterbrechenden Scheibe den allbekannten Rotationsapparat von von Helmholtz angewendet. Bis zu einer gewissen Grenze sind die durch die oben beschriebene und durch den von 36 Bunsen'schen Elementen erzeugten electricischen Strom in der bis zum Weissglühen erhitzten Coaksplatte hervorgebrachten Töne desto hörbarer, je grösser die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Scheibe dreht, d. h. je höher diese Töne sind. Der Versuch kann nur zwei bis drei Minuten dauern, weil schon nach Verlauf dieser kurzen Zeit, besonders wenn die Dicke der Platte nicht gleichmässig ist, mehrere kleine Lichtbogen im Spalt wahrzunehmen sind, welche dieselbe sehr rasch verzehren. Vorher aber vernimmt man laute radiophonische, sehr charakteristische Töne, welche in diesem Falle von der Einwirkung des intermittirenden Sonnenlichtes auf den oberen stark leuchtenden Theil der Coaksplatte ausgehen. Mit den Strahlen einer künstlichen Lichtquelle gelang der Versuch nicht.

Diese Thatsachen schienen mir genügend, um zu beweisen, dass es bei der Radiophonie sehr wenig auf die absorbirten Gase ankommt. Ungeachtet dessen habe ich einen weiteren Schritt in derselben Richtung gemacht, indem ich Flammen der intermittirenden Wirkung der Sonnenstrahlen unterwarf.

Zuerst wurde die Flamme eines gewöhnlichen Stearinlichtes mit einem passenden, an beiden Enden offenen Glaszylinder umgeben und auf die intermittirenden Sonnenstrahlen gerichtet (vgl. Fig. 24). Zum Ausströmen der durch das Brennen entwickelten Gase habe ich an dem oberen Theil des die Flamme umgebenden Rohres eine ziemlich grosse Oeffnung *A* angebracht. Das obere freie Ende der Glasröhre war durch einen Kautschukschlauch mit dem Hörtrichter meines Radiophons verbunden.

Die hierbei erzeugten radiophonischen Töne sind zwar schwach, aber deutlich hörbar. Von Zeit zu Zeit hört man auch dabei ein knarrendes Geräusch, welches wohl vom Knistern des Dochtes herrühren kann.

Ein gleicher Versuch lässt sich auch mit der Flamme

einer Petroleumlampe mit rundem Docht anstellen (Fig. 25). Das zum Einströmen der Luft dienende Gitter war an der der Scheibe des Radiophons zugewendeten Seite mit einem Papierstreifen dicht zugedeckt, damit sich den von der Radiophonie entstehenden Tönen nicht fremde beimischen. Das Lampenglas war an seinem oberen Theil mit einem Ansatzrohr von Messing versehen. Die viel engere Röhre *a* steigt im Inneren des Glases bis zu dessen Mitte herab und steht mittelst eines Kautschukschlauches mit dem Hörtrichter des Radiophons in Verbindung.

Die bei dieser Anordnung von mir deutlich wahrgenommenen radiophonischen Töne sind desto intensiver, je grösser die Flamme ist, welche freilich nicht so gross sein darf, dass das Glas vom Rauche geschwärzt würde. Die Spitze der Flamme und ihr unterer Theil geben kaum noch vernehmbare Töne, während der mittlere Theil derselben sich zu den intermittirenden Sonnenstrahlen gerade so verhält, (wenigstens für mein nicht genügend scharfes Gehörorgan) wie die Flamme des Stearinlichtes.

Um zu entscheiden, ob auch eine dunkle Flamme bei den gleichen Umständen die radiophonischen Töne hervorzubringen vermag, unterwarf ich eine Alkoholflamme dieser Untersuchung, welche nebenbei noch eine viel höhere Temperatur besitzt, als die der Petroleumlampe. Die Anordnung und der Erfolg dieses Versuches waren dieselben, wie bei der Flamme eines Stearinlichtes. Die Sonnenstrahlen vermögen indess nicht zu jeder Jahreszeit in der Flamme die radiophonischen Töne hervorzubringen. Mit einem guten Erfolg gelangen mir diese Versuche während der brennenden Sonnenhitze, die gegen Ende Mai und Anfang Juni d. J. in Südrussland herrschte. Mit einer künstlichen Lichtquelle gelangen die Versuche mit der Flamme nicht.

Die Herren Tyndall¹⁾ und Röntgen²⁾ scheinen der Ansicht zu sein, dass die von ihnen bei den Gasen beob-

1) Tyndall, La Revue scientifique de la France et de l'étranger (3) 1. p. 204. 1881.

2) Röntgen, Wied. Ann. 12. p. 155. 1881.

achteten radiophonischen Töne durch die Absorption der die gasförmigen Körper durchdringenden Lichtstrahlen, also durch regelmässige Schwankung ihrer Temperatur hervorgebracht werden.

Diese Ansicht setzt voraus, dass die Absorption der Lichtstrahlen durch ein Gas in einer Umwandlung derselben in Wärme bestehe. Nun aber lässt sich die Flamme eines Stearinlichtes oder einer Petroleumlampe auch als ein Gas betrachten, und in diesem Gase, wenn die obige Ansicht richtig ist, müssen die radiophonischen Töne dadurch erzeugt werden, dass bei der Flamme unter der Einwirkung der intermittirenden Sonnenstrahlen eine Temperaturschwankung, also Abkühlung und Erwärmung stattfindet.

Ich lasse dahingestellt, ob eben nur die Flamme selbst durch die Sonnenstrahlen erhitzt werden kann, da, wie man sich direct durch einen Versuch überzeugen kann, ihre gasförmigen Producte, nachdem sie zu leuchten aufgehört haben, nicht mehr im Stande sind, bei gleichen Umständen die Radiophonie zu erzeugen.

Kaiserl. Neu-russische Univ. zu Odessa, September 1886.

XI. *Ueber das Spectrum des Germaniums;* *von Gustaf Kobb.*

Das bei diesen Untersuchungen benutzte Germanium wurde mir von dem Hrn. Prof. C. Winkler in Freiberg gütigst zur Verfügung gestellt. Der Spectralapparat ist von Duboscq in Paris construirt und hat sechs Prismen, die mittelst eines Hebels auf das Minimum der Ablenkung eingestellt werden können. Als Messvorrichtung diente eine Mikrometerschraube, mit welcher dem Beobachtungsfernrohre eine feine Bewegung ertheilt werden konnte. Das Ocular ist von Hilger in London construirt und hat als Index eine bis in das halbe Gesichtsfeld reichende Stahlspitze, die von oben mittelst eines kleinen Spiegels beleuchtet wird.

Durch Drehung des Spiegels kann die Intensität der Beleuchtung regulirt werden. Ich kann diese Vorrichtung als sehr praktisch empfehlen.

In dem mit diesem Instrumente erzeugten Sonnenspectrum sieht man wenigstens bei guter Luft im weniger brechbaren Theile die meisten Linien der Ångström'schen Tafeln, im Blau und Violett dagegen eine Fülle von Linien, die in diesen Tafeln nicht zu finden sind. In Bezug auf Schärfe und Klarheit bleibt nur wenig zu wünschen übrig.

Die von einem grossen Inductor von Charpentier in Paris erzeugten Funken schlugen zwischen einer Electrode von Germanium und einer von Platin über. Die Platinlinien sind dabei nicht störend, da sie nur einen Theil des Gesichtsfeldes einnehmen und dadurch leicht erkennbar sind.

Die Germaniumlinien wurden mittelst mikrometrischer Messung des Abstandes von zwei in der Nähe davon liegenden Sonnenlinien nach der von Hrn. Prof. Thalén angewandten Methode in das Sonnenspectrum einregistriert. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Wellenlängen der gemessenen Linien bis auf eine halbe Einheit nebst Bemerkungen über dieselben.

λ	Bemerkungen	λ	Bemerkungen
6336		5131	breit diffus
6020	sehr stark	4813	breit diffus
5892	sehr stark	4742	breit diffus
5255,5		4684,5	scharf schwach
5228,5		4291	diffus schwach
5209		4260,5	diffus schwach
5177,5	breit diffus	4225,5	
5134		4178	diffus schwach

Stockholms Högskolas Fysiska Institut, 19. Juni 1886.

XII. *Ueber eine neue Quecksilberluftpumpe; von Greiner und Friedrichs in Stützerbach.*

Bis jetzt sind drei verschiedene Systeme Quecksilberluftpumpen in Anwendung, nämlich die Geissler'sche, die Töpler'sche und die Sprengel'sche; sämmtliche haben ihre Vorzüge und ihre Nachtheile. Uebelstände sind, z. B. bei der Geissler'schen Pumpe, die nothwendigen vielen Hähne, bei der Töpler'schen, die durch das weitverzweigte Röhrensystem bedingte Zerbrechlichkeit, während sich die Sprengel'sche Pumpe nur für gewisse Arbeiten eignet.

Die umstehend beschriebene Quecksilberluftpumpe erhebt durchaus keinen Anspruch darauf, alle möglichen Nachtheile, die eine Quecksilberluftpumpe aufweisen kann, zu beseitigen, noch alle Vorzüge in sich zu vereinigen; sie soll nur eine leicht übersichtlich und handliche Pumpe sein, die sich für alle Arbeiten eignet und dabei doch die Herstellung eines guten Vacuums ermöglicht.

Diese Luftpumpe zeigt einen ganz eigenthümlich construirten Haupthahn. Derselbe ist ein Dreiweghahn, aber erheblich verschieden von dem der Geissler'schen Pumpe. Der neue Dreiweghahn hat zwei Bohrungen, die zur Axe des Hahnstopfens schräg stehen. Je nachdem der Hahn gedreht wird, öffnet oder verschliesst er den einen oder den anderen Durchgang. Vorzüge dieses Hahnes sind: 1) der dadurch bedingte Wegfall der leidigen Rillenbildung zwischen Hülse und Stopfen in der peripheren Richtung der Bohrungen, wodurch leicht der Hahn undicht wird; 2) treten an Stelle der bei der Geissler'schen Pumpe nöthigen Drehungen von 45° zum Umstellen des Haupthahnes solche von 90 und 180° , was auch viel zur Sicherheit des Arbeitens beiträgt.

Ferner sind die wenigen Schliffstücke mit Quecksilberdichtungen versehen, sodass das etwaige Eindringen der Luft verhütet wird.

Das Arbeiten mit der Pumpe ist sehr einfach, da nur ein einziger Hahn zu bedienen ist.

Beim Heben des Quecksilbers wird der Hahn so gestellt.

dass das Quecksilber in den erweiterten Aufsatz *a* über den Hahn eindringt. Derselbe hat den Zweck, ein gewisses Quantum Quecksilber aufnehmen zu können, ohne dass dasselbe ausspritzt. Hierauf wird durch eine Drehung von 90° der Hahn geschlossen. Nachdem durch Senken des Quecksilbergefäßes das Quecksilber aus der Kugel getreten ist, wird der Hahn um weitere 90° gedreht, sodass die Verbindung mit der Einsaugröhre *b* hergestellt wird.

Nachdem dieses geschehen, wird der

Hahn wieder geschlossen, das Quecksilber zum Steigen genöthigt und dann die Luft durch den Hahn hinausgetrieben u. s. f. Sollen, wie bei den Blutgasanalysen, feuchte Gase aus dem Recipienten gesogen werden, so bedient man sich des einfachen Trockenapparates, der mit Chlorcalcium oder anderen, Feuchtigkeit absorbirenden Materialien gefüllt ist.

Die Quecksilberluftpumpe kann je nach der Grösse und der darin enthaltenen Quecksilbermasse mit oder ohne Hebewerk angefertigt werden.



XIII. *Drahtbandrheostat; von Adolph Grosse.*

Der Hauptbestandtheil dieses Rheostaten ist ein eigenartig hergestelltes Drahtband.

Ein Neusilberdraht von 0,15 mm Stärke ist in Schraubenwindungen um einen baumwollenen Faden gedreht. Der so hergestellte umdrehte Faden wird zu einem Bande verwebt, bei welchem alle Drahtwindungen durch Ketten- und Schussfäden gut isolirt sind. Auf der ganzen Länge des Bandes liegt in der Mitte ein Streifen von Querdrahtfäden offen. Eine Rolle oder ein Schieber kann an beliebiger Stelle mit diesen offenliegenden Fäden in Contact gebracht werden.

Für einen Widerstand von 0 — 1000 Ohm genügen 4 m eines solchen 2 cm breiten Bandes. In einer Hartgummibüchse wird dasselbe auf eine metallene Axe aufgerollt.

An der Peripherie der Büchse ist durch einen Schlitz das eine Ende des Bandes nach aussen gezogen, während das innere Ende mit der Axe in guten Contact gebracht ist. Ueber dem Schlitze, wo das Band nach aussen tritt, ist eine Rolle angebracht, welche eine sichere Verbindung zwischen dem Bande und einer aufgeschraubten Polklemme vermittelt. Die Axe trägt eine Kurbel und ist mit einer zweiten Polklemme verbunden. Die Stromleitung findet demnach in dem Bande einen leicht zu regulirenden Widerstand, welcher durch Ausziehen des Bandes vermindert und durch Aufrollen desselben vergrössert wird.

Sollen Widerstände bis 3000 Ohm und mehr eingeschaltet werden, so ist ein Apparat anderer Construction nöthig. In einem Holzkasten befinden sich dicht nebeneinander zwei Holztrommeln von je 15 cm Durchmesser. Etwa 6 m des oben beschriebenen Bandes, aber von 4 cm Breite, sind mit den Enden an je eine der Holzrollen befestigt.

Zwischen den Trommeln ist eine Contactrolle mit Polklemme angebracht, über welche das Band läuft. Die zweite Polklemme ist durch die Axe der einen Trommel mit einem Ende des Bandes verbunden.

Durch Kurbeldrehung kann nun das ganze Band auf diese Rolle gewunden werden und alsdann findet der Strom von der Axe bis zur Contactrolle den Widerstand des ganzen Bandes. Wird durch eine zweite Kurbel das Band auf die Nachbarrolle gewunden, so wird allmählich der Widerstand bis auf Null vermindert. Eine im Kasten angebrachte Glasplatte ermöglicht ein leichtes Ablesen der im schwarzen Bande gelb eingestickten Widerstandsbezeichnungen. Zweimalige Umdrehung einer Kurbel verändert an diesem Apparate den Widerstand um 500 Ohm.

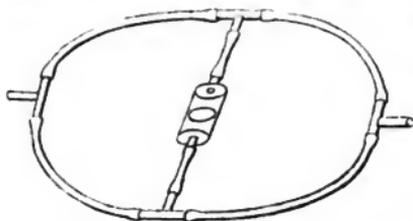
Das Drahtband kann noch zu Widerstandsschaltungen der verschiedensten Art gebraucht werden.

Die Herstellung des Bandes ist der Firma Dr. Stöhrer und Sohn gesetzlich geschützt.

XIV. *Eine Wheatstone'sche Brücke für Luft- und Wasserfluss; von W. Holtz.*

Der vorliegende kleine Apparat war ursprünglich dazu bestimmt, die Widerstände, welche Röhren verschiedener Beschaffenheit der Luft- und Wasserbewegung bieten, nach Art der Wheatstone'schen Brücke miteinander zu vergleichen. Dieser Zweck ist vorläufig nicht erreicht, weil der Apparat in seiner bisherigen Fassung nicht genügend empfindlich ist. Gleichwohl will ich ihn kurz beschreiben, weil er als Demonstrationsapparat zur Erläuterung der Wheatstone'schen Brücke dienen kann. Vier T-förmige Stücke aus Messingrohr sind durch ebensoviele Gummischläuche so miteinander verbunden, dass das Ganze ein ringförmiges in sich geschlossenes Röhrensystem gibt. An zwei gegenüberliegenden Stellen sind Oeffnungen, die eine für den Zufluss, die andere für den Abfluss bestimmt. Die zwischen beiden liegenden Hälften des Ringes communiciren wieder durch

eine Gummiröhre, in deren Mitte ein Glasrohr eingeschaltet ist. In der Mitte der letzteren ist an zwei Coconfäden ein feines Scheibchen aus Papier oder Guttapercha aufgehängt. Sind die vier Röhren, welche die beiden Zweige bilden, ganz



gleich, oder verhalten sich die Widerstände des einen wie die Widerstände des anderen, so fliesst durch das Glasrohr kein Strom, und das Scheibchen wird keine Bewegung zeigen. Im an-

deren Falle erfolgt ein um so grösserer Ausschlag nach der einen oder anderen Seite, je grösser das Missverhältniss der Widerstände, und je stärker die Strömung ist. Sind die Widerstände so abgeglichen, dass das Scheibchen nicht ausschlägt, so lässt sich sofort durch Zusammendrücken einer Gummiröhre ein Ausschlag bewirken.

Vielleicht lässt sich auch eine Wheatstone'sche Brücke für Wärmefluss construiren, in welcher die Zweige aus vier dicken Metallstäben geformt, die eine Verzweigungsstelle stark erhitzt, die andere abgekühlt ist, und zwischen den Zweigen eine Thermosäule eingefügt ist, welche mit einem Galvanometer verbunden ist.

Namenregister zum Jahrgang 1886.

A.

- Alexejew, W., Lösungen 28, 305.
 Arbes, J., s. Mach.
 Auerbach, W., Electricitätsleitung von Metallpulvern 28, 604.
 Aulinger, E., Verhältniss der Weber'schen Theorie der Electrodynamik zu dem von Hertz aufgestellten Princip der Einheit der electricischen Kräfte 27, 119. s. Streintz.

B.

- Bauer, K. L., Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes der Thermometer 27, 480.
 Blasius, E., Japanische magische Spiegel 27, 142. s. Kundt.
 Bohr, C., Abweichung des Sauerstoffes von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei niedrigen Drucken 27, 459.
 Boltzmann, L., Electrodynamik 29, 598.
 Budde, E., Electrodynamische Punktgesetze 29, 488.
 Bunsen, R., Zersetzung des Glases durch Kohlensäure enthaltende capillare Wasserschichten 29, 161.

C.

- Colley, R., Methoden zur Beobachtung electricischer Schwingungen 28, 1.

D.

- Dessau, B., Metallschichten durch Zerstäuben einer Kathode 29, 353.
 Donle, W., Thermoelectrisches Verhalten von Electrolyten 28, 574.

E.

- Edlund, E., Electromotorische Kraft des electricischen Funkens 28, 560. — Unipolare Induction 29, 420.
 Elsas, A., Nobili'sche Farbenringe 29, 331.
 Eötvös, R., Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und Molecularvolumen 27, 448.
 v. Ettingshausen, A., u. W. Nernst, Thermoelectromotorische Kräfte in Metallplatten im magnetischen Felde 29, 343.
 Exner, K., Linsenformel 28, 111. — 29, 484.

F.

- Föppl, A., Maximum der galvanischen Polarisation 27, 187. — Absolute Geschwindigkeit des electricischen Stromes 27, 410. — Vertheilung der electricischen Ladung in Leitern 29, 591.
 Fromme, C., Polarisation durch kleine electromotorische Kräfte 29, 497.
 Fuchs, K., Randwinkel einander berührender Flüssigkeiten 29, 140.

G.

- Gerhardt, R., Rohrflöte 28, 281.
 Graetz, L., Elasticität des Kautschuks 28, 354. — Electricitätsleitung von festen Salzen unter hohem Druck 29, 314.
 Greiner u. Friedrichs, Neue Quecksilberluftpumpe 29, 672.
 Grosse, A., Drahtbandrheostat 29, 674.

H.

- Haga, H., Fortführung der Wärme durch den galvanischen Strom 28, 179.
- Hagenbach, E., Fortpflanzung der Electricität im Telegraphendraht 29, 377.
- Hallwachs, W., Electrometrische Untersuchungen 29, 1 — Potentialverstärker 29, 300.
- Hamburger, M., Zeitdauer des Stosses von Cylindern und Kugeln 28, 653.
- Hansemann, G., Bestimmung der Schwingungsdauer von Magnetstäben 28, 245.
- Hasselberg, B., Schwefelkohlenstoffprismen bei spectrokopischen Beobachtungen von hoher Präcision 27, 415.
- Heim, C., Electricisches Leitungsvermögen übersättigter Salzlösungen 27, 643.
- v. Helmholtz, R., Dämpfe und Nebel 27, 508.
- Hennig, R., Homogenität von Messing, Zink, Kupfer und Eisen 27, 321.
- Heritsch, A., Radiophonie 29, 665.
- Himstedt, F., Ohmbestimmung 28, 338. — Bestimmung der Grösse „v“ 29, 560.
- Holtz, W., Wheatstone'sche Brücke für Luft- und Wasserfluss 29, 675.
- Hoppe, E., Unipolare Induction 29, 544.

J.

- Jahn, H., Chemische Energie und Stromenergie galvanischer Elemente 28, 21 s. Pebal.
- Ihmori, T., Aufnahme des Quecksilberdampfes durch Platinmohr 28, 81 s. Warburg.

K.

- Kalischer, S., Electricitätsentwicklung bei der Condensation von Wasserdampf 29, 407.
- Ketteler, E., Grenzfall der Kristallreflection 28, 230.
- Kiewiet, J., Biegunselasticität von reinem Zink, Kupfer, Zinn und ihren Legirungen 29, 617.

- Kirchhoff, G., Gleichgewichtsvertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln 27, 673.
- Klein, E., Electricisches Leitungsvermögen von Doppelsalzen 27, 151.
- Kobb, G., Spectrum des Germaniums 29, 670.
- König, A., Abwehr 27, 679. — Bestimmung des Elasticitätsmoduls 28, 108. — Raumschauung 28, 366.
- Kohlrausch, F., Absoluter Strommesser für schwache electricische Ströme 27, 403. — Localvariometer 29, 47.
- Kohlrausch, F. u. W., Electrochemisches Aequivalent des Silbers 27, 1.
- Koláček, F., Dampfspannungen 29, 347.
- v. Kolenko, B., Pyroelectricität des Quarzes 29, 416.
- Kollert, J., Galvanometer 29, 491.
- Krüger, R., Bestimmung der verticalen Intensität eines magnetischen Feldes 28, 613.
- Kundt, A., Doppelbrechung des Lichtes in Metallschichten an der Kathode 27, 59. — Electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen 27, 191.
- Kundt, A., u. E. Blasius, Pyroelectricität der Krystalle 28, 145.

L.

- Lahr, J., Grassmann'sche Vocaltheorie 27, 94.
- Lamprecht, R., Einwirkung des Magnets auf electricische Gasentladungen 29, 580.
- v. Lang, V., Bestimmung der Tonhöhe einer Stimmgabel mit dem Hipp'schen Chronoskop 29, 132.
- Lommel, E., Aërostatistische Wage zur Bestimmung der specifischen Gewichte der Gase 27, 144.
- Lorberg, H., Electrodynamik 27, 668.
- Lüdeking, Ch., Specifische Wärmen, specifische Gewichte und Hydrationswärmen der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser 27, 72.

M.

- Mach, E., u. J. Arbes, Totale Reflexion und anomale Dispersion 27, 436.
 Mack, K., Pyroelectriche und optische Beobachtungen am brasilianischen Topas 28, 153.
 Maurer, R., Verhältniss der Quervertraction zur Längendilatation bei Stäben aus Leingallerte 28, 628.
 Meissner, F., Beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung 29, 114.
 Müller-Erzbach, W., Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung 27, 623. — Absorptionskraft bei zunehmender Entfernung 28, 684.
 Muraoka, H., Deformation der Metallplatten durch Schleifen 29, 471.

N.

- Natanson, E. u. L., Dissociation des Untersalpetersäuredampfes 27, 606.
 Nest, W., s. v. Ettingshausen.
 Noak, K., Fluidität von Flüssigkeitsgemischen 27, 289. — von absoluter und verdünnter Essigsäure 28, 666.

O.

- Oberbeck, A., Resonanz electrischer Schwingungen 28, 366.

P.

- Pebal, L., u. H. Jahn, Specifiche Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen 27, 584.
 Pulfrich, C., Elastische Nachwirkung eines Kautschukschlauches und deren Einfluss auf die Constante μ 28, 87.

Q.

- Quincke, G., Capillarconstanten von Flüssigkeiten 27, 219. — Electriche Untersuchungen 28, 529.

R.

- Reinke, J., Spectrophor 27, 444.
 Riecke, E., Pyroelectricität des Turmalins 28, 43.

- Röntgen, W. C., u. J. Schneider, Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 29, 165.

S.

- Sack, H., Inductionskonstanten von Magneten in magnetischen Feldern von verschiedener Stärke 29, 53.
 Schmidt, K., Reflexion an der Grenze krystallinischer elliptisch polarisirender Medien 29, 451.
 Schneider, J., s. Röntgen.
 Schrauf, A., Dispersionsäquivalent von Schwefel 27, 300. — Ausdehnungscoefficient des Schwefels 27, 315.
 Schulze, R., Abänderung des E. Wiedemannschen Pyknometers 28, 144.
 Schumann, O., Dicke der adsorbirten Luftschicht auf Glasflächen 27, 91.
 Siemens, W., Erhaltung der Kraft im Luftmeere der Erde 28, 263.
 Sohneke, L., Electromagnetische Drehung natürlichen Lichtes 27, 203. — Electricisirung von Eis durch Wasserreibung 28, 550.
 Stankewitsch, B. W., Dynamische Gastheorie 29, 153.
 Stefan, J., Theorien der Capillarität und Verdampfung 29, 655.
 Stenger, F., Fluorescenz 28, 201. — Electriche Rückstände 28, 365. — Berichtigung 28, 368.
 Streintz, F., u. E. Aulinger, Galvanische Polarisation des Bleies 27, 178.
 Stscheglaieff, W., Electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Eisenchlorid 28, 168.

T.

- Tumlirz, O., Verhalten des Bergkrystalles im magnetischen Felde 27, 133.

U.

- v. Uljanin, W., Methoden zur Messung electromotorischer Kräfte 27, 657.

V.

- Vogel, H. W., Farbenwahrnehmungen und Photographie in natürlichen Farben 28, 130.
- Voigt, W., Torsion eines rechteckigen Prismas aus homogener krystallinischer Substanz 29, 604.
- Volkman, P., Capillarconstanten von Flüssigkeiten 28, 135. — Mac Cullagh's Theorie der Totalreflexion für isotrope und anisotrope Medien 29, 263.

W.

- v. Waltenhofen, A., Formeln von Müller und Dub für cylindrische Electromagnete 27, 630.
- Warburg, E., u. T. Ihmori, Gewicht und die Ursache der Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern 27, 481.
- Weber, C. L., Galvanisches Leitungsvermögen leichtschmelzbarer Metalllegirungen 27, 145.

Weidmann, G., Elastische und thermische Nachwirkung des Glases 29, 214.

Weinstein, B., Capillarität 27, 544.

Wiedemann, G., Magnetische Untersuchungen 27, 376.

Wien, W., Bei der Beugung des Lichtes auftretende Absorptionserscheinungen 28, 117.

Winkelmann, A., Vorlesungsversuch über Gasdiffusion 27, 479. — Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur 29, 68.

v. Wroblewski, S., Isopyknen 29, 428.

Z.

Zehnder, L., Bestimmung des spezifischen Gewichtes leicht löslicher Substanzen 29, 249.

Zott, A., Permeabilität von Diaphragmen und deren Verwendbarkeit als dialytische Scheidewände 27, 229.

Namenregister.

- erwahnung
graphie in natür-
130.
on eines recht-
aus homogener
bestanz 29, 604.
illarconstanten
28, 135. — Mac
der Totalre-
und anisotrope
- Weidmann, G., Elastische u
thermische Nachwirkung des Ga
ses 29, 214.
- Weinstein, B., Capillarität 2
544.
- Wiedemann, G., Magnetische Un-
tersuchungen 2, 376.
- Wien, W., Bei der Beugung des
Lichtes auftretende Absorption-
erscheinungen 2, 117.
- Winkelmann, A., Versuchsver-
such über Gasdrücke 2, 64
— Abhängigkeit der Wärme-
leitung der Gase von der Tempera-
tur 29, 68.

U.C. BERKELEY LIBRARIES



005869690

APR

**PHYSICS
LIBRARY**

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

