

Körper nicht streng mit den Angaben der Erfahrung übereinstimmt, lassen sich hier bei dem allgemeinen Gesetz wiederholen.

Die Wärmecapacität der Körper besteht aus deren specifischen Wärmen im eigentlichen Sinn und der Wärme, welche diese Körper im latenten Zustande bei Vergrößerung ihres Volums absorbiren. Das Resultat des Versuchs ist demnach ein zusammengesetztes, bei welchem glücklicherweise die eigentliche specifische Wärme genugsam vorherrscht, um das Elementargesetz nicht vollständig zu verstecken.

Bei unseren Versuchen bestimmen wir die Wärmecapacität aller Körper zwischen denselben Temperaturgränzen, und diese Gränzen nehmen nothwendig auf der eignen Thermometerskale jeder Substanz sehr verschiedene Lagen ein. Um für die specifische Wärme zweier Körper ganz vergleichbare Zahlen zu haben, müßte man wahrscheinlich diese specifischen Wärmen bei sehr verschiedenen Punkten der Skale des Quecksilberthermometers nehmen, z. B. bei Temperaturen, bei welchen diese Körper in ihren physischen und chemischen Eigenschaften die größte Analogie, die vollständigste Isomorphie zeigen.

In der That sehen wir oft einen zusammengesetzten Körper, der bei einer gewissen Temperatur vollkommen isomorph ist mit einem zweiten Körper, bei einer andern Temperatur eine eben so vollkommene Isomorphie mit einem dritten zeigen.

Um nur ein wohl bekanntes Beispiel anzuführen, so krystallisirt das schwefelsaure Manganoxydul bei einer Temperatur unterhalb 6° C. mit 7 Aequivalenten Wasser in einerlei Form mit der, in welcher das schwefelsaure Eisenoxydul bei gewöhnlicher Temperatur anschießt, bis zu dem Grade, daß ein Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul regelmäfsig fortwächst, wenn er, unterhalb 6° , in eine Lösung von schwefelsaurem Man-

ganoxydul gebracht wird. Die Lösung dieses selben schwefelsauren Manganoxyduls giebt Krystalle mit 5 Atomen Wasser und von einer mit der ersteren ganz unvereinbaren Form, wenn man sie in einer Temperatur von 7° bis 20° C. hält. In dieser neuen Form ist das schwefelsaure Manganoxydul isomorph mit dem bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten schwefelsauren Kupferoxydul. Zwischen 20° und 30° krystallisirt das Mangansalz mit 4 Aequivalenten Wasser, und seine Krystallform ist verschieden von den beiden ersten, nun einerlei mit der des bei 80° C. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls.

Die (chemischen) Isomorphien eines selben Körpers können sich also vollständig mit der Temperatur verändern. Dieser Umstand muß nothwendig einen merklichen Einfluß auf die Veränderungen der specifischen Wärme ausüben, und das vorstehende Gesetz muß desto strenger auf zwei Substanzen anwendbar erscheinen, je vollkommener deren Isomorphie ist.

Körper, welche zwischen den Temperaturgränzen für die man ihre specifischen Wärmen bestimmt, weich werden, enthalten aufser ihrer specifischen Wärme und ihrer latenten Ausdehnungswärme eine bedeutende Menge ihrer Schmelz oder Entfestigungswärme (*chaleur de désagrégation*). Schon als ich die über die Legirungen erhaltenen Resultate erörterte, nahm ich Gelegenheit auf diese Störungsursache hinzuweisen.

Diese langsame und schrittweise Schmelzung derjenigen Körper, die durch den Zustand der Weichheit gehen, macht die Bestimmung der latenten Wärme, die ihrer Zustandsänderung angehört, sehr ungewiß.

Gewisse Körper, besonders Oxyde, besitzen in der Natur, oder nachdem sie stark geglüht sind, einen starken Zusammenhalt, der immer einer bedeutend geringeren specifischen Wärme entspricht. Die chemische Natur der Körper erleidet oft eine vollständige Aenderung

Körper, welche vor der Zustandsänderung oft entschieden basische oder saure Eigenschaften besitzen, werden zuweilen vollständig indifferent. Es ist nicht zu verwundern, daß eine so vollständige Aenderung in den physischen und chemischen Eigenschaften eine so große in der specifischen Wärme mit sich führt, daß der Körper ganz aus der Klasse tritt, in welche er vermöge seiner Formel natürlich gehört.

Indem ich diese Abhandlung schliesse, füge ich einige Versuche über zwei einfache Körper hinzu, die ich schon in meiner ersten Abhandlung behandelt habe, nämlich über *Kohle* und *Schwefel*. In meiner Abhandlung über die specifische Wärme einfacher Körper habe ich nur eine einzige Bestimmung über die Kohle gemacht, und zwar über Holzkohle, die mit Säuren gereinigt und darauf stark geglüht worden ¹). Ich sagte damals, daß ich mir vorgenommen hätte, die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen sorgfältig zu studiren; das Resultat dieses Studiums ist es nun, mit dem ich die Academie unterhalten will.

Meine Versuche betreffen:

- 1) Holzkohle, mit Säuren behandelt und darauf stark geglüht.
- 2) Thierische Kohle, mit Säuren behandelt, alsdann bis zur guten Weisgluth erhitzt.

Diese Kohle enthielt noch eine beträchtliche Menge Asche. Es gelang, ihr etwas Zusammenhalt zu geben, indem man sie mit Oel tränkte und abermals glühte.

- 3) Coke, von englischer Kannelkohle. Diese Coke enthielt 0,045 Asche.
- 4) Coke, von der Steinkohle von Rive de Giers. Diese Coke gab 0,025 Asche.

¹) *Annal. de chim. et de phys. T. LXXIII p. 54.* (Ann. Bd. LI S. 229.)

- 5) Coke von Anthracit aus Wales, 3 Procent Asche gebend.
- 6) Kohle aus Anthracit von Philadelphia bereitet, gal 5,8 Proc. Asche.
- 7) Natürlicher Graphit.
- 8) Graphit aus einem Hohofen, zuvor mit Säuren behandelt.
- 9) Metalloïdische Kohle aus den Gasretorten.
- 10) Diamant.

No.	M.	Blei.	T.	A.	ϕ .	ϕ' .	A ϕ .	ϵ .	Spec. Wärme.
1	14,77; F	54,77	97,82	462,40	8,04	10,16	1,173	3'	0,24150
2	24,08; F	88,37	99,05	462,00	18,89	19,34	1,673	2 $\frac{1}{2}$	0,26085
3	24,38; K	54,77	97,25	462,30	12,29	12,14	1,323	2	0,20307
4	37,33; K	54,77	97,52	462,30	11,95	12,30	1,814	2	0,20171
4	36,76; K	54,77	97,52	462,20	13,42	12,45	1,731	2	0,20001
5	44,21; K		97,10	462,30	12,89	12,74	1,731	2	0,20338
5	44,21; K		96,85	462,20	13,38	13,20	1,689	2	0,20007
6	73,63; K		97,25	462,30	13,59	13,61	2,771	2	0,20156
6	73,63; K		97,40	462,30	13,74	14,00	2,763	2	0,20064
6	73,63; K		97,25	472,30	12,05	12,00	2,813	2	0,20081
7	59,65; F		98,42	462,25	12,84	14,24	2,331	2	0,20187
8	35,40; F	54,77	97,82	462,30	12,14	12,14	1,714	3	0,19815
8	35,23; F	54,77	97,52	462,30	12,66	12,90	1,682	3	0,19590
9	58,74; D		98,42	462,25	14,76	13,79	2,414	2	0,20360
10	61,66; K		97,91	462,40	9,70	10,91	1,864	2 $\frac{1}{2}$	0,14809
10	61,66; K		97,91	462,30	10,59	10,05	1,789	2 $\frac{1}{2}$	0,14580
10	61,66; K		98,42	462,30	10,31	9,75	1,806	2 $\frac{1}{2}$	0,14614
10	61,66; K		97,90	462,40	8,77	9,45	1,864	2	0,14738
10	61,66; K		97,25	462,45	6,65	5,55	1,873	2	0,14781
10	61,66; K		98,06	462,45	8,63	8,10	1,831	2	0,14600

In der folgenden Tafel sind diese Resultate vereinigt:

Thierische Kohle	0,26085	0,26085
Holzkohle	0,24150	0,24150
Coke von Kannelkohle . . .	0,20307	0,20307
- - Steinkohle	0,20171	
	0,20001	0,20085
Kohle v. Anthracit aus Wales	0,20338	
	0,20007	0,20171
- - aus Philadelphia .	0,20156	
	0,20064	
	0,20081	0,20100
Graphit, natürlicher	0,20187	0,20187
- aus Hohofen	0,19815	
	0,19590	0,19702
- - aus Gasretorten	0,20360	0,20360
Diamant	0,14809	
	0,14580	
	0,14614	
	0,14738	
	0,14781	
	0,14600	0,14687.

Diese Versuche liefern für die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen sehr abweichende specifische Wärmen, die zu dem Atomgewicht dieser Substanz anscheinend nicht die mindeste einfache Beziehung darbieten ¹⁾).

Beinschwarz und Holzkohle liefern die stärkste Wärmecapacität; allein der Versuch ist wegen der großen Porosität dieser Substanzen etwas unsicher.

Die durch Calcination der Steinkohlen und Anthracite erhaltenen Kohlen weichen in ihren Wärmecapacitäten wenig ab vom natürlichen und künstlichen Graphit.

1) Die kleinen Mengen von Asche, die in verschiedenen Arten dieser Kohle enthalten sind, können deren Wärmecapacitäten etwas ändern.

Und diese Capacität ist weit schwächer als die sehr zertheilte Kohle, von der ich eben sprach.

Endlich hat der Diamant eine noch viel geringere spec. Wärme als der Graphit; sie beträgt nur 0,147¹⁾.

Die Kohle bietet uns also das Beispiel eines Körpers dar, dessen Wärmecapacität sehr verschiedener Werthe fähig ist. Die Kohle unterstützt also das oben Gesagte über die Veränderungen, welche die Wärmecapacität der Körper durch Aenderungen ihres Verfestungszustands erleiden kann.

Die Kohle bildet eine vollständige Ausnahme unter den einfachen Körpern; sie genügt nicht dem allgemeinen Gesetz, welches zwischen den specifischen Wärmen und den Atomgewichten existirt. Für den Augenblick sehe ich keinen andern Weg diese Anomalie zu erklären, als anzunehmen, daß die Kohle, so wie sie in Verbindungen enthalten ist, eine andere specifische Wärme besitzt, als wir für sie im isolirten Zustande finden. Ich habe mir vorgenommen diesen Punkt sorgfältig zu untersuchen, sobald ich mich mit den gasförmigen Verbindungen, die Kohle enthalten, beschäftigen werde.

Eine ähnliche Reihe von Versuchen habe ich mit dem *Schwefel* unternommen, und dabei dessen Wärmecapacität für verschiedene Zustände und verschiedene Temperaturen studirt. Ich spare die erhaltenen Resultate jedoch auf eine künftige Abhandlung. Für den Augenblick begnüge ich mich damit, einen Versuch über den weichen Schwefel anzuführen, welchen ich für sonderbar genug halte, um hier schon erwähnt zu werden. Dieser Versuch bestätigt übrigens die Erklärung, die ich oben versucht habe von den, bei gewissen Oxyden, wäh-

1) Die HH. De la Rive und Marcet haben neuerlich (S. Annalen, Bd. LII S. 147) Versuche über die specifische Wärme des Diamants gemacht, und dabei eine noch kleinere Zahl gefunden, nämlich 0,1192; ihre Versuche wurden nach der Erkaltungsmethode angestellt.

rend des Calcinirens eintretenden Erglühens, zu geben. Ich schreibe dies Erglühen bekanntlich einer plötzlichen Aenderung der specifischen Wärme des Körpers zu.

Der weiche Schwefel hat mir erlaubt einer solchen Aenderung der Wärmecapacität gleichsam beizuwohnen.

Bekanntlich erhält man den Schwefel weich, wenn man ihn in einem Tiegel bei 180° bis 200° C. schmilzt, bei welcher Temperatur er sehr zähe wird, und dann in recht kaltes Wasser gießt. Der somit rasch erkaltete Schwefel bleibt mehre Tage weich; allein mit der Zeit nimmt er wieder seinen gewöhnlichen Zustand an.

Weicher Schwefel, der zwischen Fließpapier getrocknet und darauf mehre Stunden neben concentrirter Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe gehalten worden, wurde in ein Messingdrahtkörbchen gethan, dieses in die Darre gebracht, und das Thermometer mit seinem Behälter in die mittliche Oeffnung gebracht, so daß es also vollständig vom Schwefel umhüllt war.

Das stationäre Maximum, auf welches an dem Tage, wo ich die erwähnten Versuche machte, das Thermometer, immer stieg, gleichviel welche Substanz im Korbe enthalten war, betrug etwa 98° C.

Verfolgt man bei den Versuchen mit dem weichen Schwefel den Gang des Thermometers der Darre, so sieht man dieses, wenn es sich dem Maximo nähert, weit rascher steigen als gewöhnlich. So ging das Thermometer in einer oder zwei Minuten von 93° auf 98° über, eine Temperatur, welche es bei den gewöhnlichen Versuchen erst nach sehr langer Zeit erreicht, und auf welcher es dann stehen blieb. Dies Maximum war bald überschritten; das Thermometer zeigte folgeweise 99° , 100° , 101° , 103° , 105° . . . , 108° , endlich 111° C., obwohl die Darre nur durch den Dampf von siedendem Wasser erhitzt ward. Zwei bis drei Minuten lang blieb das Thermometer auf 110° stehen, dann sank es auf 98° , das ge-

wöhnliche Maximum, auf welchem es sich nun fortdauernd erhielt.

Nach Herausnahme aus der Darre hatte der Schwefel seine Natur vollständig geändert; er war sehr hart geworden, sehr zusammengesunken, die einzelnen Stücke waren stark aneinandergedrückt, da die Temperatur, welcher der Schwefel ausgesetzt worden, seinem Schmelzpunkt sehr nahe kam.

Wir haben hier das sonderbare Beispiel eines Körpers, der mittelst äußerer Wärme auf die Temperatur 98° C. gebracht, sich selbst bis 110° C. erhitzt, dadurch, daß eine gewisse Wärmemenge, die zuvor im latenten Zustand war, freiwillig entweicht.

Sehen wir nun, wovon man diese Wärmeentwicklung herleiten kann. Man kann zwei Ursachen angeben:

1) Der weiche Schwefel enthält einen Antheil Schmelzwärme, die beim Gestarren plötzlich entweicht. Nothwendig erzeugt diese Wärme, im Moment, wo sie frei wird, eine Erhöhung der Temperatur des Körpers. Diese Ursache wirkt sehr wahrscheinlich auf die beobachtete Erscheinung ein; allein ich halte sie für unzureichend, die ganze Wärmeentwicklung bei derselben zu erklären.

2) Der Schwefel besitzt im Zustand seiner Weichheit eine größere Wärmecapazität als im gewöhnlichen Zustand. Der weiche Schwefel befindet sich übrigens im Zustande eines instabilen Gleichgewichts; er kehrt bei gewöhnlicher Temperatur langsam in seinen normalen Zustand zurück; wenn er aber bis nahe an 100° C. erhitzt wird, so geschieht diese Umwandlung sehr rasch, plötzlich, und bedingt, vermöge einer Aenderung der specifischen Wärme, die Entweichung einer bedeutenden Wärmemenge.

Diese zweite Ursache ist es, der man meines Erachtens das beobachtete Phänomen zuschreiben muß. Für den Augenblick begnüge ich mich mit dem eben Gesag-

ten, da ich mir vorgenommen habe, bald auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und in der mehrmals angekündigten Abhandlung alle Erscheinungen dieser Art im Detail zu studiren.

VI. *Ueber die Ursache der Unterschiede zwischen dem Absorptionsvermögen polirter und geritzter Metallblättchen, und über deren Anwendung auf die Vervollkommnung der Wärmereflectoren;*

von Hrn. Macedonio Melloni.

(*Compt. rend. T. XII p. 375.*)

In der letzten Abhandlung, welche ich die Ehre hatte in der Academie zu lesen, war oft die Rede von Metallscheiben, deren Temperatur, vermöge ihrer absorbirenden Wirkung auf die Wärmestralen, allmählig stieg. Dabei unterliefs ich nicht zu bemerken, daß die Metalle und andere Substanzen, die fähig sind, glatt und glänzend zu werden, beständig so zubereitet wurden, daß ihre Oberflächen matt und ohne Politur waren. Dies war eine wesentliche Bedingung für unsere Versuche; denn dabei mußte die Diffusion getrennt werden von der eigentlichen Reflexion, um, mit einiger Aussicht auf Erfolg, den damals in's Auge gefassten Gegenstand zu verfolgen. Wenn man, statt immer matte und unebene Platten anzuwenden, bald polirte, bald unpolirte nimmt, so zeigen die Wärme-Absorptionen der Platten, unter sich verglichen, sehr sonderbare Resultate, die ich nun kurz auseinandersetzen werde.

Eine Messingscheibe, deren Oberfläche noch roh und körnig ist, erhitzt sich unter der Wirkung einer Wär-

mestralung stärker als eine wohlpolirte Scheibe von gleicher Substanz. Ein Metallgefäß mit rauher Oberfläche, voll heißen Wassers, erkaltet andererseits weit rascher als ein Gefäß von polirtem Metall. Diese Erfahrung hat eine große Anzahl Physiker zu der Annahme verleitet, daß die kleinen Spitzen und Rauheiten der Oberfläche das Absorptions- und Emissionsvermögen der Körper vergrößern. Schon in einer früher der Academie mitgetheilten Note ¹⁾ habe ich zu beweisen gesucht, daß das *Emissionsvermögen* der Körper nicht abhängt von dem Grade der Politur oder Rauheit ihrer Oberflächen; jetzt will ich zeigen, daß dasselbe von dem *Absorptionsvermögen* gilt. Ehe ich indess zu den experimentellen Beweisen übergehe, muß ich bemerken, den Sinn meiner Behauptungen nicht zu mißverstehen; sie erstreckt sich nicht auf die Thatsache selbst, die ich keineswegs läugne, sondern auf die bis jetzt davon gegebene Erklärung. Nimmt man sonach durch Smirgel oder mit der Feile einem Körper seine Politur, so daß er eine rauhe und matte Oberfläche bekommt, so ändert man wohl ganz sicher die Wärmemenge, die dieser Körper in einer gegebenen Zeit von einer Wärmestralung absorbiert, und die Veränderung kann so weit gehen, daß die Erwärmung des Metalls auf das Doppelte oder Dreifache ihres früheren Betrages steigt; allein dennoch behaupten wir, daß die Rauheit oder Politur nichts mit der Erzeugung des Phänomens zu thun hat, vielmehr die bei der Absorption der Metallfläche eingetretene Veränderung aus einer ganz anderen Ursache entspringt. Hier nun die Versuche, die dies beweisen.

Man stelle vor ein gutes Thermoskop folgeweis ein geritztes, mattes, und ein polirtes, spiegelndes Kupferscheibchen, beide auf Seite des Thermoskops wohl geschwärzt, und lasse auf ihre Vorderfläche eine und dieselbe, durch eine Steinsalzzlinse concentrirte Wärmestrah-

1) Vergl. Annalen, Bd. XXXXV S. 57.

lung fallen: dann beobachtet man, was wir so eben gesagt, daß die geritzte Scheibe sich stärker erwärmt als die polirte. Eben so verhält es sich mit polirten und unpolirten Scheiben von Stahl, Zinn, Silber, Gold und jedem anderen zu einer Scheibe ausgehämmerten oder ausgewalzten Metall. Wiederholt man aber den Versuch mit zwei Platten von Weisblech, einer stark gehämmerten (*fortement battue à petits coups de marteau*) und einer im natürlichen Zustand gelassenen, so ist die Erwärmung derjenigen, welche eine ebene und spiegelnde Oberfläche besitzt, immer stärker als die der anderen, deren Oberfläche weniger glänzend und voller Beulen ist. Noch mehr! nimmt man zwei Platten von Gold oder von Silber, geschmolzen und langsam erkaltet, eine mit der schönen Politur, die man ihr mit Oel und ausgeglühter Kohle (*charbon de braise*) ertheilen kann, die andere, anfangs eben so polirt, aber darauf mittelst einer Reihe mit dem Diamant gezogener Striche matt gemacht, so gewahrt man mit Erstaunen, daß gerade das Entgegengesetzte von dem gewöhnlichen Fall geschieht, d. h. daß die geritzte Fläche sich weniger als die polirte und glänzende Platte erwärmt ¹⁾.

Wenn man aber durch Fortnahme der Politur das Absorptionsvermögen bald verstärken, bald schwächen kann, so ist klar, daß die erzeugte Veränderung nicht,

1) Gold und Silber sind hiezu unumgänglich, weil beim Kupfer oder jedem anderen oxydirbaren Metall die geritzte Fläche sich viel schneller als die andern mit einem Schleier von Oxyd bedecken würde, welcher das Absorptionsvermögen bedeutend erhöhen und nicht mehr erlauben würde zu unterscheiden, was den verglichenen Einflüssen der Politur und Ritzung angehört. Aus demselben Grunde muß man sich hüten das Gold oder Silber mit der Feile oder mit Smirgel rau zu machen, weil dabei, trotz wiederholter Abwaschungen, immer eine mehr oder weniger beträchtliche Spur von heterogenen Substanzen an dem Metall sitzen bleiben, und so auf die unoxydirbare Oberfläche denselben Effect ausüben würde, als die Oxydation auf eine Platte von Kupfer oder jedes andere an der Luft veränderliche Metall.

wie man gewöhnlich annimmt, aus der Bildung von Punkten oder Rauheiten entspringt, durch welche etwa eine grössere Wärmemenge eindringe, sondern von Veränderungen der Oberflächen-Schichten in ihrer Härte oder Elasticität; denn es leidet keinen Zweifel, das nicht die Operationen, durch welche man eine Platte matt oder glänzend macht, zu gleicher Zeit gezwungene Verschiebungen der Moleküle bewirkt, Verschiebungen, welche die integrirenden Theile auf eine stabile Weise einander bald näher, bald ferner bringen, und das Metall mehr oder weniger hart und elastisch machen, je nach seiner anfänglichen Consistenz und der Methode, die man angewandt, um seiner Oberfläche einen mehr oder weniger entschiedenen Grad von Rauigkeit oder Politur zu geben.

Was den Sinn der Wirkung betrifft, so ist nach dem eben Gesagten klar, das das Absorptionsvermögen in dem Maasse abnimmt als die Härte oder Elasticität der Platte zunimmt. In der That besitzt das Weisblech, wenn es durch Hämmern gehärtet worden, ein schwächeres Absorptionsvermögen als in seinem natürlichen Zustande. Diese Schwäche rührt nicht von der vollkommeneren Politur her; denn man kann dem gehämmerten Blech sehr wohl eine viel geringere Politur als dem andern geben, ohne dadurch sein Absorptionsvermögen stärker zu machen als das des nicht gehämmerten. Es ist also in der That die grössere Härte, welche dem gehämmerten Blech das geringere Absorptionsvermögen verleiht. Das Kupfer, welches durch Auswalzen polirt worden und demgemäss eine wahre Härtung erhalten hat, erhöht sein Absorptionsvermögen, wenn es geritzt wird, weil die Ritzen die weniger harten Theilchen des Innern blofs legen, und den stehen gebliebenen Theilen der gehärteten Oberflächenschicht, die zuvor durch gegenseitige Zusammendrückung eingezwängt waren, gestatten sich abzuspannen und in die entstandenen Lücken auszudehnen. Die ausgegossene und langsam erstarrte Silber- oder Goldplatte, die eine

schwache Politur erhalten hat, erhält dagegen durch das Ritzen ein geringeres Absorptionsvermögen, weil die Diamantenspitze einen Theil des weichen Metalls comprimirt und demselben eine grössere Härte giebt.

Der Einfluss, welchen der Zustand der Härte oder Elasticität der Metallplatten auf die Wärmeabsorption ausübt, tritt augenscheinlich in einer Thatsache hervor, die mir von Hrn. Saigey mitgetheilt worden, und von Hrn. Obelliane, Famulus an der polytechnischen Schule und der Facultät der Wissenschaften zu Paris, bestätigt ist. Dulong hatte zwei grosse Hohlspiegel verfertigen lassen, von gegossenem Metall, vollkommen auf der Drehbank abgedreht und polirt. Beim Experimentiren mit diesem Apparat fand er zu seinem Erstaunen denselben weniger wirksam als ein Paar andere, weit kleinere, mit dem Hammer getriebene Spiegel, die sich seit langer Zeit unter den Instrumenten der Facultät befanden. Man wufste damals nicht, wovon man diese Anomalie ableiten sollte; man vermuthete nur, dafs sie von einer Verschiedenheit in der Qualität des zur Bereitung der beiden Apparate angewandten Kupfers herrührte. Gegenwärtig sieht Jedermann, dafs es eine unmittelbare Folge unserer Grundsätze ist. Die abgedrehten Spiegel waren nothwendig weniger gehärtet, und folglich weniger elastisch als die ausgehämmerten Spiegel; sie mußten also eine grössere Menge Wärme absorbiren und eine geringere reflectiren. Um also gute Wärmereflectoren zu haben, ist es nicht genug ihre Oberflächen zu poliren, sondern man muß auch die Metallplatte, aus welcher sie verfertigt werden, stark härten, in der Weise, dafs man dem Metall gleichzeitig eine regelmässige Oberfläche, die möglichst schönste Politur und einen hohen Grad von Härte und Elasticität verleiht ¹). Diese Folgerung,

die

1) Der grosse Einfluss, welchen Härte und Elasticität der Oberflächenschichten auf die Reflection der Wärme an Metallen ausüben, und

die sich, nach Analogie, aus unseren früheren Versuchen über das Ausstrahlungsvermögen polirter und geritzter Oberflächen herleiten liefs, war dem Scharfblick des Hrn. Saigey nicht entgangen. Derselbe hat hievon eine sehr glückliche Anwendung gemacht auf die Construction conjurirter Spiegel und anderer zur Reflexion der Wärme bestimmter Apparate.

Die neue Theorie, die den Spitzen ihren vermeintlichen Einflufs auf die Wärmeabsorption raubt, und denselben an Veränderungen in Härte und Elasticität überträgt, erhält übrigens eine auffallende Bestätigung durch die Beständigkeit, welche man an dem Absorptionsvermögen aller Körper bemerkt, die den Zusammendrückungszustand, welchen man ihren Oberflächenschichten durch irgend welche mechanische Mittel einprägt, nicht zu bewahren vermögen. In der That sehen wir eine Platte von Marmor, Gagat oder Elfenbein im natürlichen Zustande eben so viel Wärme absorbiren, als wenn sie im höchsten Grade polirt oder mit grobem Sand oder Smirgel geschrammt worden ist. Und diefs rührt davon her, dafs die Verfahrensarten, durch welche man Raubheiten erzeugt oder fortschafft, bei diesen Substanzen die Härte und Elasticität der Oberflächenschichten nicht so auf bleibende Weise verändern wie bei den Metallen. Ich füge noch hinzu, dafs ich im Laufe meiner Versuche bei den Wärmestrahlungen ausgesetzten Körpern niemals eine Veränderung in ihrer Erwärmung habe bemerken können, wenn ich sie mit einem und demselben, aber verschiedentlich feingeriebenen Farbstoff bestrich; hier, wie bei

welcher weit vorwaltender ist als in analogen Fällen beim Licht, rührt ohne Zweifel zumeist von der Natur der Wärme selbst her. Es wäre zu wünschen, dafs er zum Gegenstande einer gründlichen Untersuchung gemacht würde seitens der Mathematiker, die gegenwärtig unter allen Gesichtspunkten die Schwingungsbewegung des Fluidums untersuchen, von dem man die Erscheinungen des Lichts, der Wärme und der chemischen Wirkung der vom glühenden Körper ausgehenden Strahlen ableitet.

den Scheiben von Marmor, Gagat und Elfenbein wurde die regelmässige Anordnung der Oberflächenpunkte mehr oder weniger stark verändert, ohne eine wahrnehmbare Veränderung in der Härte und Elasticität zu veranlassen.

Als ich die Unzulänglichkeit der bisher angenommenen Theorie über die Wirkung der Unebenheiten auf die Strahlung der Körper nachwies, warf man ein, daß die Unregelmässigkeiten der Oberfläche nothwendigerweise, vermöge der Reflexion, die durch einen gegebenen Punkt gehende Wärmemenge abändern müßten. Derselbe Einwurf könnte in Betreff der Absorption erhoben werden. Ich bemerke daher zuvörderst, daß wenn ich von Raubheiten der absorbirenden oder ausstrahlenden Oberfläche spreche, ich damit bloß die kleinen, durch die Mattheit bewirkten Unregelmässigkeiten meine; denn klar ist, daß bedeutende Hervorragungen oder entschiedene Vertiefungen als wahrhafte Reflectoren wirken und in gewissen Richtungen eine grössere Wärmemenge als in andern anhäufen könnten. Ich bemerke überdiß, daß es sich hier nicht um ein allgemeines Gesetz, sondern um eine besondere Thatsache handelt. Wenn man gewisse polirte Metallflächen ritzt, so wächst deren Absorptions- und Ausstrahlungsvermögen. Dieser Zuwachs kann nicht der Reflexion der Spitzen oder irgend einer andern *unmittelbaren Wirkung* der Raubheiten zugeschrieben werden, weil wir gesehen haben, daß 1) die Schrammen keinen merklichen Einfluß auf nichtmetallische Oberflächen ausüben, 2) weil die Wirkung nach der Natur und dem Zustand der angewandten Platte sehr verschieden ist, 3) weil die an der Luft unveränderlichen Metalle, zweckmässig zubereitet, eine umgekehrte Wirkung geben, und alsdann die Gegenwart von Raubheiten das Emissions- und Absorptionsvermögen verringert statt zu verstärken. Diß letztere Argument scheint uns entscheidend.

Die seit langer Zeit bei geritzten Metallflächen beob-

achtete Zunahme des Absorptions- und Ausstrahlungsvermögens stellt also nur einen speciellen Fall vor; die Unveränderlichkeit und die Abnahme dieses Vermögens, welche wir später bei gehörig zubereitem Marmor und Silber beobachtet haben, sind auch besondere Fälle, so daß die Veränderungen, welche auf die Politur und Mattheit Absorptions- und Ausstrahlungskraft der Substanzen ausüben, die matt und glänzend zu werden vermögen, nicht den Charakter der Allgemeinheit haben, vielmehr nach der Natur der Körper und dem den Oberflächenschichten eingepprägten Zustand von Moleculargleichgewicht verschieden sind. Indefs gewahrt man die Veränderungen bloß bei den Metallen, und, wie wir wissen, erleiden die Metalle unter dem Einfluß mechanischer Kräfte bleibende Abänderungen im specifischen Gewicht, in der Härte und Elasticität ihrer Oberflächenschichten. Diese Abänderungen sind nun die einzig bekannten Effecte. Schreibt man ihnen die in der Ausstrahlung und Absorption beobachteten Veränderungen zu, so macht man in der That keine Hypothese; man stellt nur das Phänomen unter einer neuen Form hin, indem man Bedingungen an giebt, die vor den in diesem Aufsatz beschriebenen Versuchen unbekannt waren.

IV. Mittel, zur Verstärkung der Wirkung gewöhnlicher Volta'scher Säulen.

(Aus einem Briefe des Hrn. Hofr. Muncke.)

— **W**enn ich mit Platten von kleiner Dimension und in geringer Menge eine starke Wirkung haben will, so nehme ich Kupfer, nasse Pappe, Zink, nasse Pappe, Kupfer, verbinde beide Kupfer als einen Pol, und Zink, als den andern. Legt man eine trockne Pappscheibe zwischen, so lassen sich mehr solche Verbindungen zusammenreihen. So weit ist bekannt, auch dafs man wohlthut, die nassen Pappscheiben vorher zu pressen, damit die überschüssige Säure abläuft, und dafs man durch Pressen der Säule die Wirkung verstärken kann. Weiter aber. Ich überziehe die nassen Pappscheiben (zum Unterschiede der etwa zwischenliegenden trocknen) vor dem Gebrauche, also auch vor dem Netzen, mit Graphit, indem ich sie auf einer Seite mit gewöhnlichem Graphit der Materialisten überstreiche, stark, dann mit etwas schwachem Gummiwasser das zerriebene Pulver blofs mittelst des Fingers ankleben mache, auch wohl trocknen lasse, und nochmals überstreiche. Die mit Graphit überzogene Fläche lege ich an's Kupfer, und verstärke die Wirkung dadurch zum Doppelten, wo nicht zum Vierfachen. Die Pappscheibe reinige ich durch anhaltend auftropfendes oder überfließendes Wasser vom Zinksalze, presse sie zwischen Tuchlappen und lasse sie trocknen.

 V. Zur Galvanometrie; von F. C. Henrici.

I.

Die Versuche, welche in neuerer Zeit Hr. Pouillet zur Ermittlung der Gesetze der galvanischen Kette ausgeführt hat (Annal. Bd. XXXXII S. 281), gehören unstreitig zu den vorzüglichsten, welche wir über diesen Gegenstand besitzen. Die Ergebnisse derselben müssen um so wichtiger erscheinen, da sie mit den Grundsätzen der von Ohm ¹⁾ aufgestellten Theorie in der genauesten Uebereinstimmung stehen. Da indessen die von Pouillet aus seinen Versuchen abgeleiteten Gleichungen zum Theil andere Formen haben, und zum Theil auch weiter gehende Entwicklungen sind, als die von Ohm gegebenen, so wird die Herleitung der ersteren aus den Grundsätzen der Theorie Ohm's, wie sie in den nachfolgenden Zeilen enthalten ist, vielleicht dem einen oder andern Leser dieser Annalen nicht ganz unwillkommen seyn.

1.

Bezeichnen wir mit Q die Größe (Quantität) des elektrischen Stromes einer Kette, deren elektromotorische Kraft $=A$, deren Widerstand (oder nach Ohm deren reducirte Länge) ²⁾ $=R$ ist, und welche durch einen beliebigen Leiter, dessen Widerstand $=r$ ist, geschlossen wird, so haben wir nach Ohm die Gleichung:

$$Q = \frac{A}{R+r}, \dots\dots\dots (1)$$

1) Ohm, die galvanische Kette. 1827.

2) Pouillet nennt (nicht sehr passend) die wirkliche gemessene Länge eines Leiters seine *scheinbare*, seine reducirte Länge dagegen seine *wahre*.

welche aussagt, daß die GröÙe des elektrischen Stromes einer jeden geschlossenen galvanischen Kette gleich ist ihrer elektromotorischen Kraft, dividirt durch die Summe der in ihr vorhandenen Widerstände. Sind Q und R durch Versuche ermittelt worden, so können wir in dieser Gleichung die direct nicht zu bestimmende GröÙe A eliminiren, indem wir für diese diejenige StromgröÙe (Q) in jene einführen, welche die Kette ergiebt, wenn sie ganz ohne (oder auch durch einen unveränderlich mit ihr verbundenen) Zwischenleiter geschlossen wird. Für diesen Fall giebt nämlich die Gleichung

$$(Q) = \frac{A}{R};$$

also ist

$$A = (Q)R.$$

Der Werth von (Q) ergiebt sich aus der Combination dieser letzten Gleichung mit der aus (1) folgenden

$$A = Q(R+r),$$

woraus folgt $(Q) = Q \left(1 + \frac{r}{R}\right)$.

Durch Elimination von A in (1) erhalten wir also

$$Q = \frac{(Q)R}{R+r} \dots \dots \dots (2)$$

welche Gleichung mit der von Pouillet (a. a. O. S. 293 unten) gegebenen identisch ist. Sie dient zur Berechnung von Q für jedes beliebige r .

2.

Setzen wir n gleiche Ketten zu einer Säule zusammen, so haben wir für die StromgröÙe Q_n in dieser Säule die Gleichung

$$Q_n = \frac{nA}{nR+r} = \frac{n \cdot (Q)R}{nR+r}.$$

Sind diese n Ketten oder Elemente aber nicht gleichwerthig, so müssen wir statt $n \cdot (Q)R$ offenbar die Summe der Werthe setzen, welche $(Q)R$ für jedes einzelne Element annimmt. Bezeichnen wir diese Werthe beziehungsweise mit $(Q_1)R_1$, $(Q_2)R_2$, \dots , $(Q_n)R_n$, so be-

kommt der Zähler der letzteren Gleichung die Form: $(Q_1)R_1 + (Q_2)R_2 + \dots + (Q_n)R_n$. Im Nenner derselben, welcher aus der Summe aller in der Säule vorhandenen Widerstände besteht, müssen wir eben so für $n.R$ die Summe der den verschiedenen Elementen zukommenden Widerstände R_1, R_2, \dots, R_n substituiren. Wir erhalten daher

$$Q_n = \frac{(Q_1)R_1 + (Q_2)R_2 + \dots + (Q_n)R_n}{R_1 + R_2 + \dots + R_n + r}$$

Wären $(Q_1), (Q_2), \dots$ durch Hilfe einer Bussole von dem Widerstande a ermittelt worden, so daß dieser Werth in den sämtlichen R_1, R_2, \dots mit enthalten wäre, während r sich immer auf einen willkürlichen Schließleiter bezieht, so müßte offenbar a im Nenner n mal wieder abgezogen werden, und dann erhalte man für die *mittelst eben dieser Bussole zu beobachtende* Stromgröße der Säule

$$Q_n = \frac{(Q_1)R_1 + (Q_2)R_2 + \dots + (Q_n)R_n}{R_1 + R_2 + \dots + R_n - (n-1)a + r}$$

Diese Gleichung ist die von Pouillet (S. 293 oben) gegebene.

3.

Wenn zwei Stellen des Schließbogens einer Kette (oder Säule), welche ursprünglich durch ein Leitungsstück von dem Widerstande r_1 mit einander verbunden sind, noch durch $n-1$ andere Leitungen, deren Widerstände durch r_2, r_3, \dots, r_n bezeichnet werden mögen, verbunden werden, so haben wir für den Gesamtwiderstand ϱ der aus n verschiedenen Leitern bestehenden Schließung nach Ohm die Gleichung

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \dots + \frac{1}{r_n},$$

oder

$$\varrho = \frac{r_1 r_2 r_3 \dots r_n}{r_2 r_3 \dots r_n + r_1 r_3 \dots r_n + \dots + r_1 r_2 \dots r_{n-1}}$$

welcher Bruch der Kürze wegen mit $\frac{(r)}{(p)}$ bezeichnet werden mag.

In unserer Gleichung (2) müssen wir nun q für r substituiren, wodurch wir erhalten

$$Q' = \frac{(Q)R}{R+q} = \frac{(Q)R(p)}{R(p)+(r)},$$

wo R sich auf den außerhalb der Nebenschließungen befindlichen Theil der Kette bezieht. Andererseits ist die Summe der Stromgrößen in den einzelnen Zweigen der mehrfachen Schließung der allgemeinen Stromgröße in der Kette gleich. Nennen wir daher die Stromgrößen in den einzelnen Schließungszweigen beziehungsweise q_1, q_2, \dots, q_n , so haben wir

$$q_1 + q_2 + \dots + q_n = Q'.$$

Nun verhalten sich die Stromgrößen in den verschiedenen Zweigen zu einander umgekehrt wie die Widerstände derselben (oder direct wie deren Leitungsfähigkeiten); daraus folgt

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{r_1}{r_2}, \quad \frac{q_3}{q_1} = \frac{r_1}{r_3}, \quad \dots, \quad \frac{q_n}{q_1} = \frac{r_1}{r_n};$$

also ist

$$\begin{aligned} Q' &= q_1 + q_2 + q_3 + \dots + q_n = q_1 \left(1 + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_1}{r_3} + \dots + \frac{r_1}{r_n} \right) \\ &= q_1 r_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \dots + \frac{1}{r_n} \right) = q_1 \cdot \frac{(p)r_1}{(r)}. \end{aligned}$$

Hieraus aber ziehen wir

$$q_1 = \frac{Q'(r)}{(p)r_1} = \frac{(Q)R(r)}{R(p)+(r)} \cdot \frac{1}{r_1}.$$

Auf gleiche Weise ergibt sich auch

$$q_2 = \frac{(Q)R(r)}{R(p)+(r)} \cdot \frac{1}{r_2},$$

$$\dots \dots \dots$$

$$q_n = \frac{(Q)R(r)}{R(p)+(r)} \cdot \frac{1}{r_n}.$$

Diese Gleichungen nehmen, wenn sie auf eine Doppelschließung angewendet werden, folgende Gestalten an:

$$Q' = \frac{(Q)R(r_1+r_2)}{R(r_1+r_2)+r_1r_2},$$

$$q_1 = \frac{(Q)Rr_2}{R(r_1+r_2)+r_1r_2},$$

$$q_2 = \frac{(Q)Rr_1}{R(r_1+r_2)+r_1r_2}.$$

Bekanntlich steht hier $(Q)R$ für A . Die Gleichungen vereinfachen sich jedoch, wenn wir A mittelst der Gleichung (1) eliminiren, indem wir $A = Q(R+r_1)$ setzen, wo dann Q das unmittelbare Resultat der Beobachtung bei einer einfachen Schließung der Kette durch den Leiter, dessen Widerstand $=r_1$ ist, bedeutet. Es läßt sich nämlich dem Nenner obiger Gleichungen die Form

$$(R+r_1)(r_1+r_2) - r_1^2$$

geben, und hiermit erhalten wir sodann

$$Q' = \frac{Q\left(\frac{r_2}{r_1} + 1\right)}{1 + \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{R+r_1}},$$

$$q_1 = \frac{Q \cdot \frac{r_2}{r_1}}{1 + \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{R+r_1}},$$

$$q_2 = \frac{Q}{1 + \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{R+r_1}}.$$

Nun ist der Widerstand (oder die reducirte Länge) eines Leiters der wirklichen Länge desselben, dividirt durch sein Leitungsvermögen und seinen Querschnitt, gleich; also ist, wenn wir diese Größen hier beziehungsweise mit $L, l_1, l_2; C_1, c_1, c_2; S, s_1, s_2$ bezeichnen,

$$R = \frac{L}{CS}, \quad r_1 = \frac{l_1}{c_1 s_1}, \quad r_2 = \frac{l_2}{c_2 s_2}.$$

Substituiren wir diese Werthe in die letzten Gleichungen,

chungen, und setzen dann der Kürze wegen mit Pouillet (S. 290)

$$\frac{l_2}{l_1} = k, \quad \frac{c_1 s_1}{c_2 s_2} = p, \quad \frac{\frac{l_1}{c_1 s_1}}{\frac{L}{CS} + \frac{l_1}{c_1 s_1}} = n,$$

so erhalten wir

$$Q' = \frac{Q(pk+1)}{pk+1-n},$$

$$q_1 = \frac{Qpk}{pk+1-n},$$

$$q_2 = \frac{Q}{pk+1-n}.$$

Gleichungen, welche mit denen Pouillet's (S. 290) identisch sind.

4.

Die allgemeinen Gleichungen des vorigen Artikels führen zur Kenntniß der Stromgröße einer aus n einzelnen ungleichwerthigen Ketten durch Verbindung ihrer gleichnamigen Pole zusammengesetzten großplattigen Kette, in welcher Zusammensetzung offenbar jede einzelne Kette eine Nebenschließung für jede der übrigen bewirkt. Um daher die fraglichen Gleichungen dem vorliegenden Falle anzupassen, dürfen wir in denselben nur für die einzelnen Schließleiter wirksame Ketten, denen beziehungsweise die Widerstände r_1, r_2, \dots, r_n zukommen, und für die einfache Kette einen allgemeinen Schließleiter mit einem Widerstande $= R$ substituiren. Um der bisherigen Bezeichnung treu zu bleiben, will ich jetzt die Buchstaben r_1, r_2, \dots, r_n mit R_1, R_2, \dots, R_n , den Buchstaben R mit r und (r) mit (R) vertauschen. Das (Q) der in Rede stehenden Gleichungen ist im vorliegenden Falle auf jede einzelne der zusammengeführten Ketten zu beziehen, so daß wir setzen müssen

$A_1 = (Q_1)R_1, A_2 = (Q_2)R_2, \dots, A_n = (Q_n)R_n.$
Mit diesen Bestimmungen erhalten wir nun

$$q_1 = Q_1 \cdot \frac{(R)}{(R)+r(p)}, q_2 = (Q_2) \cdot \frac{(R)}{(R)+r(p)},$$

$$\dots q_n = (Q_n) \cdot \frac{(R)}{(R)+r(p)}.$$

Da der in dem gemeinschaftlichen Schließleiter unserer n Ketten vorhandene Strom Q_n die Summe aller in jenen enthaltenen Ströme ist, so haben wir endlich

$$Q_n = [(Q_1) + (Q_2) + \dots + (Q_n)] \cdot \frac{R_1 R_2 R_3 \dots R_n}{R_1 R_2 R_3 \dots R_n + r(R_2 R_3 \dots R_n + R_1 R_3 \dots R_n + \dots)}$$

und diese ist die Gleichung Pouillet's (S. 296)¹⁾.

Dasselbe Resultat läßt sich auf eine einfachere Weise unmittelbar aus Ohm's Fundamentalgleichung ableiten. Wenn nämlich n gleiche Ketten, für deren jede die Gleichung $Q = \frac{A}{R+r}$ gilt, zu einer einzigen zusammenge-

fügt werden, so besteht für diese die Gleichung

$$Q_n = \frac{A}{\frac{R}{n} + r} = \frac{nA}{R + rn} = \frac{n(Q)R}{R + rn} = \frac{n(Q)}{1 + r \cdot n \cdot \frac{1}{R}}.$$

Sind aber die n Ketten sämtlich von ungleichem Werthe, so müssen wir in dem letzten Bruche offenbar statt $n(Q)$ die Summe $(Q_1) + (Q_2) + \dots + (Q_n)$, und statt $n \cdot \frac{1}{R}$ die Summe $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n}$ setzen. Dann erhalten wir

$$Q_n = [(Q_1) + (Q_2) + \dots + (Q_n)] \cdot \frac{1}{1 + r \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \right)},$$

und diese Gleichung ist mit der vorigen identisch.

Man könnte endlich auch noch für n zusammengeführte gleiche Ketten

1) Aus den im Obigen enthaltenen Entwicklungen ergibt sich zugleich, daß die von Pouillet gebrauchten Buchstaben t_1, t_2, \dots und r_1, r_2, \dots in seinen verschiedenen Formeln verschiedene Werthe haben, was bei der Anwendung derselben nicht zu übersehen ist.

$$Q_n = \frac{n \cdot (Q) R}{R + r n} = \frac{n \cdot (Q) R^n}{R^n + r \cdot n R^{n-1}}$$

setzen, und hätte dann, zu ungleichen Ketten übergehend, statt $n(Q)$, wie vorhin, $(Q_1) + (Q_2) + \dots + (Q_n)$, statt R^n aber das Product $R_1 R_2 \dots R_n$ und statt $n \cdot R^{n-1}$ die Summe der n Combinationen ohne Wiederholungen zur $(n-1)$ ten Klasse der n Größen R_1, R_2, \dots, R_n zu substituiren, woraus ebenfalls die gesuchte Gleichung hervorgeht.

... Befinden sich unter unsern n Ketten m gleichwerthige, denen die Buchstaben (Q_m) und R_m entsprechen mögen, so nimmt unsere Gleichung offenbar folgende Form an:

$$Q_n = \frac{P \cdot R_1 R_2 \dots R_{n-m} R_m^m}{R_1 R_2 \dots R_{n-m} R_m^m + r [S R_m^m + m R_1 R_2 \dots R_{n-m} R_m^{m-1}]}$$

Wenn man Kürze halber

$$(Q_1) + (Q_2) + (Q_3) + \dots + (Q_{n-m}) + m(Q_m) = P$$

und

$$R_2 R_3 \dots R_{n-m} + R_1 R_3 \dots R_{n-m} + R_1 R_2 \dots R_{n-m-1} = S,$$

setzt.

Auch für den Fall, wenn die n Ketten in mehrere Gruppen verschiedener gleichwerthiger zerfallen sollten, ergeben sich die Formeln nach dem Vorigen von selbst.

II.

Die im Vorigen erörterten Grundsätze liefern eine einfache und völlig befriedigende Erklärung der von Hrn. Pohl wiederholt beschriebenen und als mit der elektrischen Contacthypothese (man darf jetzt wohl unbedingt sagen Contacttheorie) und überhaupt mit der Theorie der elektrischen Ströme durchaus unverträgliche hervorgehobenen Erscheinungen ¹⁾. Sind die Zinkplatte z und die Kupferplatte k_3 (Fig. I Taf. III) einerseits durch einen Kupferdraht o_1 und andererseits durch mehrere alternirende Flüssigkeitsschichten und Kupferplatten $f_1 k_1 f_2 k_2 f_3 k_3 f_4 k_4 f_5$ mit einander leitend verbunden, und sind

1) Annal. Bd. XXXXVI S. 595, Bd. I S. 497.

gleichzeitig die Kupferplatten k_1 und k_4 , k_2 und k_3 durch die Kupferdrähte o_2 und o_3 mit einander verbunden, so muß die durch den Contact der heterogenen Metalle bei z hervorgerufene elektrische Bewegung von z durch f_1 nach k_1 übergehen. Hier bieten sich denselben zwei Wege dar, der eine durch f_2 und der andere durch den Kupferdraht o_2 hindurch. Der elektrische Strom wird sich daher theilen, und zwar nach dem Verhältniß der Leitungsfähigkeit beider Leitungswege. Es springt von selbst in die Augen, daß der Widerstand der Flüssigkeit f_2 gegen den des Drahtes o_2 ausnehmend überwiegend ist, und daß daher der Strom wenig geschwächt von k_1 nach k_4 übergehen wird. Hier angelangt, bieten sich demselben zwei Leitungen von gleichem Widerstande, nämlich einerseits f_4 und andererseits f_5 , dar. Der Strom muß sich daher in zwei andere von halber Größe zerspalten, der eine von diesen beiden durch f_3 nach k_3 und von da, in der ursprünglichen Bewegung nach z , der andere aber durch f_4 nach k_3 , und von da, fast ungeschwächt, durch o_3 nach k_2 übergehen. So geht also die alternirende Richtung der in den verschiedenen metallischen Nebenschließungen vorhandenen Ströme aus Ohm's Theorie als etwas Nothwendiges hervor, und man muß es, der Meinung von Hrn. Pfaff ¹⁾ entgegen, fremdartigen störenden Einwirkungen zuschreiben, wenn die Erscheinungen sich in besonderen Fällen nicht in der angeführten Weise darstellen. Von elektrischen Ladungen der eingeschalteten Metallplatten kann das Phänomen nicht hergeleitet werden, da diese in allen galvanischen Combinationen stets nur eine Schwächung der normalen Wirkung, durch Erzeugung secundärer Ströme von entgegengesetzter Richtung, hervorbringen ²⁾.

1) Annalen, Bd. XXXIX S. 463.

2) Ich darf hier wohl an den dritten Abschnitt meiner Abhandlung: „Ueber die Electricität der galvanischen Kette,“ zu erinnern mir erlauben.

Die vorgetragene Erläuterung ruht, wie man sieht, im Wesentlichen auf dem durch Pouillet's Versuche völlig bewährten Grundsatz, daß ein elektrischer Strom, welchem zu gleicher Zeit mehrere Leitungswege dargeboten werden, sich über diese nach dem umgekehrten Verhältniß ihrer Widerstände (oder dem directen ihrer Leitfähigkeiten) ergießt. Die Theorie weiß daher von keiner Unbestimmtheit in dem Falle, wenn zwei solche Leitungswege gleiche Leitfähigkeiten besitzen. Eine solche Unbestimmtheit dennoch behaupten, wie Hr. Pohl es thut ¹⁾, heißt in der That nichts Anderes, als eine Theorie, welche längst durch die sorgfältigsten, zu ihrer Prüfung unternommenen Versuche in allen ihren Aussagen bestätigt worden ist, absichtlich ignoriren. Es ist aber wahrlich schwer einzusehen, welcher Gewinn der Wissenschaft aus einer Vertauschung der elektrischen Ströme mit Hrn. Pohl's Polaritäten sollte erwachsen können!

Die oben im dritten Artikel enthaltenen Formeln verhelfen uns zu einer Bestimmung der in allen Leitungszweigen unserer Kette vorhandenen Stromgrößen. Abstrahiren wir zunächst von der Nebenschließung o_2 , so haben wir zwischen k_3 und k_2 zwei Leitungswege, den durch die Flüssigkeit f_3 und den durch den Kupferdraht o_3 . Bezeichnen wir, wie früher, die allgemeine Stromgröße der Kette bei einfacher Schließung durch das System $f_1 k_1 f_2 k_2 f_3 k_3 f_4 k_4 f_5$ mit Q , und bei angebrachter Nebenschließung durch o_3 mit Q' , so haben wir

$$Q' = \frac{Q(R+r_1)(r_1+r_2)}{R(r_1+r_2)+r_1r_2},$$

wo r_1 sich auf f_3 , r_2 auf o_3 , und R auf die außerhalb der Doppelschließung befindliche Leitungstrecke $k_3 f_4 k_4 f_5 k_5 o_1 z f_1 k_1 f_2 k_2$ bezieht.

Führen wir nun die zweite Nebenschließung o_2 ein, so müssen wir zuerst die jetzt in Frage kommenden Wi-

1) Annalen, Bd. L S. 500 oben.

derstände, nämlich den Gesamtwiderstand r'_1 , des die erste Doppelschließung enthaltenden Systems

$$f_2 k_2 \left\{ \begin{matrix} f_3 \\ o_3 \end{matrix} \right\} k_3 f_4$$

und den Widerstand r'_2 der Leitung o_2 ausmitteln. Der erstere setzt sich offenbar aus den Widerständen von $f_2 k_2$ und $k_3 f_4$, und dem Widerstande der Doppelschließung $\left\{ \begin{matrix} f_3 \\ o_3 \end{matrix} \right\}$, welcher letztere $= \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$ ist, durch Addition zusammen. Für die endliche Stromgröße Q'' , wie sie, beim Stattfinden der zwiefachen Doppelschließung, in der Leitungsstrecke $k_4 f_3 k_5 o_1 z f_1 k_1$ vorhanden ist, haben wir nun

$$Q'' = \frac{Q (R + r_1)(r'_1 + r'_2)}{R'(r'_1 + r'_2) + r'_1 r'_2},$$

wo R' sich auf die so eben genannte Leitungsstrecke $k_4 f_3 k_5 o_1 z f_1 k_1$ bezieht.

Die Stromgrößen in den einzelnen Schließungszweigen sind jetzt ohne Schwierigkeit zu berechnen. Zuerst haben wir für die Stromgrößen q'_1 und q'_2 in den zuletzt besprochenen Leitungen $f_2 k_2 \left\{ \begin{matrix} f_3 \\ o_3 \end{matrix} \right\} k_3 f_4$ und o_2 , mit

Hülfe der Gleichungen $Q'' = q'_1 + q'_2$ und $\frac{q'_2}{q'_1} = \frac{r'_1}{r'_2}$,

die Werthe

$$q'_1 = Q'' \cdot \frac{r'_2}{r'_1 + r'_2}, \quad q'_2 = Q'' \cdot \frac{r'_1}{r'_1 + r'_2}.$$

Die Erstere dieser Stromgrößen q'_1 ist nur in $f_2 k_2$ und in $k_3 f_4$ wirklich vorhanden, da sie sich auf die Doppelschließung $\left\{ \begin{matrix} f_3 \\ o_3 \end{matrix} \right\}$ nach dem umgekehrten Verhältniß der Widerstände ihrer beiden Zweige vertheilt. Wir haben daher, da r_1 und r_2 diese Widerstände vorstellen, für die Stromgrößen q_1 und q_2 in den beiden Zweigen f_3 und

o_s , mit Hilfe der Gleichungen $q'_1 = q_1 + q_2$ und $\frac{q_2}{q_1} = \frac{r_1}{r_2}$, die Werthe.

$$q_1 = q'_1 \cdot \frac{r_2}{r_1 + r_2} \quad , \quad q_2 = q'_1 \cdot \frac{r_1}{r_1 + r_2} .$$

Es versteht sich übrigens von selbst, daß der Widerstand eines irgendwo angebrachten Multipliers oder Wasserzersetzungapparates dem Widerstande des betreffenden Leitungsstücks zugerechnet werden müsse.

Aus dem Vorgetragenen geht, übereinstimmend mit Hrn. Pfaff's Versuchsergebnissen ¹⁾, evident hervor, daß der elektrische Strom der in Rede stehenden Kette (nicht minder auch der einer jeden andern beliebig eingerichteten) durch jede eingeführte Nebenschließung an Größe zunimmt. Diese Zunahme der allgemeinen Stromgröße eines galvanischen Elements durch Nebenschließungen wird nun im Allgemeinen noch vergrößert, wenn die oben betrachteten, in den flüssigen Leiter eingeschalteten Kupferplatten abwechselnd durch Zinkplatten so ersetzt werden, daß daraus eine regelmäßige Schichtung $z_1 f k_1 z_2 f k_2 \dots z_n f k_n$ entsteht, worin z_1 und k_n , k_1 und z_n etc. etc. leitend mit einander verbunden sind. Eben dieses hat Hr. Pohl neuerlichst ²⁾ durch Versuche nachgewiesen, darin aber ebenfalls irrigerweise ein Argument gegen die Contacttheorie und gegen die Existenz elektrischer Ströme zu finden geglaubt. Folgendes mag dazu noch als Erläuterung dienen.

In der Berührungsstelle a (Fig. 2 Taf. III) entsteht eine nach z_1 gerichtete elektrische Bewegung, welche, in z_1 angelangt, durch f_1 nach k_1 und von da zum überwiegend größten Theile durch b nach z_2 übergeht. Eben so entsteht in b ein elektrischer Strom von einer mit der

des

1) Annalen, Bd. XXXIX S. 481.

2) Ebend. Bd. L S. 497.

des vorigen übereinstimmenden Richtung. Beide vereinigt theilen sich in z_2 , wo sie zwei Leitungen von gleicher Güte f_2 und f_3 antreffen, in zwei gleiche Hälften; wir finden also an jeder Stelle des galvanischen Systems die von beiden Elementen ausgehenden Ströme vereinigt. Beide Elemente wirken daher nicht nur als Nebenschließungen vertärend auf einander, sondern ihre elektromotorischen Wirkungen summiren sich auch noch. Es hat nicht die geringste Schwierigkeit, diese Betrachtung auf eine grössere Zahl von Elementen auszudehnen. Hr. Pfaff hat, von gleichen Ansichten geleitet, zu diesem Allen die unzweideutigsten experimentellen Beweise geliefert, und auch die Fälle hervorgehoben, in welchen die elektrische Strömung in einem Leitungsbogen durch Schließung eines andern Paares vermindert, vernichtet oder gar umgekehrt wird¹⁾, was immer dann geschieht, wenn nicht ein dem bereits geschlossenen zunächst liegendes oder ein durch eine gerade Zahl von Paaren von demselben getrenntes, sondern ein durch eine ungerade Zahl von Paaren von demselben getrenntes inneres oder äußeres Paar mit jenem zugleich geschlossen wird; in welchem Falle dann offenbar zwei einander direct entgegengesetzte elektrische Ströme erzeugt werden, welche, wenn sie von gleicher Gröfse sind, sich in ihren Wirkungen nach aufsen gegenseitig aufheben, sonst aber mehr oder weniger schwächen müssen²⁾.

1) Annalen, Bd. XXXXIX S. 473.

2) Hr. Pfaff hat in der angeführten Abhandlung (S. 486 und 493) die interessante Beobachtung einer *sichtbaren* Wasserzersetzung vermittelt einer einfachen Zinkkupferkette mitgetheilt, dieselbe jedoch auf eine Weise zu erklären versucht, mit der ich, nach meinen Erfahrungen im Gebiete dieser Erscheinungen, nicht einverstanden seyn konnte. Diefs hat mich zu einer experimentellen Untersuchung des fraglichen Gegenstandes veranlaßt, welche zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat, mit deren Bearbeitung ich gegenwärtig beschäftigt bin. — [Die Untersuchung, deren der Hr. Verfasser hier gedenkt, ist die in den Ann. Bd. LII S. 387 etc. mitgetheilte. P.]

In der vorgetragenen Erläuterung habe ich, der Einfachheit wegen, den von der Haupterregungsstelle, der Berührungsstelle der heterogenen Metalle, ausgehenden Impuls blofs nach *einer* Richtung verfolgt. Genau genommen setzt aber jede so erzeugte elektrische Bewegung sich aus einem vorwärts und einem rückwärts wirkenden Impulse zusammen, man mag sich dabei nun den letzteren etwa als ein von der Berührungsstelle ausgeübtes Ansaugen oder als eine rückwärts gehende Erregung von Undulationen denken. Immer haben die durch beide Impulse erzeugten Bewegungen gleiche Richtungen, und es war daher im vorliegenden Falle die Verfolgung der einen vorwärts gerichteten Bewegung hinreichend.

III.

Vor Kurzem hat Hr. Buff die Resultate einiger, unsern Gegenstand betreffenden Versuche bekannt gemacht ¹⁾, und daraus ebenfalls Folgerungen gezogen welche mit den Grundsätzen der Ohm'schen Theorie nicht verträglich sind.

Zuerst führt Buff an, dafs seine aus 20 Zinkkupferelementen mit destillirtem Wasser zusammengesetzte Säule, und ein einzelnes von diesen Elementen, die Nadel des von ihm angewandten Multiplicators ungefähr um gleich viel abgelenkt habe. Nach Ohm haben wir für die Stromgröfsen in einer einfachen Kette und in einer aus n solchen Ketten zusammengesetzten Säule die Ausdrücke

$$Q_1 = \frac{A}{R+r} \quad , \quad Q_n = \frac{nA}{nR+r} \quad ,$$

worin r sich auf den Multiplicator beziehen soll. Ist r gegen R klein genug, so gehen diese Gleichungen in

$$Q_1 = \frac{A}{R} \quad , \quad Q_n = \frac{nA}{nR} = \frac{A}{R}$$

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXII S. I.

tiber, und daraus folgt dann $Q_1 = Q_n$. Nun aber sind die von Buff angegebenen Ablenkungen (nicht über 20°) so gering, dafs man allerdings berechtigt ist den Widerstand seines Multiplicators im Vergleich zu dem Widerstande der Säulenglieder für unbedeutend zu halten, und es hat demnach Buff's Beobachtung gar nichts Befremdendes. Dafs die Nadel stets gleiche Ablenkungen zeigte, an welcher Stelle der Säule der Multiplicator auch eingefügt werden mochte, ist eine einfache Folge von der Gleichheit der Stromgröfse in allen Querschnitten der Säule.

Die Einschaltung eines Gefäfses mit destillirtem Wasser in den Leitungsbogen, in der Weise, dafs zwei an die äufsersten Platten gelöthete Kupferdrähte in dasselbe eingesenkt wurden, veränderte die Erfolge. Es ergaben sich nun folgende Ablenkungen:

bei 1 Element	10°
- 5 -	15,3
- 20 -	19 .

Buff zieht hieraus den Schluss: *dafs durch Vergröfserung einer Batterie die Fähigkeit eines schlechten Leiters, der die Kette schließt (hier des destillirten Wassers), diejenige Elektrizitätsmenge, welche überhaupt erregbar ist, durchzulassen, erhöht werden könne.* Ohm's Theorie giebt dagegen die folgende Erklärung der angeführten Versuchsergebnisse. Dem vorhin Gesagten zu Folge können wir den Widerstand des Multiplicators vernachlässigen. Bezeichnen wir daher jetzt mit r den Widerstand der Flüssigkeitszelle, so findet die Gleichung

$$Q_n = \frac{nA}{nR+r} = \frac{nQ_1(R+r)}{nR+r} \text{ hier Anwendung.}$$

Bei der erwähnten Einrichtung des Apparats wird r von R nicht sehr verschieden gewesen seyn, und wir dürfen daher, in sofern hier von genauen Messungen überhaupt keine Rede ist, unbedenklich $r = R$ setzen, wodurch unsere Gleichung in

$$Q_n = \frac{2n Q_1}{n+1}$$

übergeht. Nehmen wir überdiess die beobachteten mäßigen Ablenkungen als den entsprechenden Stromgrößen proportional, und als Einheit der Stromgrößen die bei 1° Ablenkung stattfindende an, so erhalten wir $Q_1 = 10$ und damit

$$Q_n = \frac{20n}{n+1},$$

also $Q_5 = 16,6$ und $Q_{20} = 19$, Zahlen, welche nahe genug mit den von Buff beobachteten übereinstimmen.

Hr. Buff hat seine Säule auch elektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bieten indessen (mit Ausnahme einiger, ohne Zweifel aus der Anwendung unvollkommener Beobachtungsmittel entsprungener Anomalien) nur Bestätigungen der Theorie dar. Buff zieht indessen aus der Wahrnehmung, daß die Maxima der Spannungen sich auch dann, wenn die Säule durch destillirtes Wasser und selbst durch diluirte Schwefelsäure geschlossen war, an ihren Polen fanden, in Verbindung mit seinen übrigen Ansichten, den durchaus nicht zulässigen Schluss: *daß die größere Spannung an den Polen wesentlich sey, um eine bestimmte Quantität von Elektrizität in Bewegung zu erhalten.* Denn wie groß und wie mannigfaltig auch die Unterschiede der elektrischen Spannung in einer geschlossenen Säule seyn mögen, so ist doch erwiesen, daß der in ihr kreisende Strom überall, in allen ihren Querschnitten, eine vollkommen gleiche Größe besitzt. Es kann also von einer solchen localen Anhäufung von Elektrizität innerhalb des geschlossenen galvanischen Bogens, welche vermöge ihrer Spannung forttreibend auf die durch die Säule entwickelte Elektrizität zu wirken im Stande wäre, die Rede nicht seyn; vielmehr ist das Vorhandenseyn einer besonders starken Spannung an den Polen der Säule nur ein Beweis von einem daselbst vorhandenen bedeutenden Lei-

tungswiderstände, dessen *Folge* aber die erhöhte Spannung ist, welche daher als eine elektrische Ladung anzusehen ist. Der Strom der Säule fällt aber dann mit Gewißheit immer viel schwächer aus, als wenn dieses Hinderniß nicht da wäre, und man kann daher aus dem Vorhandenseyn einer höheren Spannung an den Polen einer geschlossenen Säule stets auf eine bedeutende Schwächung des in derselben circulirenden elektrischen Stromes mit Sicherheit schliessen ¹⁾).

Hr. Buff hat endlich auch die Wirkung von Zwischenplatten untersucht, welche in den flüssigen Leiter seines galvanischen Apparates eingeschaltet wurden ²⁾), und dabei Resultate erhalten, welche mit den von andern Physikern gewonnenen übereinstimmen. Die Schlüsse jedoch, welche B. aus denselben zieht, können so wenig mit den Grundsätzen der Ohm'schen Theorie, als mit den neueren Erfahrungen über das Wesen der elektrischen Metallpolarisirung bestehen. Eine detaillirte Erörterung dieses Gegenstandes würde mich hier indessen zu weit führen; auch darf ich sie nach dem, was ich darüber an einem andern Orte ³⁾ in genügender Ausführlichkeit mitgetheilt habe, für überflüssig halten. Ich will daher hier nur noch wiederholend daran erinnern, daß die in Rede stehenden Zwischenplatten in zwiefacher Weise auf den elektrischen Strom der Säule einwirken, zuerst durch Verursachung eines namhaften Uebergangswiderstandes, und sodann durch Erzeugung eines secundären, dem primären entgegengesetzten Stromes. Es wäre unstreitig sehr erwünscht, wenn Mittel aufgefunden würden, diese beiden Wirkungen der Zwischenplatten isolirt darzustellen; denn so lange dieses nicht geschehen

1) Ohm's „galvanische Kette“ giebt hierüber die befriedigendsten Erläuterungen.

2) A. a. O. S. 7.

3) In meiner bereits angeführten Schrift.

ist, müssen Versuche der fraglichen Art für die Theorie offenbar unfruchtbar bleiben.

Schließlich wünsche ich den im Vorigen enthaltenen Bemerkungen im Interesse der Wissenschaft eine freundliche Aufnahme bei Hrn. Buff, dessen wissenschaftliches Talent ich übrigens auf alle Weise bereitwilligst anerkenne. Ich würde mich glücklich schätzen, wenn dieselben Hrn. B. veranlassen könnten, sich mit einer Theorie zu befreunden, ohne deren Hülfe eine befriedigende Orientirung auf dem ausgebreiteten Gebiete der galvanisch-elektrischen Erscheinungen nicht möglich ist.

VII. *Ueber galvanische Ströme unter gewissen besonderen Verhältnissen und über sogenannte secundäre galvanische Ströme;*

von C. H. Pfaff in Kiel.

(Schluss von S. 31.)

Vergleichen wir nun diese Erscheinungen mit den Gesetzen, welche die Volta'sche Theorie für die Entwicklung elektrischer Ströme bei Schließung von Ketten aufstellt, und nehmen wir zugleich Rücksicht auf die allgemeinen Gesetze der Leitung, wie sie auch schon aus den gewöhnlichen elektrischen Gesetzen sich ergeben haben, so erkennen wir in ihnen gleichsam nur unmittelbare Folgerungen aus diesen Gesetzen; ihre Uebereinstimmung damit ist augenscheinlich, und sie dienen eben damit zur Bestätigung jener Theorie.

Fassen wir zunächst die Erscheinungen der zweiten Reihe von Versuchen in's Auge, so können wir in denselben auf keine Weise, wie Hr. Henrici will, einen Beweis eines mit (diese Annal. a. a. O. und dessen Schrift, S. 95 bis 98) dem primären oder Hauptstrome gleichzei-

tig eintretenden secundären, demselben entgegengesetzten und ihn schwächenden Stromes finden, wenn gleich das Eintreten eines solchen Stromes auf andere Weise nachgewiesen werden kann. Vielmehr sind alle unter dieser Kategorie beschriebenen Erscheinungen der Ausdruck jenes Kreislaufes der Elektricität, wie er, der Theorie gemäß, in jeder geschlossenen galvanischen Kette stattfinden muß, und sich an die Leiter, die sich ihm auf seinem Wege darbieten, zu vertheilen hat. Es folgt nämlich aus diesen Gesetzen, daß wenn bei Schließung der Hauptkette aus Zink und Kupfer, ein Strom von dem Kupfer zum Zink eingeleitet wird, der von dem Zink nach dem Kupfer in entgegengesetzter Richtung zurückgeht, dieser zurückgehende Strom sich unter die Leiter, die ihm auf diesem Wege sich anbieten, in dem Verhältnisse vertheilen werde, in welchem sie *Leitung gewähren*. Ein Theil dieses Stromes wird also zwar durch die Flüssigkeit unmittelbar gehen, ein anderer Theil dagegen wird nothwendig seinen Weg durch einen der beiden Drähte, welche mit dem Multiplicator verbunden sind, sofort durch diesen, dann den zweiten mit ihm verbundenen Draht nehmen, aus diesem in die Flüssigkeit übergehen, und so endlich sein Ziel im Kupfer erreichen. Hr. Henrici hat auf die Möglichkeit eines solchen Nebenstromes, als Ursache der von ihm beobachteten Ablenkungen, allerdings Rücksicht genommen (S. 97), allein er findet einen entscheidenden Beweis dagegen in dem gänzlichen Ausbleiben der Ablenkung bei der Verbindung der Drähte *a* und *c* mit dem Multiplicator, welche Verbindungsweise vollkommen mit der zwischen *c* und *b* übereinstimmte, einen gleich guten Ableitungsbogen darstellte, und demnach eine eben so große Ablenkung hätte geben müssen, wenn überhaupt ein solcher zurückgehender Nebenstrom die Ursache jener Ablenkungen wäre. Hier aber sprechen die Resultate meiner Versuche geradezu gegen die des Hrn. H. In allen dreien

Flüssigkeiten brachte nämlich die Combination ac eben so gut eine *östliche* Ablenkung hervor, wie die beiden andern Combinationen ab und ac . Auch scheint mir das Verhältniß der Stärke der Ablenkungen bei den verschiedenen Combinationen ein neuer Beweis für die von mir gegebene Erklärung. Es mußte nämlich die Ablenkung in dem Falle am stärksten seyn, wo der eröffnete Nebenweg die verhältnißmäsig beste Leitung gewährte. Diefs war nun unstreitig bei der Combination ab der Fall. Bedenkt man nämlich das außerordentliche Uebergewicht des Leitungsvermögens der Metalle über das der Flüssigkeiten, so begreift man, daß von dem zurückgehenden Strom der größere Theil durch den Draht a , den Multiplicator und den Draht b gehen mußte, da auf diesem Wege, trotz seiner großen Ausdehnung, doch gewiß ein geringerer Widerstand stattfand als durch die ganze Schicht Flüssigkeit von a bis b . Dagegen konnte kein so großer Theil des Stromes, so wenig bei der Combination ac als bc , durch den so eröffneten Nebenweg hindurchgehen, da in diesem Falle nur die halbe Strecke der Flüssigkeit, nämlich in dem ersten Falle die Strecke von a nach c , in dem zweiten die Strecke von c nach b , sich mit dem metallischen Bogen in den Strom theilen, und da diese halbe Strecke nur den halben Widerstand entgegengesetzte, so mußte ein noch einmal so großer Theil des Stromes wie bei der Combination ab durch die Flüssigkeit, und also ein verhältnißmäsig geringerer Theil durch den Metallbogen hindurchgehen, wie auch augenscheinlich die viel geringere Ablenkung der Magnetnadel anzeigte. Daß nun aber in der *Kalilösung* bc doch eine stärkere östliche Ablenkung bewirkte, nicht bloß als ac , sogar als ab , erklärt sich leicht daraus, daß sich in cb zwei Wirkungen in gleichem Sinn *unterstützten*, in ab dagegen, bei zwei einander entgegenstehenden Wirkungen, nur die Differenz derselben zum Vorschein kommt. In der verdünnten Kalilösung brachten nämlich die beiden

Drähte *bc*, für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, eine starke *östliche* Ablenkung hervor, welche zu der von der Schließung der Hauptkette abhängigen *östlichen* Ablenkung hinzukam, und diese *verstärkte*, während bei der Schließung des Multiplicators durch die Drähte *a, b* eine *westliche* Ablenkung eintrat, welche die von der Schließung der Hauptkette abhängige *östliche* vermindern mußte. So erklärt sich dann auch, warum in der Kalilösung und der Salmiakauflösung, trotz der ganz ähnlichen Verbindungsart, doch die Combination *cb* eine viel stärker *östliche* Ablenkung bewirkte als *ac*. Nur in der verdünnten Säure war kein Unterschied zwischen *ac* und *bc*, und *ac* hatte, wenigstens in einem Versuche, einen Grad mehr Ablenkung hervorgebracht; aber gerade in der Säure zeigte auch die Verbindung der Drähte *c* und *b* mit dem Multiplicator keine merkliche *östliche* Ablenkung, folglich konnte auch eine solche nicht verstärkend hinzutreten, so wie auch *ac*, für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, keine merkliche *westliche* Ablenkung zeigte, wodurch die von der Schließung der Hauptkette abhängige *östliche* Ablenkung hätte merklich vermindert werden können.

Die Richtigkeit dieser Erklärung, die mit den Erscheinungen so genau übereinstimmt, wird aber noch weiter durch folgenden Versuch bestätigt. Wenn die Nebenschließung durch den Multiplicator einen Theil des zurückgehenden Stromes ableitete, so mußte durch diese Nebenleitung der Strom in der Hauptkette selbst verstärkt werden. So verhielt sich auch wirklich die Sache. Wurde nämlich das Kupfer mit dem Zink durch einen Multiplicator geschlossen, und die Stärke des Stroms durch die Ablenkung der Magnetnadel bestimmt, so zeigte sich diese Ablenkung nun um einige Grade verstärkt, wenn zu der vorher, bloß durch den flüssigen Zwischenleiter stattfindenden Leitung, noch diejenige durch jenen zweiten Multiplicator hinzutrat, mit dessen Enden zwei von den drei

Drähten *a*, *b*, *c* verbunden wurden. Einen ganz gleichen Erfolg zeigte der erste Versuch in der fünften Reihe.

Wie nun, mit Hrn. Henrici, diese Erscheinungen aus der Reaction eines mit der Schließung der Kette mit dem primären Strome gleichzeitig eintretenden secundären Stromes abzuleiten seyen, ist nicht abzusehen. Hr. Henrici leitet diesen secundären Strom von der Wirkung der, in Folge der von dem primären Strome bewirkten Zersetzung, an den beiden Metallen abgesetzten entgegengesetzten Bestandtheile, vorzüglich aber von dem elektro-positiven (basischen), der am negativen Metalle abgesetzt werde, ab. Allein meines Dafürhaltens sollte dieser Strom gerade die entgegengesetzte Wirkung hervorbringen. Denn es müßte, nach den Gesetzen des elektromotorischen Verhaltens des Alkalis und der Säure mit den Metallen, dieser secundäre Strom vielmehr eine entgegengesetzte Richtung, von dem Kupfer nach dem Alkali, dann durch den einen Draht, den Multiplicator, den andern Draht und die Säure nach dem Zink nehmen, und also vielmehr eine westliche statt einer östlichen Ablenkung hervorbringen. Außerdem spricht der Umstand, daß mit der Schließung der Hauptkette auch augenblicklich jene östliche Ablenkung in ihrer ganzen Stärke eintritt, gegen die Annahme einer solchen Ursache, da ja jene Bestandtheile sich nur allmählig an den beiden Metallen ansammeln. Daß das gegen den von uns angenommenen rückwärts gehenden Strom von Hrn. H. angeführte Argument der Abwesenheit einer Ablenkung bei der Verbindung der Drähte *a* und *c* mit dem Multiplicator gänzlich wegfällt, ergibt sich ohnedem durch *das wirkliche Daseyn* dieser Ablenkung.

Wir wenden uns nun zu der dritten und vierten Reihe der Ergebnisse unserer Versuche, welche uns neue Beweise für die Richtigkeit unserer Erklärung der zweiten Reihe von Versuchen an die Hand geben.

Wenn bei Schließung der Hauptkette, nach der er-

sten Nummer in der dritten Reihe von Versuchen, eine continuirliche metallische Leitung von *a*, dem Multipliator, und *b*, von *a* aus durch einen Metalldraht noch eine neue Leitung nach dem Zink angebracht wurde, so wurde dieser Metallbogen gleichsam ein Theil der Hauptkette; aus allen Theilen dieses Bogens mußte also die positive Elektrizität von *a* aus in derselben Richtung wie von dem Kupfer nach dem Zink sich bewegen, folglich mußte auch in eben dieser Richtung die positive Elektrizität von *b* durch den Multipliator nach *a* sich bewegen, und folglich eine *westliche* Ablenkung in der Nadel, um welche der Multipliator geschlungen war, hervorbringen. Der entgegengesetzte Erfolg mußte eintreten, wenn unter sonst übrigens gleichen Umständen, *b* mit der Hauptkette verbunden wurde; in diesem Falle nämlich mußte sich die positive Elektrizität von *b*, in der Richtung von dem Kupfer nach dem Zink, und folglich von *a* durch den Multipliator nach *b*, demnach in einer entgegengesetzten Richtung, wie in dem vorhergehenden Falle, bewegen, und demgemäß eine *östliche* Ablenkung hervorbringen. Die Ablenkungen mußten auch wegen der Gleichheit der Leitung in beiden Fällen einander gleich seyn. Es ist eine nothwendige Folge aus dieser Erklärung, daß jedesmal der dem Zink näher gelegene Draht bei seiner Verbindung mit der Hauptkette die westliche, der dem Kupfer näher gelegene Draht bei dieser Verbindung die östliche Ablenkung geben mußte, wie auch die Versuche zeigten. Die Verschiedenheit der Stärke in der westlichen und östlichen Ablenkung, unter scheinbar gleichen Umständen der Leitung, scheint eher räthselhaft. Da sich indessen nichts Gesetzmäßiges hierbei zu erkennen gab, weder in Hinsicht auf die verschiedenen Flüssigkeiten, noch in Hinsicht auf die Richtung der Ablenkungen, so möchte ich diese Ungleichheiten von unvermeidlichen Abänderungen in der Art der Schließung ableiten, Abänderungen, welche die Art, wie die

Versuche angestellt wurden, mit sich bringen mußten, mit welchen Abänderungen eine verschiedene Größe der Leitung und damit eine verschiedene Stärke des Stromes nothwendig gegeben war.

So ungezwungen sich nun auch die Erscheinungen der zweiten, dritten und fünften Reihe von Versuchen unter die allgemeinen Gesetze der Leitung der Elektricität und der Elektricitäts-erregung durch wechselseitige Berührung der Metalle im Geiste der Volta'schen Theorie bringen lassen, so bieten dagegen die Erscheinungen der *ersten* und *vierten* Reihe von Versuchen Schwierigkeiten dar, welche sich mir, wenigstens bis jetzt, nicht genügend nach den Grundsätzen jener Theorie heben zu lassen scheinen. Es fragt sich nämlich, wie die bloße Nähe einer *Zinkplatte* einen Kupferdraht, der für sich unwirksam gewesen wäre, in ein positives Metall verwandele, ohne Rücksicht auf die Natur der Flüssigkeiten, in welche die Metalle eingetaucht sind. Wenn das Zink den ihm zunächstliegenden Draht *a* fortdauernd negativ polarisirte, während der dem Kupfer näher liegende Draht *c* und *b* positiv polarisirt würde, so begriffe man, wie ein fortdauernder Strom von dem positiven Drahte *c*, oder *b* nach dem Drahte *a* eingeleitet würde, wovon dann die westliche Ablenkung abhängen würde. Nach dieser Erklärung müßte man dann aber auch eine sich immer wieder erneuernde positive Erregung der Zinkplatte, wie eine negative der Kupferplatte annehmen, die sich durch die Flüssigkeit immer wieder ausgleiche. Man würde dann zwei Ströme von entgegengesetzter Richtung anzunehmen haben, einen Strom von *c* oder *b* nach *a* durch den Multiplicator, und einen von dem Zink durch die Flüssigkeit nach dem Kupfer. Da nun in der That das Kupfer gegen alle, sowohl saure als alkalische und neutrale Flüssigkeiten in der Berührung sich, verglichen mit dem *Zink*, immer mehr positiv, das *Zink* mehr *negativ* verhält, so würde in so weit eine genügende Erklärung

aus der Contacttheorie sich ergeben, sofern man nicht bloß bei der Erregung der Electricität durch die Berührung der Metalle unter einander stehen bleibt, sondern zugleich auf die Electricitätserregung bei Berührung der Metalle mit den Flüssigkeiten Rücksicht nimmt. Räthselhaft bleibt aber alsdann immer noch die *östliche* Ablenkung durch die Combination *cb*. Allein so bestimmt auch dieses Ergebnifs in der ersten Reihe von Versuchen ausgesprochen worden ist; so haben spätere von mir angestellte Versuche dies nicht bestätigt. Diese späteren Versuche habe ich in der vierten Reihe mitgetheilt, in welcher in allen drei Flüssigkeiten die Combination *cb* gleichfalls *westliche* Ablenkung zeigte, wie dies eine nothwendige Folge davon ist, daß der dem Zink nähere Draht *c* sich auch mehr unter dem Einflusse dieses Zinks als *b* befindet.

Eben diese vierte Reihe von Versuchen bot aber noch Erscheinungen dar, welche ein neues Räthsel darbieten, ich meine die im Augenblicke der Oeffnung der Kette eintretende verstärkte Ablenkung der Magnetnadel. Welchen Ursprung hatte dieser sich gleichsam neu entwickelnde Strom. Wäre er in allen Fällen *westlich* gewesen, so würde seine Erklärung keine *neue* Schwierigkeit darbieten. Man würde dann sagen können, daß der Strom, den je zwei Drähte *ab*, *ac*, *cb* mit einander geben, der während der Schließung seinen Weg vorzugsweise oder fast ausschließlicly durch den dicken Kupferdraht, als den viele tausend Mal besseren Leiter, nahm, nach Entfernung desselben seinen Weg nun wieder durch den Multiplicator einschlagen müßte, woraus sich auch genügend erklären läßt, warum eine, wenn auch gleich nur ungemein kurze Zeit verstrich, ehe der Strom wirksam wurde, ehe nämlich die Ablenkung der Nadel begann, weil nämlich durch die vorangegangene so vollkommene Leitung es zu keiner merklichen electrischen Spannung in den beiden Drähten kommen konnte,

Aber räthselhaft bleibt dann die in der Schwefelsäure, nach Oeffnung der Kette eingetretene *östliche* Ablenkung, welche den Gegensatz mit der *westlichen Ablenkung* in Aetzkalilösung bildete. Auf jeden Fall verdienen diese letzteren Versuche nach einem grösseren Maassstabe, als den von mir gebrauchten, und in noch mehreren Flüssigkeiten angestellt zu werden, ehe sie für die Theorie benutzt werden können.

Das Hauptresultat, was mit Sicherheit durch die Versuche der zweiten, dritten und fünften Reihe gewonnen, und wenigstens noch nicht ganz allgemein anerkannt worden, ist folgendes:

1) So oft sich ein elektrischer Strom entwickelt, der durch irgend eine Kraft fortdauernd unterhalten wird, und es bietet sich diesem Strome eine mannichfaltige Leitung an, so verfolgt derselbe nicht vorzugsweise den besten Leiter, sondern er vertheilt sich proportional ihrem Leitungsvermögen unter alle Leiter, und bringt seine Wirkungen nach dem Maasse in jedem Theile des zusammengesetzten Leitungsbogens hervor, in welchem jeder Theil leitet.

2) Wenn eine galvanische Kette geschlossen und dadurch ein elektrischer Strom eingeleitet worden ist, so kann durch eine neue Schliessung ein zweiter neuer, gleichsam ein Nebenstrom eingeleitet werden, der dem ursprünglichen Strome keinen Eintrag thut, und der in seiner Richtung durch das allgemeine Gesetz der elektrischen Leitung, wie es unter No. 1 aufgestellt ist, bestimmt wird.

VIII. *Ein Experimentum crucis für die Richtigkeit der Contacttheorie der galvanischen Kette, und für die ökonomische Anwendbarkeit der Kette als bewegendes Princip durch Elektromagnetismus;*

von C. H. Pfaff in Kiel.

In dem XXXIX. Bande dieser schätzbaren Annalen, S. 511, hat Hr. Prof. Schönbein eine kurze Notiz von einem von Hrn. Grove erfundenen galvanischen Apparat gegeben, der alle bisher gebräuchlichen an Wirksamkeit bei weitem übertrifft, und in welchem Hr. S., freilich durch eine sehr künstliche Erklärung, einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der chemischen Theorie des Galvanismus gefunden zu haben glaubt. Ich ward von dem lebhaftesten Wunsche beseelt, mir einen solchen Apparat zu verschaffen, suchte aber die kostbaren Platinplatten durch platinisirte Kupferplatten zu ersetzen. Es gelang zwar nach Böttger's Methode die Kupferplatten mit einer Platinhaut zu überziehen, aber diese war doch nicht im Stande das Kupfer gegen den Angriff der Salpetersäure zu schützen. Da vernahm ich, daß man auf eine ingeniöse Weise die Grove'schen Apparate dadurch anfertigt, daß man Porcellan durch Brennen mit einer Platinhaut überziehe, wie denn die Platinisirung des Porcellans bereits längere Zeit bekannt und gebräuchlich ist. Der Apparat, den ich aus Kopenhagen erhielt, war von sehr kleiner Dimension, aber sehr gut gearbeitet, und, wie sich sogleich zeigen wird, von außerordentlicher Wirksamkeit. Jedes einzelne Element bestand nämlich aus einem kleinen hohlen, unten mit einem Boden geschlossenen Cylinder von 4 Zoll engl.

im äusseren Umkreise und 3 Zoll Höhe, aufsen mit einer wohl *polirten Platinhaut*, deren Dicke vielleicht nicht $\frac{1}{1000}$ seyn mochte, überzogen, deren Oberfläche demnach 12 Quadratzoll betrug. Ich liefs jeden solchen Cylinder mit einem federnden Metallringe versehen, an welchen ein Näpfchen gelöthet war. Zu jedem solchen Porcellancylinder gehörte ein kleiner Thoncyylinder von vortrefflichem, gehörig porösem Pfeifenthon, unten gleichfalls geschlossen, und nur etwa $\frac{1}{4}$ " weiter als der Porcellancylinder, so dafs nur ein sehr kleiner Zwischenraum zwischen beiden blieb, den *etwa zwei Quentchen Flüssigkeit* auszufüllen hinreichten. Ich liefs mir nun von dünnem Zinkblech hohle Cylinder von 6 Zoll im Umkreise, $2\frac{1}{2}$ Zoll Höhe verfertigen, die den Thoncyylinder nahe umschlossen, und an welche gleichfalls ein Näpfchen gelöthet war. Die Thoncyylinder mit ihren platinisirten kleinen Porcellancylindern wurden nun in eine etwas weitere Selterkruke, wie sie eben zur Hand war (statt deren begreiflich ein kleines Zuckerglas eben so gut pafst), hineingestellt, in die Kruke, nach Schönbein's Anweisung, Schwefelsäure, mit 6 Theilen Wasser verdünnt, hineingegossen, wozu auch nur wenig, wegen des geringen leeren Zwischenraums erforderlich war, und nun auch in den Zwischenraum zwischen den Thoncyylinder und platinisirten Porcellancylinder doppeltes Scheidewasser gegossen, und zwar nicht bis zur gänzlichen Anfüllung, damit die Salpetersäure nicht überbrausen konnte, so dafs, da der Platincyylinder etwas über den Thoncyylinder hervorragte, höchstens 6 Quadratzoll der Platinfläche mit der Salpetersäure in Berührung kamen. Die Wirkung eines solchen einzelnen Taschenformat-Elements in Erregung von Magnetismus, und Glühen und Schmelzen von Metall- (Platin-) drähten war in der That aufserordentlich. Mein grofser Elektromagnet, dessen Maximum von Tragkraft durch eine Zink-Kupferspirale von 176 Quadratzoll für jede Platte durch ein Gemisch

misch von 15 Th. Wasser, $\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,310 erregt, 800 Pfund betrug (vergl. diese Annalen, 1841, No. 2), war nicht im Stande die Kraft dieses kleinen Elements zu erschöpfen. Ich bediente mich daher der hohlen Elektromagnete, welche ich mir zur Prüfung eines von Jacobi aufgestellten Gesetzes für den Elektromagnetismus hatte verfertigen lassen, und von denen in dem folgenden Aufsätze die Rede seyn wird. Diese hohlen Elektromagnete bestanden aus zwei parallel neben einander befestigten hohlen Cylindern von $7\frac{1}{2}$ Zoll engl. Länge und $1\frac{3}{10}$ Zoll Durchmesser, von verschiedener Dicke der Eisenwände, deren dickster 7 Pfund 25 Loth wog, und eine Dicke seiner Wände von $4\frac{1}{2}$ Lin. hatte. Um sie in Elektromagnete zu verwandeln, wurden die oberen Enden mit einer dicken, auf ihre abgeschliffenen Ränder wohl passenden Masse von weichem Eisen geschlossen, und an die unteren Enden der gleichfalls an ihre abgeschliffenen Ränder wohl passende Anker angehängt, der mit seiner Schale, auf welche die Gewichte gelegt wurden, 5 Pfund wog.

Die beiden Cylinder zusammen waren mit 118 Windungen eines eine halbe Linie dicken Messingdrahts umwickelt, dessen Länge 31 Fufs betrug. Eine von meinen großen Zink-Kupferspiralen, mit der bezeichneten verdünnten Säure erregt, entwickelte nur aufer dem Anker und der Schale eine Tragkraft von 4 Pfunden, also im Ganzen von 9 Pfunden. — Das kleine Element dagegen im Anfange, als die verdünnte Säure noch kein Zink aufgelöst hatte, eine Tragkraft von 39 Pfunden, also im Ganzen von 44 Pfunden, bei Fortsetzung der Versuche eine Tragkraft von 41 Pfunden, also im Ganzen von 46 Pfunden. Da die erregte Oberfläche zu der der Zink-Kupferspirale sich ungefähr wie 1 : 18 verhielt, indem ungefähr 10 Quadratzoll des Zinks mit der Flüssigkeit in Berührung kam, die Tragkraft aber in dem Ver-

hältnisse von 5 : 1, so verhielt sich also das kleine Element beinahe 100 Mal kräftiger. *Es fiel mir auf*, dafs *bei der Fortsetzung der Versuche*, ganz gegen den gewöhnlichen Hergang, die Kraft, statt abzunehmen, vielmehr zugenommen hatte. Die beiden Veränderungen, die hievon die Ursache seyn konnten, konnten einerseits nur die Verwandlung der Salpetersäure in (grüne) salpetrige Salpetersäure, andererseits die Sättigung der Schwefelsäure mit Zinkoxyd seyn. Da fielen mir die früheren Versuche ein, welche ich in meiner Schrift über den Elektromagnetismus bekannt gemacht habe, wo ich bereits den Zinkvitriol wirksamer als verdünnte Säure gefunden, es wurde daher der verdünnten Schwefelsäure eine concentrirte Auflösung von Zinkvitriol substituirt, und zu *meiner grossen Freude*, aber ohne Ueberraschung, da ich auf Volta'schem Grund und Boden stehe, *fand ich nun die Wirkung verstärkt*. Die Tragkraft war nämlich mit Einschlufs des Ankers und der Schale auf 50 Pfunde gestiegen. Auch im Glühen und Schmelzen dünner Platindrähte zeigte sich das mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zink erregte Element kräftiger als das mit verdünnter Schwefelsäure erregte! Dieser Versuch, ein wahres Experimentum crucis, läfst keine weitere Ausflucht für die chemische Theorie.

Hr. Schönbein fand noch einen Ausweg in dem *Gegenstrom*, der hier wegfallen sollte, weil das Wasserstoffgas, das in diesem Sinne das Platin erregen soll, ausgeschlossen ist, indem es zur Reduction der Salpetersäure in salpetrige Säure verwandelt wird; es blieb ihm ja immer noch die chemische Wirkung der Säure auf das Zink übrig.

Aber in unserem Elemente *fehlt aller primitive chemische Proceß*; zwischen dem Zink und einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zink sowohl, als zwischen dem Platin und der Säure *fehlt er gänzlich*. — Dagegen kann die Contacttheorie die genügendste Aus-

kunft über die wahrhaft erstaunenswürdige Wirksamkeit dieses kleinen Elements geben. Meine Versuche (diese Annalen, 1840, No. 10) haben bewiesen, daß zwischen dem Platin und der concentrirten Salpetersäure eine außerordentlich starke elektromotorische Thätigkeit stattfindet, viel stärker als zwischen Kupfer und Zink, ja stärker als zwischen Platin und Zink — ich habe Wochen lang einen Platindraht in concentrirter Salpetersäure gelassen, und immer erhielt ich den gleichen positiven Ausschlag auf Seiten des Platins. Zu der elektromotorischen Thätigkeit des Platins mit dem Zink addirt sich demnach die in gleichem Sinne wirkende elektromotorische Thätigkeit der Salpetersäure mit dem Platin; diejenige des Zinks mit dem schwefelsauren Zink ist höchst schwach, und kommt gar nicht in Betracht; der Zähler A der Quotienten $\frac{A}{L}$ ist also mehr als der doppelte von einem gewöhnlichen Zink-Kupferpaar mit verdünnter Säure, dagegen ist der Nenner L sehr klein, weil Salpetersäure und Zinkvitriolauflösung vortreffliche Leiter sind, und der Zwischenraum so klein ist. Dieses Element ist aber auch von dem höchsten Interesse für den practischen Gebrauch — sie liefert nämlich, was auch Hr. Schönbein bemerkt hat, eine *constante Wirkung*. Nach vollen zwei Stunden ihres Gebrauchs hatte sie nicht im geringsten an Stärke abgenommen, ungeachtet eine Menge von Versuchen über Tragkraft verschiedener Elektromagnete und über Glühen von Metalldrähten angestellt worden waren, ja die Wirksamkeit bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure hatte sogar zugenommen, wovon der Grund aus dem Bisherigen einleuchtet. In den meisten Versuchen war gar kein Aufbrausen der Salpetersäure wahrzunehmen, alles gebildete Salpetergas blieb in der Säure aufgelöst, die allmählig stark grün gefärbt wurde. Am Zink fand ohnedem keine Gasentwicklung statt. Wenn in der That der Elektromagnetismus als bewegendes Princip in An-

wendung gebracht werden sollte, woran ich nicht zweifle, so wird diese Art der Construction der galvanischen Kette gewifs den Vorzug erhalten, wegen ihrer compendiösen Form, ihrer relativen Unzerstörbarkeit und ihrer Wohlfeilheit. Noch wurden von mir einige Versuche über die Wirkung mehrerer solcher Elemente angestellt, ohne dafs ich ihnen jedoch aus Mangel an Zeit die gehörige Ausdehnung geben konnte, doch bestätigten sie vollkommen das Uebergewicht der *Auflösung* des *schwefelsauren Zinks*. Wurden zwei solche Elemente so mit einander verbunden, dafs sie *eine Oberfläche* bildeten, die Intensität also dieselbe blieb, aber die Quantität die doppelte war, so nahm allerdings die Wirkung zu, aber bei weitem nicht im Verhältnisse der Vergrößerung der Oberfläche. Jener Elektromagnet trug nämlich bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, Anker und Schale mitgerechnet, 55 Pfund, dagegen mit Zinkvitriol erregt, 57 Pfund. In einem höheren Grade zeigte sich aber die Wirkung verstärkt, als zwei solche Elemente gleichsam eine Säule bildeten, d. h. mit doppelter Intensität, aber einfacher Quantität, wirksam waren. Bei Anwendung von concentrirter Zinkvitriolauflösung trug nun der Elektromagnet 65 Pfund!! bei Anwendung von verdünnter Säure 60 Pfund.

In Rücksicht auf Zersetzung des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers verhielt sich dieser Apparat, wie bereits Schönbein angegeben hat. Ein einzelnes Element bewirkte eine nur unbedeutende Wassersetzung; hiebei wirkte aber auch der eigentliche Elektromotor nicht, da in diesem Falle das Platin mit dem Zink *nicht metallisch* verbunden war, die Gasentbindung war auch kaum merklicher als zwei Elemente zu einer Oberfläche vereinigt wurden, als aber eine kleine Säule (die einfachste Volta'sche) aus zwei Elementen zusammengesetzt wurde, war die Gasentwicklung stürmisch, es fand gleich-

sam ein Aufkochen statt, und in wenigen Secunden waren einige 20 Kubikcentimeter entwickelt ¹).

IX *Versuche über den Einfluss der Eisenmasse der Elektromagnete auf die Stärke des Magnetismus bei gleicher Stärke des elektrischen Stromes; von C. H. Pfaff in Kiel.*

Hr. Jacobi hat in seinem Aufsätze über die Principien des Elektromagnetismus im LI. Bande dieser Annalen, S. 359, unter andern Gesetzen auch das aufgestellt, dafs bei gleicher Stärke des elektrischen Stromes die Stärke des Elektromagnetismus nur im einfachen directen Verhältnisse des Diameters, und also der Oberfläche, zunehme, auf welche der Strom wirke, und dafs man also besonders gewinne, wenn man hohle Elektromagnete von grossem Durchmesser nehme. Dieses Gesetz ist, nach einer früheren Abhandlung von H. Lenz und Jacobi (Annal. Bd. XXXVII S. 225) zu schließen, nicht auf einem directen, sondern auf einem indirecten Wege durch Messung der inducirenden Kraft vermöge einer Bussole gefunden worden. Bereits in einer

- 1) Bei einer Untersuchung über die galvanischen Ketten mit zwei Flüssigkeiten, einer Untersuchung, bei welcher ich mehr als 50 Ketten solcher Art gebildet, und hinsichtlich der Stärke ihres Stroms, der Gröfse ihrer elektromotorischen Kraft und ihres Widerstandes mit der Sinusbussole gemessen, habe auch ich die bedeutende Wirkung einer Zinkvitriollösung, so wie überhaupt mehrerer Flüssigkeiten, die das positive Metall nicht direct angreifen, zu beobachten Gelegenheit gehabt; doch ist es mir nicht geglückt, mit jener Lösung einen stärkeren Strom, als mit Anwendung von Säuren zu erlangen. Nur die elektromotorische Kraft war sehr bedeutend, und noch bedeutender war sie und die Stromstärke bei Kochsalzlösung (siehe meinen Zusatz zum Aufsatz XII dieses Hefts, S. 345), was letzteres auch schon Herr Grove beobachtet hat. P.

kurzen Notiz in diesen Annalen habe ich einen Versuch bekannt gemacht, wo bei ganz gleicher Stärke des elektrischen Stromes und bei ganz gleicher Oberfläche die Tragkraft zweier Magnete sich wie ihre Masse verhielt. Ich habe dieses Gesetz bei diesen beiden Elektromagneten auch für schwächere elektrische Ströme, und folglich auch für schwächere Tragkräfte bestätigt gefunden. Um indessen dieses von Hrn. Jacobi's Gesetze ganz abweichende Resultat in einem größeren Umfange zu prüfen, liefs ich mir fünf, mit der größten Sorgfalt gearbeitete *Paare* von hohlen Elektromagneten von ganz gleicher Länge und von *ganz gleichem* Durchmesser, aber von sehr verschiedener Dicke der Wände, und demnach von sehr verschiedener Eisenmasse, verfertigen. Das Eisenblech war zum hohlen Cylinder auf das sorgfältigste zusammengenietet, die Endränder auf das sorgfältigste abgeschliffen. Sie hatten eine Länge von $7\frac{1}{2}$ engl., und einen Durchmesser, die Dicke der Wände mit eingerechnet, von $1\frac{3}{16}$.

No. 5	hatte eine Dicke der Wände von	$4\frac{1}{2}$, und wog	7 Pfund	25 Loth
No. 4	- - - - -	$3\frac{3}{8}$	- -	5	- 26 -
No. 3	- - - - -	2	- -	4	- 6 -
No. 2	- - - - -	$1\frac{1}{2}$	- -	2	- 27 -
No. 1	- - - - -	$\frac{17}{16}$	- -	1	- 25 -

Um je zwei zusammengehörige Cylinder waren 118 Windungen von demselben Messingdraht, $\frac{1}{2}$ ''' dick, auf möglichst gleiche Art geschlungen, welche eine Länge von $31' 1''$ engl. hatten. Zwei zusammengehörige Cylinder waren parallel neben einander auf die solideste Art befestigt, und die Enden derselben hatten bei allen einen ganz gleichen Abstand. Um einen merklichen Magnetismus in ihnen zu erregen, wurden die oberen hervorragenden Enden derselben durch wohl abgeschliffene dicke Massen von weichem Eisen auf die ganz gleiche Weise geschlossen. An ihre unteren Enden wurde jedesmal derselbe wohl abgeschliffene Anker mit einem an Stricken hängenden Brette, auf welches die Gewichte mit

der größten Sorgfalt gelegt wurden, angehängt. Zur Erregung des Elektromagnetismus wurde eines jener kleinen galvanischen Elemente, welches ich in dem vorangehenden Aufsätze beschrieben, angewandt, und um sich von der constanten Wirkung zu überzeugen, wurden die Versuche mit den verschiedenen Elektromagneten in abwechselnder Ordnung wiederholt.

Ich theile hier einige Reihen von Versuchen mit:

Erste Reihe von Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure.
(1 Theil concentrirter Säure, 6 Theile Wasser.)

Tragkraft.

- No. 5. 44 Pfund (mit Einschluss des Ankers von 1 Pfd. und der Schale von 4 Pfund).
No. 4. 20 Pfund.
No. 3. Etwas über 15 Pfund.
No. 2. Beinahe 17 Pfund.
No. 1. Anker und 2 Pfund, also im Ganzen 7 Pfund.

Zweite Reihe von Versuchen mit gleich verdünnter Schwefelsäure.

Tragkraft.

- No. 5. 45 Pfund.
No. 4. 20 Pfund.
No. 3. 15 Pfund.
No. 2. 25 Pfund.
No. 1. Anker und Schale, also 5 Pfund.

Dritte Reihe von Versuchen.

Es wurden zwei Elemente zu einem verbunden, die folglich mit doppelter Oberfläche, aber als ein *einzelnes* Element wirkten, mit verdünnter Schwefelsäure.

Tragkraft.

- No. 5. 47 Pfund, wiederholt 55 Pfund.
No. 4. 34 Pfund, in einem andern Versuche 27 Pfd.
No. 3. 14 Pfund.

- Tragkraft.
- No. 2. 25 Pfund.
 No. 1. Etwas über Schale und Anker, also etwas über
 5 Pfund.

Vierte Reihe von Versuchen.

Zwei Elemente zu einem verbunden, also mit doppelter Oberfläche, aber als einfaches Element wirkend. Gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Zink.

- Tragkraft.
- No. 5. 55 Pfund.
 No. 4. 30 Pfund.
 No. 3. 17 Pfund.
 No. 2. 37 Pfund.
 No. 1. 6 Pfund.

Fünfte Reihe von Versuchen.

Es wurden zwei Elemente so verbunden, das sie als ein doppeltes Element, also mit zweifacher Intensität, wirkten. Concentrirte Auflösung mit schwefelsaurem Zink.

- Tragkraft.
- No. 5. 65!! Pfund.
 No. 2. 52 Pfund.

Diese Versuche sind allerdings nicht hinreichend, um ein bestimmtes Gesetz zu geben, aber doch genügend, um das Resultat festzustellen, das bei gleicher Stärke des Stromes die Tragkraft, und somit die Stärke des erregten Magnetismus nicht im einfachen Verhältnisse der Oberfläche steht, sondern wesentlich von der Masse abhängt. Da die Elektromagnete aus verschiedenen Eisenplatten gefertigt werden mußten, so kann es nicht auffallend seyn, das der Elektromagnet No. 2 eine auffallende Anomalie zeigte, indem derselbe eine grössere Tragkraft zeigte, als nach seiner Masse zu erwarten war, ohne Zweifel weil sein Eisen viel tauglicher für den Magne-

tismus war. Für alle übrigen Elektromagnete ergab sich aber auf das deutlichste der Einfluss der Masse auf die Stärke des Magnetismus. Am auffallendsten zeigte sich dieser Einfluss bei No. 5 und 1.

Ihre Massen standen in dem Verhältnisse von 249 Loth zu 57 Loth oder nahe von $4\frac{1}{3} : 1$.

Ihre Tragkräfte waren in dem Verhältnisse von 15 : 1. also beinahe wie das Quadrat der Eisenmasse.

Auf jeden Fall wächst der Elektromagnetismus in einem höheren Verhältnisse als dem der einfachen der Masse. Fortgesetzte und abgeänderte Versuche, die ich demnächst vornehmen werde, sollen diesen Gegenstand noch ferner aufklären.

X. *Notiz über die Elektrizität der gespannten Wasserdämpfe; von C. H. Pfaff in Kiel.*

Die merkwürdigen Versuche Armstrong's und anderer Engländer über die starke positive Elektrizität, welche gespannte Wasserdämpfe bei ihrem Ausströmen aus Dampfkesseln zeigen, von welchen sowohl in diesen Annalen ¹⁾ als in Dingler's polytechnischem Journale ausführliche Nachricht gegeben worden ist, mußten meine Aufmerksamkeit um so mehr auf sich ziehen, da ich gefunden zu haben glaubte, daß beim Verdampfen des Wassers unter einfachem Atmosphärendruck keine Spur von freier Elektrizität sich zeige, wenigstens durch die empfindlichsten Condensatoren und Elektrometer nicht nachzuweisen sey. Ich beschloß daher meine früheren Versuche und diese neuen der Engländer zu wiederholen. Es stand mir zwar kein Dampfkessel einer Locomotive zu Gebote, aber ein vortrefflicher Papinianischer Topf, ganz auf die Weise construiert, wie derselbe im

1) S. Bd. LII S. 328.

physikalischen Wörterbuche beschrieben ist, in welchem ich ohne alle Gefahr die Spannung der Dämpfe bis zu 20 Atmosphären treiben konnte, und bei welchem ein Thermometer, dessen Kugel vermöge einer eisernen Büchse in den Dampfraum hineinreichte und mit leichtflüssigem Metalle umgeben war, die Spannung der Dämpfe, wie mich einige Versuche mit Manometern innerhalb dreifachen Atmosphärendrucks belehrten, durch die Temperatur sehr genau angab. Der kleine Topf von starkem Kupfer faßte 22 Unzen Wasser. Mit diesem Topfe stellte ich nun bei einer Spannung der Dämpfe bis zu einem fünffachen Atmosphärendruck sehr viele Versuche an. Durch Oeffnung des Hahns in verschiedenem Grade konnte ich einen mehr oder weniger starken Strahl von Dampf austreten lassen. Ueber dem Hahn befand sich eine Platte von Messing, die durch einen langen Stab von Messing auf das Goldblatt- oder Strohhalm-Elektrometer aufgeschraubt war. Die Resultate meiner Versuche waren nun folgende:

1) Gespannte Wasserdämpfe von einer Spannung und dieser entsprechenden Dichtigkeit von zweifachem, dreifachem u. s. w. Atmosphärendruck zeigen im Augenblicke ihres Hervorbrechens durch die damit gegebene Expansion sehr starke *positive* Elektrizität, und zwar um so stärker, je größer die Spannung ist. Bei fünffachem Atmosphärendruck schlagen die Goldblättchen wiederholt an, und selbst die Strohhähnchen gehen aus einander. 2) Die Elektrizität ist stets am stärksten im Augenblick des ersten Ausströmens, und nimmt dann sehr schnell ab. 3) Es macht keinen Unterschied, ob man *reines destillirtes* Wasser, oder Wasser, das *Aetzkali* oder *kohlensaures Kali* in Auflösung enthält, oder mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ *Schwefelsäure* versetzt ist, oder ob man eine Kochsalzauflösung nimmt. In allen Fällen ist die Elektrizität *positiv*. 4) Isolirt man den Papinianischen Topf, so zeigt dieser *negative* Elektrizität. 5) Sinkt die Spannung un-

ter 2 Atmosphärendruck herunter, so ist die Elektrizität nur höchst schwach, und so wie sich die Spannung dem einfachen Atmosphärendruck nähert, verschwinden alle Spuren von Elektrizität selbst für den empfindlichsten Condensator. 6) Die Elektrizität scheint bei Entfernung der Messingplatte um einige Zolle von der Oeffnung des Hahns stärker als in der unmittelbaren Nähe. Auch in der Entfernung der Platte von 6 bis 8 Zollen zeigt sich noch merkliche Elektrizität. 7) Ich besprengte glühende Kohlen auf einer isolirten Platte, sowohl von Kupfer als von Zink, mit destillirtem Wasser, aber die Wasserdämpfe zeigten so wenig positive, als die Platte negative Elektrizität, auch bei Anwendung des empfindlichsten Condensators.

Ich glaube, daß die durch stark gespannte Dämpfe erzeugte Elektrizität eine *Folge* des von ihnen auf das Wasser ausgeübten Drucks ist, und in die Kategorie der Erregung von Elektrizität durch Druck gehört, worüber Becquerel so interessante Versuche angestellt hat. Ich habe diese Idee dadurch zu bestätigen gesucht, daß ich in meinem Papinianischen Topfe kohlen-saures Gas und Wasserstoffgas durch die geeigneten Mittel sich in solcher Menge entwickeln liefs, daß sie eine 3-, 4-, 5fache Dichtigkeit erhielten, worauf ich sie ausströmen liefs — allein mein Apparat schlofs für diese Gase nicht dicht genug. Indessen hat Armstrong bereits beim Ausströmen sehr verdichteter atmosphärischer Luft starke Zeichen von positiver Elektrizität erhalten, was sehr zu Gunsten meiner Ansicht spricht.

**XI. Siebzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;
von Michael Faraday.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus dem *Phil. Transact. f. 1840*
pt. I).

**§. 24. Ueber die Quelle der Kraft in der
Volta'schen Säule.**

(Fortsetzung der 16. Reihe. Siehe Ann. Bd. LII S. 149 und 547.)

**IV. Einfluß der Temperatur auf die erregende chemische
Kraft.**

1913) In der Ansicht, daß chemische Kraft das Ursächliche des elektrischen Stromes in der Volta'schen Kette sey, ist es wichtig, daß wir durch gewöhnliche chemische Mittel im Stande sind, innerhalb gewisser Grenzen, eine Abänderung jener Kraft zu bewirken, ohne in dem Contact der Metalle oder selbst in anderen Contacten in der Kette eine Störung herbeizuführen. Solche Abänderungen müssen entsprechende Volta'sche Effecte erzeugen, und es schien mir nicht unmöglich, daß dergleichen Unterschiede allein wirksam genug gemacht werden könnten, um Ströme ohne allen Metallcontact hervorzubringen.

1914) De la Rive hat gezeigt, daß die Verstärkung der Wirkung eines Metallpaars, bei Eintauchung in eine heisse statt in kalte Flüssigkeit, zum großen Theil von der Erhöhung der chemischen Verwandtschaft zu dem angegriffenen Metall abhängt ¹). Mein Zweck war, dies

1) *Annales de chimie*, 1828, XXXVII p. 242 (Annalen, Bd. XV S. 127. P.)

Argument zu verstärken, indem ich nur *ein* Metall und *eine* Flüssigkeit anwandte, so dafs an beiden Contacten dieselbe Flüssigkeit war, die chemische Kraft aber an *einem* der Contacte durch Wirkung der Wärme erhöht wurde. Wenn ein solcher Unterschied einen Strom erregte in Ketten, welche für sich keinen Thermostrom geben, oder den eines Antimon-Wismuth-Elements nicht leiten, so schien es wahrscheinlich, dafs der Effect als das Resultat einer rein chemischen Kraft angesehen werden könnte, da der Contact hier nichts vermag.

1915) Der angewandte Apparat war ein Glasrohr (Taf. III Bd. LII Fig. 9), etwa fünf Zoll lang und 0,4 Zoll im Lichten weit, gekrümmt, und gehalten von einem Retortenhalter. In dasselbe wurde die Flüssigkeit gebracht, und die Portion in dem oberen Theil des einen Schenkels liefs sich dann leicht erhitzen und heifs erhalten, während die andere kalt war. Bei den Versuchen will ich *A* die linke und *B* die rechte Seite nennen, und diese Benennung unverändert beibehalten. *C* und *D* sind die zu vergleichenden Drähte (1881); sie wurden durch Vermittlung eines Galvanometers zur Kette geschlossen, und oft wurde ein Seebeck'sches Antimon-Wismuth-Element eingeschlossen; beide bewirkten natürlich keine Störung, so lange die Temperatur an den verschiedenen Verbindungsstellen gleich war. Die Drähte waren sorgfältig zugerichtet (1881), und wenn zwei von demselben Metall angewandt wurden, so bestanden sie aus successiven Stücken eines selben Drahts.

1916) Die Vorsichtsmafsregeln, welche zur Erlangung richtiger Resultate erfordert werden, sind etwas zahlreich, jedoch einfach.

1917) *Wirkung der ersten Eintauchung.* — Es ist kaum möglich zwei Drähte von demselben Metall, selbst von Platin, zu haben, die so genau gleich wären, dafs sie nicht in Folge ihrer Verschiedenheit einen Strom erzeugten. Daher ist es nöthig, die Drähte gegen einan-

der zu vertauschen und die Versuche mehrmals zu wiederholen, bis ein unzweifelhaftes, von solchen störenden Einflüssen unabhängiges Resultat erlangt ist.

1918) *Wirkung der einhüllenden (investing) Flüssigkeit oder Substanz.* — Die durch Wirkung der Flüssigkeit (*liquid*) auf das Metall erzeugte Lösung (*fluid*) übt bekanntlich einen höchst wichtigen Einfluss auf die Erregung des Stroms aus. Bei Anwendung von z. B. zwei Kadmiumdrähten in dem Apparat Fig. 9 ¹⁾ (1915), der an der einen Seite heisse und an der andern kalte verdünnte Schwefelsäure enthielt, war das heisse Kadmium anfangs positiv, eine Ablenkung von 10° gebend; allein in kurzer Zeit verschwand diese Wirkung und es erschien ein Strom in entgegengesetzter Richtung ebenfalls von 10° oder mehr; das heisse Kadmium war also jetzt negativ. Dies erkläre ich mir durch eine schnellere Erschöpfung der chemischen Kräfte der Säureschicht an der heissen Metallfläche (1003. 1036. 1037), wodurch dann die kalte Seite, an welcher der Angriff nothwendig kräftiger war (1953 etc. 1966. 2015. 2031 etc.), zuletzt das Uebergewicht erlangte. Marianini hat viele Fälle von Wirkungen einhüllender (*investing*) Lösungen beschrieben, und gezeigt, dass bei Anwendung zweier Stücke desselben Metalls (Eisen, Zinn, Blei, Zink u. s. w.) das zuerst eingetauchte negativ gegen das andere ist, hat auch die Erscheinung zu erklären gesucht ²⁾. Diese Mafsregel zur Verhütung dieser Störung bestand darin, dass die Metalle nicht eher in die Säure getaucht wurden, als bis diese an beiden Orten die gehörige Temperatur erlangt hatte, und dass dann die *erste Wirkung* beobachtet und für die richtige Anzeige genommen wurde, jedoch unter

1) Sämmtliche Figuren zu dieser Abhandlung finden sich auf Taf. III des vorhergehenden Bandes.

2) *Annales de chimie*, 1830, T. XLV p. 40.

Wiederholung des Versuchs, so lange bis das Resultat sicher war.

1919) *Wirkung der Bewegung.* — Die einhüllende Flüssigkeit (1918) macht es nöthig, sich vor dem Einfluß successiver Ruhe und Bewegung des Metalls in der Flüssigkeit zu hüten. Wenn man z. B. zwei Zinndrähte (1881) in verdünnte Schwefelsäure taucht, so wird sich wahrscheinlich die Galvanometernadel etwas bewegen und darauf bei 0° zur Ruhe kommen. Bewegt man dann irgend einen der Drähte, läßt aber den andern in Ruhe, so wird der bewegte positiv werden. Zinn und Kadmium in verdünnter Schwefelsäure gaben einen starken Strom, wobei das Kadmium positiv war und die Nadel 80° abwich. Darin gelassen, sank die Kraft auf 35° . Als darauf das Kadmium bewegt wurde, entstand eine sehr kleine Störung; allein bei Bewegung des Zinns trat eine große Veränderung ein, aber keine Vergrößerung der Kraft, sondern eine Umkehrung derselben; denn sie wurde negativ und stieg bis zu 80° ¹⁾. Zur Verhütung dieser Störungen wurde die Vorsicht getroffen, daß man nicht nur die erste Wirkung der eingetauchten Drähte beob-

1) Zinn verhält sich in dieser Beziehung merkwürdig. Wenn man zwei Stücke desselben nach einander in verdünnte Salpetersäure taucht, so ist für den Moment das letzte positiv gegen das erste; sobald man nun das eine bewegt, wird dieses positiv gegen das andere. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure ist das letzte Zinn immer das negative; wird eins herausgenommen, gesäubert und wieder eingetaucht, so ist es negativ. Sind beide neutral, und man bewegt das eine, so wird es negativ gegen das andere. Aehnlicher Art, doch nicht so stark, sind die Erscheinungen in Salzsäure. Sie entspringen vielleicht daraus, daß die anfangs in Schwefelsäure und Salzsäure gebildeten Zinnverbindungen ein Streben haben, auf höhere Stufen überzugehen, entweder in Bezug auf Sauerstoff oder Chlor oder auf die betreffende Säure, und daß so eine Kraft hinzutritt zu der, welche im ersten Moment, wenn bloß metallisches Zinn und Säure zugegen sind, einen Strom zu erregen trachtet.

achtete, sondern sie auch vom Moment der Eintauchung an in Bewegung erhielt.

(1920) Der obige Effect war ein fernerer Grund, die Säuren u. s. w. (1918) vor der Eintauchung der Drähte zu erhitzen; denn wenn man, bei dem eben erwähnten Versuch, die Kadmium-Seite bis zum Sieden erhitzte, so entstand im Moment, wo durch das Sieden an der Kadmium-Seite die Zinn-Seite bewegt wurde, eine bei weitem grössere Wirkung durch die Bewegung als durch die Wärme. Denn die Erwärmung am Kadmium allein bewirkte wenig oder nichts, während das Aufstossen der Säure am Zinn einen Unterschied im Strom von 20° bis 30° hervorbrachte.

(1921) *Wirkung der Luft.* — Zwei Platindrähte wurden in kaltes tarke Lösung von Schwefelkalium (1812) getaucht, Fig. 9 Taf. III; das Galvanometer kam bald auf 0° . Beim Erwärmen und Sieden der Flüssigkeit an der Seite *A* (1915) wurde das Platin daselbst negativ. Als nun diese Seite durch Aufgiessen von Etwas kalten Wassers abgekühlt und die andere Seite *B* erhitzt wurde, zeigte sich das dortige Platin negativ. Das Resultat war zwar unregelmässig, im Allgemeinen aber immer dasselbe, wie auch die Temperaturen geändert werden mochten. Diefs rührte nicht her von einer chemischen Einwirkung des Elektrolyten auf das erhitzte Platin. Auch halte ich den Strom für keinen echt thermo-elektrischen (1933); denn sonst würde das erwärmte Platin, durch den Elektrolyten hin, *negativ* gegen das kalte Platin gewesen seyn. Vielmehr glaube ich, dafs er gänzlich herrührte von der erhöhten Wirkung der Luft auf den Elektrolyt der erwärmten Seite, und einleuchtend ist, dafs diese Wirkung dort durch die von der Wärme hervorgerufene Strömung in der Flüssigkeit und der Luft erleichtert werden mußte. Bereits habe ich gezeigt, dafs wenn man einen Platindraht aus der Lösung zieht und auf einige Momente der Luft aussetzt (1827), derselbe bei Wiedereintauchung

ne-

negativ ist, was mit der, im gegenwärtigen Fall vorausgesetzten Wirkung zwischen der erhitzten Luft und Flüssigkeit vollkommen übereinstimmt. Die aus dieser Ursache entspringende Störung wird vermieden, wenn man den Elektrolyten, vor der Eintauchung der Drähte (1918), ruhig erwärmt, und nur die erste Wirkung beobachtet.

1922) *Wirkung der Wärme.* — Bei Anwendung zweier verschiedenen Metalle zeigt sich, in gewissen Fällen, eine sehr merkwürdige Wirkung, wenn man das negative Metall erwärmt. Es vollständig zu beschreiben, würde zu viel Detail verlangen; ich will es daher kurz durch ein Paar Beispiele erläutern.

1923) Als zwei Platindrähte in heisser und kalter verdünnter Schwefelsäure verglichen wurden (1935), gaben sie kaum eine Spur von einem elektrischen Strom. Wenn irgend eine wahre Wirkung der Wärme stattfand, so möchte das heisse Platin höchst wenig positiv gewesen seyn. Heisses und kaltes Silber gaben auch keine merkbare Wirkung. Allein wenn Platin und Silber in derselben Säure verglichen wurden, traten andere Erscheinungen ein. Waren beide kalt, gab das Silber an der *A* Seite, Fig. 9 (1915), eine positive Ablenkung von 4° ; eine Bewegung des Platins an der *B* Seite ändert nichts hierin, sobald man aber daselbst Säure und Platin erhitze, entstand ein sehr starker Strom; die Nadel wich 30° ab, und das Silber war positiv. Bei Fortdauer der Erwärmung hielt die Wirkung an; beim Erkalten der Säure und des Platins ging sie aber auf ihren anfänglichen Werth zurück. Kein solcher Effect fand am Silber statt; denn wenn man diese Seite erhitze, wurde sie, statt negativ, noch positiver, doch blofs bis zu dem Grade, dafs sie die Nadel 16° ablenkte. Eine *Bewegung* des Platins (1919) erleichterte dann den Uebergang des Stroms, und die Ablenkung wuchs, allein eine *Erhitzung* der Platin-Seite leistete weit mehr.

1924) Silber und Kupfer in verdünnter Schwefel-

säure gaben eine sehr geringe Wirkung. Das Kupfer war positiv, etwa 1° am Galvanometer; Bewegen des Kupfers oder Silbers bewirkte nichts; auch Erhitzen der Kupfer-Seite war ohne Folge; allein Erwärmen der Silber-Seite machte dies Metall 20° negativ. Beim Erkalten der Silber-Seite nahm diese Wirkung ab, und dann hatte sowohl Bewegen des Silbers oder Kupfers als auch Erwärmen der Kupfer-Seite nur geringe Wirkung; allein Erhitzen der Silber-Seite machte diese wie zuvor negativ.

1925) Alles dieses löst sich in eine Wirkung folgender Art auf. Wo zwei Metalle in einem solchen Elektrolyt wie verdünnte Säure (vielleicht auch in andern) positiv und negativ gegen einander sind, wird der Uebergang des Stroms, der sich zu bilden trachtet, durch die Erhitzung des negativen Metalls an seinem Contact mit dem Elektrolyt in dem Grade erleichtert, daß er zuweilen zehn Mal stärker ist als er ohne dieselbe seyn würde. Es ist nicht die Verschiebung der einhüllenden Flüssigkeit, denn eine Bewegung thut in diesen Fällen nichts; es ist keine chemische Action, denn der Effect geschieht an derjenigen Elektrode, wo keine solche Action thätig ist; es ist kein thermo-elektrisches Phänomen der gewöhnlichen Art, weil es von einer Volta'schen Relation abhängt, d. h. das Metall, welches den Effect zeigen soll, muß gegen das andere Metall in dem Elektrolyt negativ seyn; so bewirkt heißes Silber gegen kaltes Silber nichts, wogegen es mit heißem oder mit kaltem Kupfer eine starke Wirkung giebt (1924), und heißes Platin, welches wirkungslos gegen kaltes Platin ist, zeigt sich gegen heißes oder kaltes Silber sehr wirksam (1924).

1926) Was auch die eigentliche (*intimate*) Wirkung der Wärme in diesen Fällen seyn mag, so ist sie doch ohne Zweifel abhängig von dem Strom, der die Kette zu durchlaufen strebt. Es ist wesentlich zu be-

merken, daß die erhöhte Wirkung auf das Galvanometer nicht herrührt von einer Verstärkung der elektromotorischen Kraft, sondern nur von einer Fortnahme des Hindernisses für den Strom durch eine Erhöhung wahrscheinlich der Entladung. Hr. De la Rive beschrieb eine Wirkung der Wärme auf den Durchgang des elektrischen Stroms einer Kette mittelst Platin-Elektroden durch verdünnte Säure. Erwärmung der negativen Platin-Elektrode erhöhte die Ablenkung der Galvanometer-Nadel von 12° auf 30° oder 45° ; während eine Erwärmung der positiven Elektrode keine Veränderung bewirkte ¹⁾. Bei Anwendung einer Volta'schen Batterie (1639) bin ich nicht im Stande gewesen, diese Wirkungslosigkeit an der positiven Elektrode zu beobachten; allein ich zweifle nicht, daß die gegenwärtigen Erscheinungen wesentlich dieselben sind, wie die von jenem Physiker beschriebenen.

1927) Der Effect stört häufig bei den folgenden Versuchen, wo *zwei* Metalle, heiß und kalt, mit einander verglichen werden, und desto mehr als das negative Metall an Unthätigkeit dem Charakter des Platins oder Rhodiums näher kommt. Beim Vergleiche von kaltem Kupfer mit heißem Silber, Gold oder Platin in verdünnter Salpetersäure z. B. strebt diese Wirkung dahin, das Kupfer positiver zu machen als es sonst seyn würde.

1928) *Ort der Drahtenden.* — Es wird erfordert, daß das *Ende* des Drahts an der heißen Seite *in* der erhitzten Flüssigkeit sey. Zwei Kupferdrähte brachte ich in verdünnte Schwefelkalium-Lösung (Fig. 10 Taf. III), die von *C* bis *D* erhitzt wurde, während sie von *D* bis *E* kalt blieb. So lange die Enden beider Drähte in der kalten Flüssigkeit waren, wie in der Figur, zeigte das Galvanometer unregelmäßige, aber kleine Bewegungen, wobei der *B* Draht positiv blieb. Herumführen der Drähte, sobald sie nur so wie in der Figur gehalten

1) *Biblioth. universelle*, 1837, T. VII p. 388. (Ann. Bd. XXXXII S. 99. — Vergleiche auch Bd. XXXXIX S. 109.)

wurden, machte keinen Unterschied: allein beim Heben des Drahts in *A*, so weit, daß sein Ende in die heiße Portion zwischen *C* und *D* kam, wurde derselbe positiv und blieb es. Bei Senkung des Endes in den kalten Theil trat der frühere Zustand wieder ein; bei abermaliger Hebung in den heißen Theil wurde der Draht wiederum positiv. Dasselbe geschah mit zwei Silberdrähten in verdünnter Salpetersäure; und obwohl es sehr sonderbar scheinen mag, daß der Strom mit Verlängerung des schlechten Leiters stärker wird, so ist dieß doch unter vorliegenden Umständen oft der Fall. Es leidet keinen Zweifel, daß nicht derjenige Theil des Drahts, welcher sich in der heißen Flüssigkeit an der *A* Seite befindet, allemal gleich oder nahe gleich positiv ist; allein zuweilen geht der von ihm erzeugte Strom vollständig mittelst des Drahts *B* durch die ganze Kette, und ein ander Mal circulirt er zum Theil oder ganz zu dem kalten Ende des eignen Drahts bloß durch die Flüssigkeit in der Röhre *A*.

1929) *Säubern des Drahts*. — Daß dieß sorgfältig geschehen müsse, ist bereits erwähnt (1881); allein besonders nöthig ist es, dabei auf die Endflächen der Drähte zu achten; denn wenn diese kreisrunden Flächen, welche in dem wirksamsten Theil der Kette liegen, mit dem bei früheren Versuchen auf ihnen gebildeten Körper bekleidet bleiben, kann das experimentelle Resultat oft sehr gestört oder selbst ganz verfälscht werden.

1930) Sonach besteht die beste Art des Experimentirens darin (1915), daß man erstlich die Flüssigkeit in dem Schenkel *A* oder *B* erhitzt (Fig. 10 Taf. III), darauf die Drähte, nachdem sie wohl gesäubert und verknüpft worden, beide auf einmal eintaucht, das *Ende* des heißen Drahts in dem heißen Theil der Flüssigkeit verweilen läßt, beide Drähte in Bewegung erhält, und nun besonders die ersten Wirkungen beobachtet. Dann nimmt man die Drähte heraus, säubert sie wieder, ver-

tauscht sie gegen einander, und wiederholt den Versuch, so oft, bis man aus mehren Resultaten einen entscheidenden und genügenden Schluß ziehen kann.

1931) Zuvörderst wurde nun nöthig zu untersuchen, ob Elektrolyte und Metalle einen wahren Thermostrom erzeugen, der die durch die Wärme hervorgegangenen elektro-chemischen Wirkungen stören könne. Zu dem Ende wurden verschiedene Combinationen von Metallen und nicht auf sie einwirkenden Elektrolyten untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

1932) Platin und eine sehr *starke Aetzkalilösung* gaben, als Resultat vieler Versuche, das heiße Ende positiv durch den Elektrolyten hin zum kalten. Die Galvanometernadel wich 5° ab, wenn die Temperaturen an den beiden Berührungen 60° und 240° F. waren. Gold und dieselbe Lösung gaben ein ähnliches Resultat; Silber und eine mäfsig starke Lösung, von 1070 spec. Gewicht, gleich der bei den folgenden Versuchen (1948) angewandten, gaben das heiße Silber positiv; allein die Ablenkung war kaum wahrnehmbar, betrug nicht mehr als 1° . Eisen, in derselben Lösung untersucht, gab eine constante Ablenkung von 50° und mehr; doch war hier auch eine chemische Action (1948).

1933) Ich wandte nun eine *Schwefelkalium-Lösung* an (1812). — Wie schon gesagt, ist heißes Platin in ihr negativ gegen das kalte (1921). Allein ich glaube nicht, daß die Wirkung eine thermo-elektrische war. In einer schwächeren Lösung gab Palladium keine Anzeige von Strom.

1934) Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, bestehend aus einem Volum starker Säure und funfzig Volumen Wasser, gab das Platin keine sichere Anzeige. Zuweilen war das heiße Metall äußerst schwach positiv und zuweilen eben so schwach negativ. Gold in derselben Säure gab ein kaum merkbares Resultat. Palladium verhielt sich wie Gold.

1935) Mit verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Gwth. Vitriolöl und 80 Gwth. Wasser, gab keine merkliche Wärmewirkung weder Platin noch Gold. Es wurde kein wahrnehmbaren Strom an meinem Galvanometer beobachtet.

1936) *Salzsäure* und Platin, wie zuvor, gab keine merkliche Wärmewirkung und erwärmt, ergaben das heiße Platin sehr negativ in starker Säure; in verdünnter Säure wurde kein merklicher Strom beobachtet.

1937) *Starke Salpetersäure* schien anfangs keine merkliche Resultate zu geben. Platin, in starker Salpetersäure an einer der Berührungen erhitzt, wurde an dem heißen Ende beständig negativ durch den Elektrolyten, während das kalte Ende positiv wurde. Die Ablenkung der Nadel betrug 2°. Die Wärmewirkung einer gelben Säure war die Ablenkung der Nadel 10° und wenn eine stark orangefarbene Säure angewandt wurde, wich die Nadel 70° ab, das heiße Platin wurde sehr negativ anzeigend. Diese Wirkung ist indessen keine thermo-elektrische, sondern eine eigenthümliche, die in der Gegenwart der salpetrigen Säure entspringende. Diese Wirkung verschwindet gänzlich, wenn eine verdünnte Salpetersäure angewandt wird (1934), und die übrigbleibende Wärmewirkung zeigt, daß das heiße Metall negativ ist gegen das kalte.

1938) Sonach scheint *Aetzkalklösung* die Forderung zu seyn, welche die wahrscheinlichste Anzeigung eines Thermo-Stroms liefert. Dennoch beträgt die Ablenkung bei ihr nur 5°, obwohl die Lösung sehr leitend war und gut leitete (1819). War die Lösung verdünnt, von 1070 spec. Gewicht, wie zuvor (1934), betrug das Resultat nur 1°, und konnte daher leicht mit den bereits erwähnten verwechselt werden.

1939) Verdünnte *Schwefelsäure* (1935) und *Salpetersäure* (1934) gaben nur in einigen Fällen, dann nur zweifelhafte Anzeigen von einem Thermo-Strom. Es zeigte sich, daß der Thermo-Strom eines Wismuth-Paars nicht durch diese Lösungen gegeben wird, wenn sie in diesen und anderen Versuchen (1935)

angewendet wurden. Wenn also der bei den Versuchen erhaltene schwache Strom ein thermo-elektrischer ist, so ist diese Combination von Platin und Säure weit kräftiger als ein Seebeck'sches Antimon-Wismuth-Paar; und doch ist er (bei eingeschobener Säure) kaum wahrnehmbar an diesem empfindlichen Galvanometer. Ferner, wenn ein Strom auftritt, ist im Allgemeinen das heisse Metall negativ gegen das kalte, und es ist daher unmöglich diese Resultate mit denen noch zu beschreibenden zu verwechseln, bei welchen der Strom eine entgegengesetzte Richtung hat.

1940) In starker Salpetersäure ist wiederum das heisse Metall negativ.

1941) Wenn, nachdem ich gezeigt, daß die Erwärmung der Metalle in Säuren oder Elektrolyten, die *auf sie einwirken können*, beträchtliche Ströme erzeugt, eingewandt würde, daß, obwohl die in Säuren unthätigen Metalle keine Thermostrome erregen, es doch die chemisch wirkenden, wie Kupfer, Silber etc., vermöchten, so antworte ich darauf, daß dies eine reine, und noch dazu unseren thermo-elektrischen Kenntnissen widersprechende Voraussetzung ist; denn unter den starren Leitern, metallischen wie nichtmetallischen (1867), giebt es, glaube ich, keine, die fähig wären mit einigen Metallen Thermostrome zu erregen und mit andern nicht. Ferner zeigen diese Metalle, Kupfer, Silber etc. nicht immer Effecte, die für thermo-elektrische gehalten oder ausgegeben werden können; denn Silber in heißer verdünnter Salpetersäure ist kaum verschieden von Silber in derselben, aber kalten Säure (1950), und in anderen Fällen wird das heisse Metall negativ statt positiv (1953).

Fälle von Einem Metall und Einem Elektrolyt, an Einer Berührungsstelle erhitzt.

1942) Die Fälle, die ich hier anzuführen hätte, sind zu zahlreich, als daß ich es ausführlich thun könnte;

ich will daher nur ein Paar beschreiben, und die übrigen möglichst kurz aufzählen.

1943) *Eisen in verdünntem Schwefelkalium*. — Heißes Eisen ist recht positiv gegen kaltes. Der negative und kalte Draht bleibt ganz blank; allein von dem heißen sondert sich ein dunkles Sulfuret ab, welches sich bei Verbreitung durch die Lösung entfärbt. Wird das kalte Eisen herausgenommen, abgewaschen und abgewischt, so bleibt das Handtuch rein; allein das erhitzt gewesene, ähnlich behandelt, läßt auf dem Tuch ein schwarzes Sulfuret zurück.

1944) *Kupfer und dieselbe Lösung*. — Bei erster Eintauchung ist das heiße Kupfer gut positiv gegen das kalte; allein aus den bereits angeführten (1918) allgemeinen Ursachen, nimmt die Wirkung schnell ab.

1945) *Zinn und Aetzkalilösung*. — Heißes Zinn ist stark und beständig positiv gegen kaltes.

1946) *Eisen und verdünnte Schwefelsäure (1935)*. Heißes Eisen ist beständig positiv gegen kaltes, 60° und mehr. *Eisen und verdünnte Salpetersäure* geben ein noch auffallenderes Resultat.

Ich muß nun die Fälle bloß aufzählen, nicht als wenn sie weniger entscheidend wären als die bereits angeführten, sondern um an Zeit zu sparen.

1947) *Verdünnte Lösung von gelbem Schwefelkalium*, bestehend aus einem Volum der starken Lösung (1812) und 18 Vol. Wasser. — Eisen, Silber und Kupfer gaben mit dieser Lösung gute Resultate. Das heiße Metall war positiv gegen das kalte.

1948) *Verdünnte Aetzkalilösung (1932)*. — Eisen, Kupfer, Zinn, Zink und Kadmium gaben in diesem Elektrolyt auffallende Resultate. Das heiße Metall war immer positiv gegen das kalte. Blei gab die nämliche Wirkung; doch machte das Galvanometer einen momentanen Ruck bei der ersten Eintauchung, wie wenn dabei das heiße Blei negativ gewesen wäre. Beim Eisen war es

nothwendig die Erhitzung fortzusetzen, und dann liefs sich leicht die Bildung von Oxyd nachweisen. Das Alkali wurde allmählig trüb; denn das anfangs gebildete Oxydul löste sich, ging dann nach und nach in Oxyd über, setzte sich ab und machte die Flüssigkeit trüb und gelb.

1949) *Verdünnte Schwefelsäure* (1935). — Eisen, Zinn, Blei und Zink zeigten in diesem Elektrolyt, dafs die Wärme das Vermögen habe, durch Erhöhung der chemischen Affinität einen Strom zu erregen; denn die heifse Seite war allemal positiv.

1950) *Verdünnte Salpetersäure* ist merkwürdig, indem sie nur einen Fall darbietet, wo ein Metall heifs und kalt einen auffallenden Unterschied zeigt, nämlich das Eisen. Beim Silber, Kupfer und Zink ist das heifse Ende im ersten Augenblick positiv gegen das kalte, allein nur in höchst geringem Grade.

1951) *Starke Salpetersäure*. — Heifses Eisen ist positiv gegen kaltes. Sowohl in der heifsen als kalten Säure befindet sich das Eisen in seinem passiven Zustand (1844. 2001).

1952) *Verdünnte Salzsäure*: 1 Vol. starker Säure und 29 Vol. Wasser. — Diese Säure ist merkwürdig durch die vielen Fälle, welche sie darbietet, im Gegensatz zu der verdünnten Salpetersäure (1950). — Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink und Kadmium gaben mit ihr wirksame Ketten, in denen das heifse Metall positiv gegen das kalte war. Alle Resultate waren in Bezug auf Stärke und Beständigkeit des erzeugten Stroms sehr auffallend.

1953) Es giebt mehre Fälle, in denen das heifse Metall nicht positiv, wie oben, sondern *negativ* wird. Die Hauptursache davon habe ich bereits angeführt (1918). So beobachtete man, beim *Schwefelkalium* und *Zink*,

bei der ersten Eintauchung der Drähte in die heiße und kalte Lösung, eine Pause, d. h. die Galvanometernadel bewegte sich nicht auf einmal, wie in den früheren Fällen. Späterhin entstand ein Strom, der allmählig zunahm bis zu einer Ablenkung der Nadel von 70° bis 80° , wobei das heiße Metall, durch den Elektrolyten hin, negativ war gegen das kalte. *Kadmium*, in derselben Lösung, gab auch die anfängliche Pause, und dann einen Strom, doch einen sehr schwachen, wobei das heiße Metall sehr negativ war. Blei, heiß, war negativ, doch nur sehr schwach. Zinn verhält sich eben so, doch war der Strom kaum wahrnehmbar.

1954) *Verdünnte Schwefelsäure*. — Bei Kupfer und Zink war anfangs das heiße Ende positiv; allein bald entstand ein umgekehrter Strom, doch von geringer Stärke. *Kadmium* zeigte dieselbe Erscheinung, doch stärker (1918).

1955) *Verdünnte Salpetersäure*. — Blei gab anfangs keinen Strom, allein hernach entstand einer, der allmählig zunahm, bis zu 20° und mehr Ablenkung der Nadel, wobei das heiße Metall negativ war. *Kadmium* gab dasselbe Resultat; anfangs schien das heiße Metall sehr wenig negativ zu seyn, dann wurde es positiv, und nahm der Strom wieder ab, fast gänzlich verschwindend.

1956) In diesen Resultaten der Wärmewirkung kann ich nur die stärksten Beweise erblicken, daß der elektrische Strom in Volta'schen Ketten von der chemischen Wirkung der diese Ketten zusammensetzenden Körper abhängt. Die Resultate stimmen vollkommen mit dem bekannten Einfluß der Wärme auf die chemische Action überein. Andererseits sehe ich nicht ein, wie die Contacttheorie sie erklären könne (*take cognizance of them*), es sey denn sie mache neue Voraussetzungen zu denen, aus welchen sie bereits besteht (1874). Wie z. B. vermag sie die kräftigen Wirkungen des Eisens in Schwe-

felkalium, Aetzkali oder verdünnter Salpetersäure zu erklären, oder die von Zinn in Kali oder Schwefelsäure; oder von Eisen, Kupfer, Zinn u. s. w. in Salzsäure, oder überhaupt irgend eine der angeführten Wirkungen? Dafs sie nicht von einem Thermo-Contact herrühren, ist bereits durch die Resultate mit unthätigen Metallen gezeigt (1931. 1941); und diesen können noch die von thätigen Metallen, Silber und Kupfer in verdünnter Salpetersäure, hinzugefügt werden, denn Wärme erzeugt in diesen Fällen kaum einen merklichen Effect. Mir scheint, dafs keine andere Ursache als chemische Kraft (eine sehr hinreichende) übrig bleibe oder zu ihrer Erklärung nöthig sey.

1957) Würde gesagt: nach der Theorie von chemischer Erregung bewiesen die Versuche entweder zu viel oder nicht genug; es müfste Wärme die nämliche Wirkung geben bei *allen* Metallen, die von den angewandten Elektrolyten angegriffen werden: so erwiedere ich, dafs diels nicht daraus hervorgehe. Die Stärke und andere Umstände der chemischen Affinität verändern sich fast bis in's Unendliche mit den Körpern, und die hinzugefügte Wirkung der Wärme auf die chemische Affinität mufs nothwendig theilnehmen an diesen Veränderungen. Die chemische Action geschieht oft, ohne dafs ein Strom erzeugt wird, und wohl bekannt ist, dafs in fast jeder Volta'schen Kette die chemische Kraft als zerfällt angesehen werden mufs in eine, die örtlich ist, und in eine andere, die Strom ist (1120). Nun unterstützt Wärme die örtliche Wirkung sehr, und zuweilen ohne dafs dabei die *Intensität* der chemischen Verwandtschaft sehr erhöht zu werden scheint; während wir in anderen Fällen aus den chemischen Erscheinungen gewifs sind, dafs sie auf die Intensität der Kraft einwirkt. Der elektrische Strom wird jedoch nicht durch den Betrag der stattfindenden Wirkung bestimmt, sondern durch die Intensität der betreffenden Affinitäten. Und so können

leicht Fälle gebildet werden, wo das Metall, welches den schwächeren Betrag von Wirkung ausübt, desungeachtet das positive Metall in der Volta'schen Kette ist. So verhält es sich mit Kupfer in verdünnter Salpetersäure, verbunden mit Kupfer in starker Säure (1975), oder Eisen oder Silber in derselben schwachen Säure gegen Kupfer in der starken Säure (1996). Viele der Fälle, wo die heisse Seite zuletzt negativ wird, wie bei Zink in verdünnter Schwefelkalium-Lösung (1953) oder Kadmium und Blei in verdünnter Salpetersäure (1955), sind von dieser Art; und dennoch sind die Umstände und Resultate in voller Uebereinstimmung mit der chemischen Theorie von der Volta'schen Erregung (1918).

1958) Die zwischen Strömen gemachte Unterscheidung, gegründet auf denjenigen Intensitäts-Unterschied, der herrührt von dem Kraft-Unterschied der chemischen Action, die ihre (der Ströme) erregende Ursache ist, ist, glaube ich, eine nothwendige Folge der chemischen Theorie, und ich bekannte mich schon i. J. 1834 zu dieser Meinung ¹⁾ (891. 908. 916. 988). De la Rive hat ein solches Princip i. J. 1836 noch genauer ausgesprochen ²⁾, indem er sagt, dafs die Intensität der Ströme genau proportional sey dem Verwandtschaftsgrade zwischen den Theilchen, deren Vereinigung oder Trennung die Ströme erzeugt.

1959) Ich halte die Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie für reichlich entschieden durch die experimentellen Resultate, welche nicht mit der Wärmewirkung zusammenhängen (1824 etc. 1878 etc.). Ich betrachte ferner die mit der Wärme erhaltenen Resultate als strenge Bestätigungen der chemischen Theorie; und die vielen Fragen, welche in Bezug auf die erhaltenen mannigfaltigen Resultate entspringen, zeigen mir die Wichtigkeit der Volta'schen Kette zur Er-

1) *Philosoph. Transact.* 1834, p. 428. (Ann. Bd. XXXV S. 1.)

2) *Ann. de chimie*, 1836, LXI. p. 44.

forschung der Natur und der Principe der chemischen Action (1967). Diese Wahrheit hat bereits eine sehr auffallende Erläuterung erhalten durch die von De la Rive mittelst des Galvanometers gemachten Untersuchungen, so wie durch die Forschungen meines Freundes, des Prof. Daniell, über die wahre Natur saurer und anderer zusammengesetzter Elektrolyte ¹).

Fälle von zwei Metallen und Einem Elektrolyt, mit Erhitzung einer Berührungsstelle.

1960) Da Wärme so auffallende Resultate mit Drähten von Einem Metalle lieferte, so hielt ich es für wahrscheinlich, daß sie auch im Stande seyn würde, in einigen Fällen die gegenseitige Beziehung zweier Metalle abzuändern und selbst umzukehren. Bei Bildung von Ketten mit zwei Metallen und Elektrolyten fand ich als solche Fälle folgende.

1961) In *Schwefelkalium-Lösung* ist heißes Zinn recht positiv gegen kaltes Silber, kaltes Zinn aber sehr schwach positiv gegen heißes Silber, das hierbei rasch anläuft.

1962) In *Aetzkalilösung* ist kaltes Zinn stark positiv gegen heißes Blei, allein heißes Zinn ist noch positiver gegen kaltes Blei. Auch kaltes Kadmium ist positiv gegen heißes Blei, allein heißes Kadmium ist weit positiver gegen kaltes Blei. In diesen Fällen ruft die Wärme zwar große Verschiedenheiten hervor, allein die Metalle behalten noch ihre Ordnung.

1963) In *verdünnter Schwefelsäure* ist heißes Eisen recht positiv gegen kaltes Zinn, allein heißes Zinn ist noch positiver gegen kaltes Eisen. Heißes Eisen ist etwas positiv gegen kaltes Blei, und heißes Blei ist sehr positiv gegen kaltes Eisen. Dies sind Fälle von wirklicher Umkehrung der Ordnung. Zinn und Blei lassen ihre Stellung genau in derselben Weise umkehren.

1) *Phil. Transact.* 1839, p. 97.

1964) In *verdünnter Salpetersäure* lassen Zinn und Eisen, so wie Blei und Eisen ihre Stellung ebenfalls umkehren, indem das heiße Metall immer positiv gegen das andere ist. Wenn das Eisen in den warmen Schenkel (1930) getaucht wird, und die Säure darin ist nur mäßig erwärmt, so scheint es anfangs, als wolle das Zinn das Eisen überwältigen: so schön können die Kräfte an jeder Seite nach Belieben entweder aufgewogen oder überwiegend gemacht werden. Blei ist in beiden Fällen positiv gegen Zinn, doch warm weit mehr als kalt.

1965) Diese Resultate zeigen niedlich, daß man durch Abänderung der chemischen Verwandtschaften zweier Metalle, in vielen Fällen ein jedes nach Belieben positiv machen kann; obwohl die gegenseitige Berührung dieser Metalle (gesetzt sie sey eine elektromotorische Ursache) *gänzlich ungeändert bleibt*. Sie zeigen, daß die Wirkung der Wärme die natürlichen Unterschiede der Metalle umkehren oder verstärken kann, je nachdem sie entgegengesetzte oder gleiche Richtung mit den natürlichen chemischen Kräften hat, und so liefert sie eine fernere Bestätigung zu der schon angeführten Masse von Beweisen.

1966) Es giebt hier, wie bei Drähten aus Einem Metalle, einige Fälle, wo die Wärme das Metall negativer macht als es in der Kälte seyn würde. Sie finden sich hauptsächlich beim Schwefelkalium. So ist bei Zink und Kadmium oder Zink und Zinn das kältere Metall das positive. Bei Blei und Zinn ist das heiße Zinn etwas positiv, das kalte Zinn sehr positiv. Bei Blei und Zink ist das heiße Zink ein wenig positiv, das kalte Zink viel positiver. Bei Silber und Blei ist das heiße Silber etwas positiv gegen das Blei, das kalte Silber stärker und recht positiv. In diesen Fällen geht dem Strom ein Moment der Ruhe voraus (1953), während welcher die

chemische Action an dem heißen Metall die Wirksamkeit des Elektrolyten zu demselben mehr schwächt als an dem kalten Metall, und späterhin zeigt das letztere seine Ueberlegenheit.

1967) Bevor ich diese Beobachtungen über die Wirkungen der Wärme schliesse, will ich, wegen des wahrscheinlichen Nutzens der Volta'schen Kette zur Erforschung der inneren Natur der chemischen Verwandtschaft (1959), ein Resultat beschreiben, welches, wenn es sich bestätigt, zu sehr wichtigen Untersuchungen führen kann. Zinn und Blei wurden verknüpft und in kalte verdünnte Schwefelsäure getaucht: das Zinn war ein wenig positiv. Nun erhitze ich dieselbe Säure und stellte Zinn und Blei, nachdem sie vollkommen gesäubert worden, wieder hinein; jetzt war das Blei ein wenig positiv gegen das Zinn. Ein Temperatur-Unterschied, der nicht auf den einen Contact beschränkt war (da beide elektrolytische Contacte immer dieselbe Temperatur besaßen), bewirkte also einen Unterschied in der Beziehung dieser Metalle zu einander. Zinn und Eisen in verdünnter Schwefelsäure schienen ein ähnliches Resultat zu geben, d. h. in der kalten Säure war das Zinn immer positiv, in der heißen dagegen das Eisen zuweilen positiv. Freilich waren die Wirkungen nur schwach, und ich hatte nicht Zeit weiter in die Untersuchungen einzugehen.

1968) Man wird mir glauben, daß die Vorsichtsmaßregeln des sorgfältigen Säuberns der Drähte, der Stellung ihrer Enden, der gleichzeitigen Eintauchung, des Beachtens der ersten Wirkung u. s. w. allemal beachtet wurden.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

XII. *Ueber die Bemerkungen des Hrn. Becquerel in Betreff meiner vergleichenden Messung der Wirkung einer Kupfer-Zink- und einer Platin-Zink-Kette; von M. H. Jacobi.*

(Gelesen in der Petersburger Academie am 29. Januar 1841, und mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

In der Sitzung vom 13. Jan. vorigen Jahres übergab ich der Academie eine Notiz über die vergleichende Messung der Wirkung einer Kupfer-Zink- und einer Platin-Zink-Kette ¹⁾. Diese Notiz hat Hrn. Becquerel Veranlassung gegeben, sich in der Sitzung der Pariser Academie vom 4. Jan. d. J. folgendermassen auszudrücken:

»Nach dieser Folgerung könnte man glauben, daß überhaupt in den Säulen das Platin in der Durchlassung der Elektrizität (*pour transmettre une plus grande quantité d'électricité*) eine große Ueberlegenheit über das Kupfer besitze. Allein diese Ueberlegenheit der Effecte rührt in dem gegenwärtigen Falle nur von einem Umstande, von dem Hr. Jacobi nicht spricht, der indess einen großen Einfluß auf die Wirkung der Säule ausübt, eine Wirkung, welche die Experimentatoren zuweilen vernachlässigen.«

Hr. Becquerel leitet diese Ueberlegenheit der Effecte davon ab, daß die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf das gesäuerte Wasser einen elektrischen Strom hervorbringe, weit beträchtlicher als der, welcher aus der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds auf dasselbe gesäuerte Wasser entsteht.

Hr. Becquerel fügt hinzu: »Ich habe geglaubt, diese,

1) Vergl. *Annal*, Bd. L S. 510.

diese, übrigens nicht neuen Bemerkungen machen zu müssen, damit nicht die Experimentatoren zu einem Irrthum über die Ursache der von Hrn. Jacobi erhaltenen Effecte verleitet werden.«

Nach dieser Aeußerung sollte man glauben, meine Notiz enthalte ein so arges Versehen, daß Hr. Becquerel sich genöthigt sah, dasselbe zu berichtigen. Da die Berechnung meiner Versuche nach der Formel des Hrn. Ohm gemacht ist, so spricht sich das Resultat klar genug über die Ursache der Effecte aus; allein zu dieser Formel glaubte ich noch den Ausdruck für den Maximum-Effect hinzufügen zu müssen, weil man gerade diesen Ausdruck bisher nicht in Rechnung gezogen hat, und er uns in den Stand setzt, verschiedene Volta'sche Combinationen auf eine genaue Weise zu vergleichen. Ich ergreife mit Vergnügen diese Gelegenheit, um mich über die Theorie des Hrn. Ohm auszusprechen: ich glaube sie als einen der ausgezeichnetsten Fortschritte dieses Theils der Physik betrachten zu müssen. Sie vereint unter einen einzigen Gesichtspunkt eine große Masse von Thatsachen; sie erklärt alle auf die Stärke des Volta'schen Stroms bezüglichen Erscheinungen vollkommen; endlich ist sie durch die ausgezeichnetsten Physiker bestätigt und erweitert worden. Das Ohm'sche Gesetz, seit dreizehn Jahren in Deutschland bekannt, beginnt gegenwärtig sich in England auszubreiten, und wird, ich hoffe es, den eifrigen Experimentatoren dieses Landes eine neue Richtung geben. In Frankreich ist dasselbe Gesetz, zehn Jahre nach seiner Veröffentlichung, für eine neue Entdeckung ausgegeben und als solche aufgenommen worden.

Da ich für den gegenwärtigen Fall nicht weiß, wie die chemische Reaction, von welcher Hr. Becquerel spricht, der Rechnung zu unterwerfen sey, so habe ich mich begnügt, gemäß den Beobachtungen, die Ueberlegenheit der Grove'schen Säule davon herzuleiten:

1) dafs, für gleichen Querschnitt, der Widerstand in dieser Säule sich zu dem in der Kupfer-Zink-Säule verhält wie 2,4 zu 15,35, und

2) dafs unter den besagten Umständen die elektromotorische Kraft des Platin-Zinks zu der des Kupfer-Zinks wie 23000 zu 14610 ist.

Die für das Widerstandsverhältnifs gefundenen Zahlen haben nichts Ungewöhnliches; denn man weifs seit langer Zeit, dafs die concentrirte Salpetersäure zu den besseren Leitern gehört, und dafs im Allgemeinen der Uebergangswiderstand gering ist, wenn die Metalle in starke Säuren tauchen.

Was die elektromotorische Kraft betrifft, die hauptsächlich von dem Contact der beiden Metalle erzeugt wird, so tritt zu ihr ohne Zweifel, zum Theil, die Kraft, welche aus dem Contact der beiden Flüssigkeiten, oder, wenn man will, aus der gegenseitigen chemischen Reaction entspringt. Das Daseyn eines solchen Effects ist lange geläugnet worden, und erst neuere Versuche haben ihn über Zweifel erhoben. Allein das ist es nicht, was Hr. Becquerel im Auge zu haben scheint; denn wir werden sehen, dafs dieser letztere Effect so unbedeutend ist, dafs man die Ueberlegenheit des Platin-Zinks eher jeder anderen als dieser Ursache zuschreiben könnte. Die entgegengesetzte Meinung des Hrn. Becquerel scheint sich auf die von ihm entdeckte und nach ihm benannte Säule zu stützen. Diese Säule besteht bekanntlich aus zwei Platinstreifen, von welchen der eine in concentrirte Salpetersäure und der andere in Aetzkalklösung taucht. Hier haben wir zwei *scheinbar gleiche* Metalle, und die Umstände sind am günstigsten für die chemische Reaction, welche ohne Zweifel zwischen Salpetersäure und Alkali weit stärker ist als zwischen derselben Säure und verdünnter Schwefelsäure. Dessenungeachtet hat Hr. Fechner durch sehr sorgfältige, ohne Vorurtheil, und mit aller der seine Arbeiten charakterisirenden Geschicklichkeit und Strenge unternommene Versuche gezeigt, dafs

wenn man die Gesamtkraft einer Säule dieser Art durch die Zahl 8,644 ausdrückt, der aus der Reaction der Säure auf das Alkali entspringende Theil dieser Kraft nur 0,140 oder ungefähr ein Sechszigstel beträgt ¹⁾). Diefs Zahlenverhältniß ist zweifelsohne ungünstig genug für die Annahme von Hrn. Becquerel's Erklärung, und es wird es noch mehr, wenn man den gegenwärtigen Fall untersucht, wo das in Alkali getauchte Platin durch Zink, getaucht in gesäuertes Wasser, ersetzt ist. Es ist zu wünschen, daß Hr. Fechner, welcher Uebung in diesen Versuchen und die erforderlichen Apparate besitzt, diese Lücke ausfüllen möge.

Beim gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse scheint es mir nicht annehmbar, daß die chemische Action die alleinige Quelle der Volta'schen Erscheinung sey. Defsungeachtet spielt sie dabei eine große Rolle, und ich wage hier einige wohl erwiesene Thatsachen aufzustellen, die mir zu erklären scheinen, worin sie besteht.

1) Ein Volta'scher Strom kann nur existiren durch den Contact heterogener Metalle, oder, überhaupt, heterogener Substanzen.

2) Bleibt man stehen bei Metallen, welche die verschiedensten Wirkungen geben, so kann man sagen, daß homogene Metalle nur solche sind, die, in eine selbe Flüssigkeit getaucht, keinen Volta'schen Strom erzeugen. Es ist also keine Homogenität vorhanden, wenn ein empfindliches Galvanometer einen Strom anzeigt.

3) Die Metalle werden durch die geringste Veränderung ihrer Oberfläche heterogen. Diese Veränderung kann mechanisch seyn, kann erzeugt werden durch chemische Actionen von solcher Schwäche, daß sie sich den Reagenzien des Chemikers entziehen; endlich kann sie auch durch diejenigen Kräfte hervorgerufen werden, die Hr. Berzelius katalytische nennt. Das Galvanometer, ein unendlich empfindliches Reagenz, giebt von jeder

1) Siehe Annalen, Bd. XXXXVIII S. 19.

Heterogenität Rechenschaft. Unter diesem Gesichtspunkt sind alle homogenen Metalle, sobald sie in verschiedene Flüssigkeiten tauchen, nicht mehr als die nämlichen zu betrachten. Das Platin, welches sich in Salpetersäure befindet, ist rücksichtlich seiner Volta'schen Zustände, ein anderes Metall als das Platin, welches in Alkali taucht. Diese, auf irgend eine Weise und oft in unendlich kurzer Zeit eintretende Oberflächenveränderung wirkt bald verstärkend oder erhöhend, bald schwächend oder ganz vernichtend auf das natürliche elektromotorische Verhalten der Metalle. Der durch den Contact erzeugte Strom ist für gewöhnlich, vielleicht nothwendig, von einer elektro-chemischen Zersetzung begleitet, deren Producte einen bestimmten Einfluß ausüben auf die Oberfläche der Metalle, an denen sie sich entwickeln. Dieser Einfluß, sage ich, hat immer das Streben, die elektromotorische Differenz der Metalle zu annulliren oder compensiren, den Strom zu schwächen und die Volta'sche Action zu vernichten, wenn man die Säule sich selbst überläßt. In den Zellsäulen, dieser bewundernswürdigen Entdeckung der neueren Zeit, hat man es in seiner Macht den Strom auf constante Kraft zu erhalten, indem man die Entwicklung schädlicher Substanzen verhindert; bei den bisher bekannten gewöhnlichen Säulen mit Einer Flüssigkeit hat man nicht das Mittel dazu.

4) Im Allgemeinen findet man wohl eine gewisse Beziehung zwischen der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Beschaffenheit; allein bis jetzt hat man die Vorstellungen darüber noch nicht fixiren können.

5) Aus vielen Thatsachen scheint hervorzugehen, daß die chemische Action den Uebergangswiderstand vermindert.

Aus dieser Aufstellung ersieht man, wie wichtig der Einfluß ist, den die chemische Action auf die Erscheinungen des Volta'schen Stromes ausübt. Allein dieser

Einfluss ist nur secundär; es ist nicht die primäre Ursache, und in den meisten Fällen wird man durch die Thatsachen gezwungen zu sagen, dass der Volta'sche Strom da ist, nicht *weil*, sondern *obschon* eine chemische Wirkung stattfindet. In der geschlossenen Säule geschehen die elektrolytischen, thermischen und elektromagnetischen Wirkungen zu gleicher Zeit, mit gleichem Recht und in gleichem Verhältniss. Gelingt es dereinst diese so verschiedenen Wirkungen durch die nämlichen Einheiten auszudrücken, so wird man vielleicht finden, dass die durch den Contact erzeugte und unterhaltene Kraft eine eben so constante Grösse ist als die lebendige Kraft eines in Bewegung begriffenen Systems von materiellen Punkten. Es würde sich alsdann nur darum handeln, diese verschiedenen Aeusserungen des Stroms so viel wie möglich in Nutzeffect zu verwandeln, eben so wie man sich in der Maschinenkunst bemüht, denjenigen Theil der lebendigen Kraft, der in der Ueberwindung von Widerständen oder in der Erzeugung von, dem Nutzeffect fremdartigen Effecten aufgeht, möglichst zu verringern.

Ich nehme mir noch die Freiheit der Academie die folgenden noch in meinem Tagebuche aufgezeichneten Versuche vorzulegen, die eine Fortsetzung der in meiner früheren Notiz angeführten bilden. Nachdem ich jene Versuche vollendet, blieben die angewandten Säulen geladen, aber geöffnet, noch 14 Stunden stehen. Darauf wiederholte ich die Messungen, und fand folgende Zahlen:

Widerstand des Schraubendrahts.	Kraft der Kupfer- Zink - Kette.	Kraft der Platin- Zink - Kette.
23,1	385	595
135,3	92	133.

Ich muss bemerken, dass die Schwankungen der Kraft mir nicht erlaubten, die Messungen mit grösserer Schärfe zu machen.

Die Rechnung nach den bekannten Formeln ergibt:

	Kupfer-Zink.	Platin-Zink.
Elektromotorische Kraft	13552	22515
Widerstand	12,1	33,9.

Die Kupfer-Zink-Kette hielt 36 Quadratzoll an Oberfläche, die Platin-Zink-Kette, nur 2,5. Daraus folgt, daß der Widerstand, der bekanntlich im umgekehrten Verhältniß der Querschnitte steht, für eine Platinfläche von 36 Quadratzoll nur

$$\frac{33,9 \times 2,5}{36} = 2,3$$

seyn würde. Drückt man durch s , s' die Gesamtoberfläche einer Kupfer- und einer Platin-Säule, so wie durch z und z' die dem Maximum-Effect entsprechende Anzahl von Platten aus, so hat man:

$$s' = s \cdot 0,07$$

$$z' = z \cdot 0,6$$

was sehr wenig von den früher erhaltenen Zahlen abweicht.

Um diese Resultate zum Theil zu bestätigen, bildete ich aus diesen beiden Ketten eine Säule, in der Weise, daß die Ströme den Schraubendraht, dessen Widerstand = 23,1 war, in entgegengesetzten Richtungen durchliefen, also nach folgender Anordnung:



Die Kraft dieser Combination war zu Gunsten des Platins 0,1335 Grm. Macht man die Rechnung, so erhält man:

$$\frac{22515 - 13552}{23,1 + 12,1 + 33,9} = 0^{\text{sr}}, 1297,$$

was um $0^{\text{sr}}, 0048$ von der Beobachtung abweicht.

Hierauf bildete ich die folgende Combination:



wo zwei Kupfer-Zink-Ketten gegen eine Platin-Zink-Kette wirkten.

Hier war der Strom entgegengesetzt und zu Gunsten der beiden Ketten. Ich hatte die elektromotorische Kraft der neu hinzugefügten Kette nicht gemessen, und überdies waren die Schwankungen der Kraft dermaßen häufig, daß keine genaue Messung möglich war, dennoch erfaßte ich einen Moment, welcher mir $0^{\text{sr}},043$ als Maafs dieses Stromes gab. In der Voraussetzung, daß die beiden Kupfer-Zink-Ketten gleich waren, würde man durch Rechnung erhalten:

$$\frac{2.13552 - 22515}{23,1 + 2.12,1 + 33,9} = 0^{\text{sr}},056,$$

was ein wenig von der Beobachtung abweicht. Nichts destoweniger beweist dieser Versuch, daß, gemäß den erhaltenen Zahlen, die Ueberlegenheit des Platin-Zinks nicht groß genug ist, um dem Strom zweier Kupfer-Zink-Ketten das Gleichgewicht zu halten. Die Vergrößerung der Platinfläche würde hier nichts machen, da sie bloß den Werth des Nenners verändern würde; das Zeichen des Zählers würde sie nicht afficiren.

Zusatz vom Herausgeber.

Wiewohl die Grundlosigkeit der Behauptung des Hrn. Becquerel durch den geehrten Hrn. Verfasser der vorstehenden Notiz genügend dargethan ist, so dürfte es doch nicht unwillkommen seyn, aus meinen Erfahrungen, noch einen directen Beleg dazu beigebracht zu sehen.

Als ich in einer Grove'schen Kette, deren Flüssigkeiten aus concentrirter, mit 4 Gwth. Wasser verdünnter

Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bestanden, das Zink in der ersten Säure durch eine Platinplatte ersetzt, sank die Intensität des Stroms auf ein solches Minimum herab, dafs es, bei der geringen Drahtlänge, die in der Sinusbussole auf die Magnetnadel wirkte, nicht möglich war, eine Messung der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes vorzunehmen. Ich kann nur sagen, dafs bei $2\frac{3}{4}$ Quadratzoll eingetauchter Plattengröfse, 0,75 Zoll Abstand der Platten und einer Drahtlänge in der Bussole, gleich 7,27 Zoll Neusilber von 0,166 Lin. Durchmesser, die Stromstärke von Platin-Zink fast 1500 Mal stärker war als die von Platin-Platin. Wenn auch ein entgegengesetztes Resultat noch keinen Beweis für die Entstehung des Stroms aus chemischer Reaction beider Säuren auf einander abgeben würde, so macht doch sicher die Geringfügigkeit der beobachteten Wirkung eine solche Entstehung höchst unwahrscheinlich.

Uebrigens scheint mir die Ursache der grossen Stromstärke der Grove'schen Kette noch nicht ganz aufgeklärt zu seyn. Man kann sie nicht allein davon ableiten, dafs etwa durch die Salpetersäure die sogenannte Polarisation vollständig aufgehoben sey; denn dasselbe müfste, unseren jetzigen Ansichten zufolge, auch der Fall seyn, wenn man diese Säure durch eine Lösung von Chlorplatin ersetzt, da hiebei die negative Platinplatte fortwährend mit niedergeschlagenen Platin bekleidet und also unausgesetzt mit einer neuen Oberfläche versehen wird. Chlorplatin-Lösung, statt rauchender Salpetersäure genommen, giebt aber, wie ich mich überzeugt habe, nur etwa zwei Drittel der elektromotorischen Kraft, die man, unter sonst gleichen Umständen, mit jener Säure bekommt. Die elektromotorische Kraft von Zink-Platin in Schwefelsäure-Chlorplatin ist sogar geringer als die von Zink-Silber in Schwefelsäure-Silberlösung.

Ich hoffe diese und ähnliche Erfahrungen nächstens ausführlich veröffentlichen zu können. Einstweilen er-

laube ich mir noch die Bemerkung, daß ich in Betreff des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte der Grove'schen und der Daniell'schen Kette so ziemlich dieselben Werthe gefunden habe, wie der Hr. Verfasser vorstehender Notiz, daß indess diese Werthe, wie es auch leicht vorauszusehen ist, etwas verschieden ausfallen, je nach der Concentration der angewandten Säuren. Als Beispiel gebe ich die elektromotorischen Kräfte von Zink-Platin für folgende Combinationen von Flüssigkeiten:

Conc. Schwefels. + 4 Gw. Wasser	rauchende Salpetersäure	28,760
Conc. Schwefels. + 4 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33 sp. Gw.	26,614
Conc. Schwefels. + 12 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33	25,439
Conc. Schwefels. + 4 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,19 ¹⁾	24,732
Conc. Schwefels. + 12 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,19	23,994
Salpeters. v. 1,19 + 2 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33	26,230
Salzsäure v. 1,2 + 2 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33	26,994
Zinkvitriollösung, gesättigte	Salpeters. v. 1,33	24,597
Kochsalzlösung, gesättigte	Salpeters. v. 1,33	28,010

Zink-Kupfer gab in:

Conc. Schwefels. + 4 Wasser	Kupfervitriollös. gesätt.	15,868
Conc. Schwefels. + 8 Wasser	Kupfervitriollös. gesätt.	14,776
Conc. Schwefels. + 12 Wasser	Kupfervitriollös. gesätt.	14,384
Conc. Schwefels. + 12 Wasser	Salpeters. Kupferoxyd	14,709

Die Messungen, aus welchen diese Zahlen hervorgingen, wurden an der Sinusbusssole mit aller Sorgfalt gemacht. Dennoch gebe ich sie nur als vorläufige Resultate, da es mir, zu verschiedenen Zeiten, bei mehrmaliger Bildung der genannten Ketten, aus übrigens gleichen Materialien, wohl zuweilen, aber nicht immer geglückt ist, ganz dieselben Werthe zu erhalten. Ich werde mich späterhin hierüber noch ausführlicher verbreiten. Nur das möchte ich hier noch erwähnen, daß ich in den Widerständen beider Ketten, der Grove'schen und der Daniell'schen, bei gleicher Plattengröße, nicht so sehr

1) Eine besondere Erscheinung, welche bei Anwendung einer Säure von dieser Concentration eintritt, werde ich späterhin beschreiben.

bedeutende Verschiedenheiten gefunden habe, bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure mit 4 Gew. Wasser, höchstens im Verhältniß 2 : 5. Woher diese Differenz zwischen dem Hrn. Verfasser der vorstehenden Notiz und mir, ist mir aufzufinden bis jetzt noch nicht geglückt; doch ist wohl klar, daß sie von mehr als einem Umstand herrühren kann.

P.

XIII. *Ueber Blendungsbilder;*
 von K. W. Knochenhauer.

Durch Fechner's Untersuchungen über die subjectiven Nebenbilder (Ann. Bd. L S. 221 und 427) veranlaßt, hatte ich im vergangenen Sommer vielfache Beobachtungen über einen einzelnen Zweig dieser Erscheinung angestellt, die mir zum Theil eine Bestätigung und Erweiterung der bisherigen Angaben, zum Theil auch abweichende Resultate lieferten. Da nun keine Hoffnung vorhanden zu seyn scheint, daß Fechner selbst diesen Gegenstand wieder aufnehme und hierin einzelne von ihm angedeutete Lücken ausfüllen werde, mir aber es ebenfalls zu bedenklich vorkommt, Beobachtungen, deren bleibenden nachtheiligen Einfluß auf die Augen ich seitdem vermerkt habe, weiter auszudehnen, so habe ich in diesem Jahre nur noch Einzelnes einer wiederholten Prüfung unterworfen, worüber ich früher zu keiner ganz sicheren Ansicht gekommen war, und will jetzt den von mir untersuchten, wengleich ziemlich beschränkten Theil dieser Blendungsercheinungen veröffentlichen. Ich habe mich nämlich bisher nur auf den Fall eingelassen, hellbeleuchtete Objecte, zumal von weißer Farbe, zu be-

trachten, und die Nachbilder anzuwenden, wie sie sowohl in den mit einem Tuch dicht verdeckten Augen entstehen, als wenn man dieselben dazwischen öffnet und auf ein vom gewöhnlichen Tageslicht erhelltes weißes Papier richtet. Die nachstehende Tabelle giebt diese Beobachtungen; der Kürze wegen bezeichnen darin die Ausdrücke: Augen zu und Augen auf, die beiden eben genannten Betrachtungsweisen, und die Zahlen geben die sich folgenden Phasen an, deren Lichtstärke, im Verhältniß zur Umgebung, von Fechner schon hinreichend genau angegeben ist.

I. Auf mattem schwarzem Grunde.

A. Das Object lange Zeit betrachtet.

a) Ein Streifen weißen Papiers (Zoll breit), im hellen Sonnenschein.

Augen zu.

- 1) Str. lichtblau,
- 2) grün,
- 3) hellroth, nachher dunkelroth,
- 4) dunkelblau.

Augen auf.

- 1) Str. violett,
- 2) roth,
- 3) grün, bleibt, wird aber mehr graugrün.

Vor der ersten Phase sind meine Augen gewöhnlich sehr stark geblendet, so daß ich die ihr bei Fechner noch vorangehende Phase niemals wahrgenommen habe. Das Dunkelblau der vierten Phase erscheint auch dunkelgrünlich, doch bleibt ein sicheres Urtheil in mehreren Fällen schwierig. Bei geöffneten Augen zeigt sich das Dunkelviolett nicht immer, häufig ist unmittelbar die rothe Färbung vorhanden, die nur bei längerem Hinsehen etwas in's Bläuliche übergeht. Noch bemerke ich, daß die rothe Phase bei geöffneten Augen oft bis zum Dunkelroth bei geschlossenen anhält, ferner daß der Verlauf der inneren Phasen durch zu häufiges Oeffnen der Augen gestört, und ein mehr oder weniger bedeutender Rückgang veranlaßt wird.

b) Sonne durch weißliche Wolken.

Wie vorher.

c) Sonne unmittelbar, doch nur kürzere Zeit betrachtet.

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1) verwirrt, | 1) bläulich, |
| 2) grün, nachher mit rothem Rand, | 2) roth, später mit grünem Rand, |
| 3) roth, | 3) grün (theegrün), |
| 4) dunkelblau. | 4) gelb (in's Grünliche). |

d) Sonne länger betrachtet.

- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1) blau, | 1) undeutlich, |
| 2) blau mit grünem Rand, | 2) orange mit röthlichem Rand, |
| 3) grün mit rothem Rand, | 3) orange mit grünem Rand, |
| 4) dunkelblau. | 4) gelb (grünlichgelb). |

e) Sonnenbild von einem Spiegel reflectirt, lange betrachtet.

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1) blau, | 1) undeutlich, |
| 2) blau mit grünem Rand, | 2) orange mit rothem Rand, |
| 3) blau mit grünem, darum mit rothem Rand, | 3) orange mit rothem und grünem Rand, |
| 4) blau mit rothem Rand, | 4) orange mit grünem Rand, |
| 5) blau mit violettem Rand. | 5) gelb. |

f) Sonnenbild von einem Spiegel reflectirt, der an den andern Stellen mit schwarzem Zeuge bedeckt war; sehr lange betrachtet.

Nach Uebergang der starken Blendung, die nichts Sicheres wahrnehmen liefs:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1) blau mit grünem Rand, | 1) orange mit rothem Rand, |
| 2) blau mit grünem und rothem Rand, | 2) orange mit rothem und grünem Rand, |
| 3) blau mit rothem Rand, | 3) orange mit grünem Rand, |
| 4) blau. | 4) gelb (schwefelgelb). |

Bei diesen Sonnenbeobachtungen, die ich der allmäligen Steigerung in der Beleuchtung wegen vollständiger mitgetheilt habe und deren Lücken sich gegenseitig ergänzen, bleiben gleichfalls von den einander gegenüberstehen Phasen die bei geöffneten Augen, wenigstens in der Regel, etwas gegen die bei geschlossenen Augen

zurück. Bei der letzten Beobachtung, welche die Augen übermäßig reizte, erhielt sich die blaue Phase mehrere Wochen hindurch, und ich erblickte fortwährend, wenn ich die Augen auf einen hellen Gegenstand richtete, einen gelben, und wenn ich in's Dunkle sah, einen blauen Fleck; hatte ich den gelben Fleck eine längere Zeit betrachtet, so war bei geschlossenen Augen dieser gelbe zunächst vorhanden, und wich erst nach längerer Zeit dem blauen. Am ersten Abende nach dieser Beobachtung erschienen mir übrigens alle Lichter dunkel blutroth, und noch später slackerte es an der gereizten Stelle im Auge bisweilen hell auf, wie wenn der Nerv erzitterte.

g) Ein Goldblatt, die Sonne abspiegelnd.

Das Goldblatt, direct angesehen, erst grün, dann blau, und ward dunkler als der Grund; hier unterbrochen

- 1) Lichtblau,
- 2) grün,
- 3) roth,
- 4) dunkelblau.

- 1) schönblau,
- 2) roth (aus blau in rosenroth)
- 3) grün bleibt als theegrün.

Wurde die Beobachtung unterbrochen, wenn das Goldblatt grün erschien, so zeigte sich bei geschlossenen Augen vor der lichtblauen Phase noch eine schnell vorübergehende, erst grüne, dann gelbe, bisweilen nur eine gelbe; selbst bei geöffneten Augen habe ich hier einmal erst eine grüne Phase wahrgenommen.

h) Ein hellgrüner (glänzender) Streifen } im hellen
 Ein licht erdgelber Streifen } Sonnenschein
 Wie ein weißer Streifen, nur fehlte bei geöffneten Augen die erste Phase.

i) Derselbe hellgrüne Streifen im matten Sonnenschein.

- 1) hellroth,
- 2) dunkel.

hellroth.

k) Ein dunkelblauer Streifen, im Sonnenschein.

- 1) orange,
- 2) dunkel.

orange.

l) Eine Stange Siegelack, im Sonnenschein.

- | | | |
|------------|--|-------|
| 1) blau, | | blau. |
| 2) dunkel. | | |

m) Ein blutrother Streifen, im Sonnenschein.

- | | | |
|-------|--|-------|
| blau. | | blau. |
|-------|--|-------|

n) Dieselben Streifen, auch der erdgelbe und das Goldblatt, bei gewöhnlichem Tageslicht.

- | | | |
|----------------------|--|----------------------|
| Complementäre Farbe. | | Complementäre Farbe. |
|----------------------|--|----------------------|

Schliesslich bemerke ich noch, dass der dunkle Grund, wenigstens in der näheren Umgebung, eine complementäre Färbung zur Phase des Objects zeigt, worüber die späteren Beobachtungen das Genauere angeben.

B. Das Object nur momentan betrachtet.

Wenn die Augen mit einem Tuch bedeckt sind, darf man sie nur schnell einmal öffnen, doch muss man dieses Oeffnen und Verdecken erst einige Male wiederholen, bis die Erscheinung ganz deutlich und vollständig wird.

a) Ein weisser Streifen, im hellen Sonnenschein.

- | | | |
|--|--|-----------------------------------|
| Augen zu. | | Augen auf. |
| 1) Str. roth, funkelte nur über, | | nur grün, im Anfange am deutlich- |
| 2) lichtblau, violett, röthlicher werdend, | | sten, doch noch bei der dritten |
| 3) schmutzig gelb (etwas grünlich), | | und vierten Phase. |
| 4) saftgrün. | | |

b) Farbige Streifen, im Sonnenlicht.

- | |
|--|
| Augen zu. |
| 1) in ihrer natürlichen Farbe, |
| 2) mehr blau oder mehr röthlich, je nachdem es die complementäre Farbe verlangt, |
| 3) meist dunkel, doch grün. |

Ist das Sonnenlicht recht intensiv und die Färbung der Streifen nicht zu dunkel, so folgen die Phasen, mit

Ausnahme der ersten, in der jeder Streifen in seiner natürlichen Farbe erscheint, fast genau eben so wie beim weissen Streifen; bei geöffnetem Auge erscheinen sie indess immer grünlich.

c) Das hellröthliche, meiner Wohnung gegenüberliegende Theatergebäude mit grünen Fenstern und Thüren; im hellen Sonnenschein.

- 1) in seiner natürlichen Farbe, stark flimmernd,
- 2) licht veilchenblau mit grünen Fenstern,
- 3) saftgrün mit violetten Fenstern.

d) Ein nahes hellgrünes Hintergebäude, in hellem Sonnenschein.

- 1) in seiner eigenen Farbe, flimmernd,
- 2) veilchenblau, etwas röthlich, mit hellgrünen Fenstern,
- 3) gelblichgrün mit undeutlichen Fenstern,
- 4) dunkel saftgrün mit hellblauen Fenstern.

e) Sonne unmittelbar.

Die Phasen gehen in die unter *A*, *b* gegebenen über, nur das zuerst die lichte Sonne selbst erscheint; die Blendung ist hier zu stark.

II. Auf weissem Grunde.

A. Das Object längere Zeit betrachtet.

a) Ein schwarzer Streifen, im Sonnenschein. (Bei directem Ansehen Ränder grün).

Augen zu.

- 1) Grund blau, Streifen roth, in der Mitte schwarz,
- 2) Grund grün, Str. roth, nach und nach in der Mitte blau,
- 3) Grund roth durch gelb, Str. blau,
- 4) Grund dunkelroth, Str. blau, in der Mitte hellröthlich,
- 5) Grund dunkelblau, Str. licht-röthlich.

Augen auf.

Grund roth, Str. grün,

Grund grün, Str. roth.

bleibt.

Bei geöffneten Augen habe ich nur die beiden angegebenen Phasen beobachtet, von denen die letztere nach und nach undeutlich wird. Bei geschlossenen Augen ist der Streifen in der ersten Phase um desto mehr in seiner Mitte dunkel, je breiter er ist, da die Färbung vom Rande aus entsteht. Ferner erscheint der Streifen in der dritten Phase auch blaugrün, selbst ganz grün, namentlich, wenn man die Augen dazwischen öfter geöffnet hat. Nach sämtlichen Beobachtungen schreitet endlich die Färbung des Streifens in seiner Mitte etwas schneller vorwärts; als die Phasen des Grundes.

b) Dunkelfarbige Streifen, im Sonnenschein.

Wie der schwarze, selbst bei halb farbigen, halb schwarzen Streifen.

c) Farbige Streifen, bei Tageslicht.

Der Streifen complementär, später bläulich; der weisse Grund mit der Farbe des Streifens. Bei einem schwarzen Streifen kann man nur einen blauen wahrnehmen.

d) Ein Fenster mit seinem Kreuze, bei hellem Himmel. (Bei directem Ansehen Kreuz röthlich, Ränder grün.)

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1) Himmel blau, Kreuz dunkel mit rothen Rändern, | 1) Himmel roth, Kreuz grün, |
| 2) Himmel grün, Kreuz dunkel mit rothen Rändern, auch ganz röthlich, | |
| 3) Himmel roth, Kreuz blau, auch bläulichgrün, wird heller, | 2) Himmel grün, Kreuz roth. |
| 4) Himm.dunk.(blau auch meergrün) auch hellroth. | |

Die Beobachtungen dieser Art sind je nach der größeren oder geringeren Helligkeit des Himmels am meisten complicirt. Bisweilen folgt bei etwas dunklern Himmel der ersten Phase unmittelbar die dritte, ja ich habe an einem Tage, wo der Himmel einzelne weisse hellglänzende Wolken hatte, nur an diesen Stellen die zweite Phase gesehen, wogegen sie an den übrigen Theilen fehlte.

Das

Das grüne Kreuz in der dritten Phase zeigt sich vornehmlich dann, wenn man die Augen inzwischen geöffnet hat, sonst scheint es mehr blau zu bleiben. Wenn ferner die letzte Phase noch recht deutlich auftritt, so hat sie eine Neigung in's Grünliche zu spielen, doch auch hier meist nach Oeffnen der Augen. Endlich bleibt nach diesen Beobachtungen der Eindruck von einem licht bläulichen, etwas violettem Kreuze noch lange in den Augen zurück, den man namentlich nach einem schnellen Schlusse derselben empfindet.

e) Dasselbe bei grauem, trübem Himmel.

Augen zu.

- 1) Himmel blau, Kreuz lichtroth (ziemlich undeutlich)
- 2) - roth, - erst grün, dann dunkelblau,
- 3) - orange, - lichtblau,
- 4) - dunkelblau (grün?), Kreuz licht röthlich.

B. Das Object nur momentan betrachtet.

a) Ein schwarzer Streifen, im Sonnenschein.

Augen zu.

- 1) Grund licht röthlich, flimmernd, Streifen schwarz,
- 2) - licht veilchenblau, gegen Ende Grund röthlich, Streifen grün,
- 3) - schmutzig gelb, Str. aus Grün in Violett,
- 4) - saftgrün, - violett.

b) Dunkelfarbige Streifen, im Sonnenschein.

Wie vorher, nur in der ersten Phase:

Grund licht röthlich, Streifen in seiner natürlichen Farbe.

c) Fenster bei hellem Himmel.

- 1) Himmel röthlich, Kreuz dunkel,
- 2) - blau, dann veilchenblau zuletzt mehr röthlich, Kreuz grün, doch neben dem blauen Himmel auch zuvor orange.
- 3) - schmutzig gelb, Kreuz hellblau,
- 4) - saftgrün, Kreuz licht veilchenblau.

Indem ich das Fensterkreuz nach und nach länger ansah, überzeugte ich mich davon, daß sich die erste Phase immer mehr verkürzt, während sich die zweite ausdehnt, und aus sich den blauen und rothen Himmel entwickelt, zwischen welche endlich der grüne Himmel eintritt; die dritte Phase kommt hierbei nicht zum Entstehen, und die vierte geht immer mehr in eine ganz dunkelgrüne oder dunkelblaue über, womit sich zugleich die complementäre Färbung des Kreuzes umändert.

Aus den vorstehenden Beobachtungen glaube ich folgende Resultate ziehen zu dürfen:

1) Von Nachbildern sind zwei Arten zu unterscheiden; bei der einen sind die Nachbilder im geschlossenen und geöffneten Auge gleichfarbig, nämlich complementär zu dem betrachteten Objecte, bei der andern dagegen sind die Nachbilder im geschlossenen und geöffneten Auge zu einander selbst complementär. Ich will die erste Klasse subjective Nachbilder, die andere Blendungsbilder nennen. Ueber die erste Klasse kann nach den Beobachtungen I, *A*, *i—n* kein Zweifel seyn, und das Daseyn der andern bestätigen zunächst die centralen Flecke in den Beobachtungen I, *A*, *d—f*, wo das Orange im geschlossenen Auge nirgends erscheint. Wenn sich übrigens die complementären Bilder, der Zeit ihres Entstehens nach, nicht ganz vollkommen decken, so findet dasselbe auch bei bloß geschlossenem Auge in den Beobachtungen II, *A*, *a* und *b* statt, wo die complementäre Färbung des Streifens etwas voraneilt.

2) Von Blendungsbildern sind wieder drei Arten zu unterscheiden. Bei der totalen Blendung zeigt das geschlossene Auge Blau, das geöffnete Orange, übergehend in Gelb. Die Phase ist bleibend. Bei der mittleren Blendung sind die Farben im geschlossenen Auge nach einander Blau und Grün, welche zusammengehören, dann Roth, das bei etwas geringerer Blendung in's Gelbliche überspielt; bei geöffnetem Auge zeigen sich als com-

plementäre Phasen erst ein rothes, dann ein grünes Bild. Bei der momentanen Blendung erscheint im geschlossenen Auge eine blaue, dann violette und etwas röthliche Phase, der im geöffneten Auge eine grüne entspricht.

3) Mit den Blendungsbildern der beiden letzten Klassen sind noch subjective Bilder verbunden. Denn abgesehen davon, daß bei nicht zu starker Blendung bei der zweiten Klasse im geschlossenen Auge der Eindruck des Objectes selbst vorangeht, erblickt das geöffnete Auge zunächst die complementäre Färbung (*A. I, g*), die im geschlossenen unterdrückt wird. Hieraus erkläre ich mir auch in *I, A, a* die violette Phase, da nach *I, B, a* der unmittelbare Eindruck vom weissen Papiere im Sonnenschein ein röthlicher ist. Ferner schliesst sich an die innere rothe Blendungsphase eine blaue oder dunkelgrüne subjective Phase an, so daß bei geöffnetem Auge hier kein Wechsel der Phasen stattfindet. — Der momentanen Blendung geht zunächst im geschlossenen Auge der Eindruck vom Objecte selbst jedesmal voran (*I, B, a—d*). Ihr folgt ferner ein grünes subjectives Bild, zwischen welchem Wechsel eine gelbe Phase auftritt, die zwar keiner von beiden Gattungen ausschliesslich vindicirt werden kann, aber wohl mehr noch der Blendung angehört; sie liefert nur einen verworrenen Eindruck.

4) Wo helle Objecte von dunkeln begränzt werden, zeigt sich im nicht getroffenen Theile des Auges, bis auf eine gewisse Gränze hin, eine complementäre Färbung, bei der in der zweiten Blendungsklasse Blau mit Grün zu Roth als complementär auftreten. Ueberhaupt sind hier Blau und Grün so innig mit einander verbunden, daß ich behaupten möchte, etwas mehr Licht im Auge sey jedesmal im Stande, das Blau in Grün umzusetzen (*II, A, a* und *d*).

5) Sollen die Blendungsbilder der zweiten Art deutlich hervortreten, so müssen die hellen Objecte selbst

von dunkeln begränzt seyn; ein weißer Bogen Papier im Sonnenschein lange betrachtet, giebt nur eine verworrene Blendung ohne stetigen Wechsel der Phasen.

6) Bei directem Ansehen heller Objecte entwickel sich auf ihnen die complementäre Farbe, wonach das Goldblatt blau erscheint. Dunkle Objecte tragen die Färbung der hellen Umgebung; und nur wo sich das Auge von ihnen auf die letztere hinwendet, kommt die complementäre Farbe zum Vorschein; daher ist das Fensterkreuz, direct angesehen, röthlich und hat grüne Ränder, eben so der schwarze Streifen auf weißem Grunde (II, A, a).

XIV. *Ueber das verschiedene Verhalten der verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser in Bezug auf die Dichtigkeit;*
von Hermann Kopp.

In einer früheren, das specifische Gewicht von Mischungen in *bestimmten* (stöchiometrischen) Verhältnissen untersuchenden, Abhandlung, welche im Sommer 1838 geschrieben und im XXXXVII. Bande dieser Annalen veröffentlicht wurde, äußerte ich, nächstens auch auf die Regelmäßigkeit der Dichtigkeitsänderungen, welche Mischungen in *willkürlichen* Verhältnissen, besonders Verdünnungen, erleiden, zurückkommen zu wollen. Obgleich ich seit der gedachten Zeit fast stets damit beschäftigt war, der so eingegangenen Verpflichtung nachzukommen, so verursachte doch die Ausgedehntheit des Stoffs und die Erweiterung des Plans der Bearbeitung statt mich auf eine Untersuchung der Dichtigkeitsänderungen zu beschränken, eine möglichst vollständige Dar-

legung der Eigenschaften überhaupt von Mischungen in willkürlichen Verhältnissen zu versuchen, dafs erst jetzt diese Bearbeitung vollendet und als erster Theil meiner physikalisch-chemischen Beiträge unter dem Titel: » *Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile* « erschienen ist.

Die Untersuchung der Eigenschaften von Mischungen in willkürlichen Verhältnissen blieb von jeher hinter der von stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen zurück, und wurde überhaupt nur selten verfolgt; nur wenige dahin einschlagende einzelne Parthieen sind bearbeitet. — Am vollständigsten glaubt man die Eigenschaften der Mischungen aus Alkohol und Wasser untersucht, am genauesten unter diesen Eigenschaften die in Bezug auf die Dichtigkeit statthabenden Erscheinungen. Eine Nachweisung, wie selbst diesen Untersuchungen (obgleich sie für so weit gediehen angesehen werden, dafs man sie beinahe als einen besonderen Zweig der Wissenschaft, die Alkoholometrie, unterscheidet) höchst wichtige und merkwürdige Erscheinungen entgangen sind, dient vielleicht am besten dazu, um zu zeigen, auf welchem unvollkommenen Standpunkt sich die Kenntniß der Eigenschaften von Mischungen in willkürlichen Verhältnissen noch befindet, um die Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen Publikums auf Arbeiten über diesen Gegenstand zu lenken, und um zu weiteren Nachforschungen zu veranlassen. Zu diesem Zweck erlaube ich mir hier einiges aus dem angeführten Werkchen Entlehnte zusammenzustellen.

Die Dichtigkeit der Mischungen aus Alkohol und Wasser in allen möglichen Mischungsverhältnissen und bei sehr verschiedenen Temperaturen ist experimentell so vielfach und genau untersucht, dafs man diese Beobachtungen mit Zuversicht zu Grund legen kann, um zu erforschen, welche Erscheinungen bei Zusammenbringung

von Mischungen aus Alkohol und Wasser unter einander oder mit Alkohol oder mit Wasser eintreten.

In Beziehung hierauf zog bisher besonders der Umstand die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich, daß, während Alkohol mit Wasser gemischt immer Zusammenziehung ergibt, die Mischung eines sehr wässrigen Weingeists mit Wasser Ausdehnung hervorbringt. Rudberg und später Poggendorff gaben die allgemeinen Bedingungen für das Eintreten dieser auffallenden Erscheinung an.

Rudberg bestimmte außerdem noch genauer die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die stärkste Zusammenziehung eintritt. Er bestimmte sie nur für Eine (für mittlere) Temperatur, ohne Rücksicht auf die Frage, ob vielleicht diese Mischung bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene sey; aber er fand, daß die Zusammenziehung, welche bei Bereitung der von ihm bestimmten Mischung eintritt, bei niedriger Temperatur größer ist als bei höherer, daß sie mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Dies ist auch vollkommen richtig; aber Rudberg ging weiter, und glaubte, was sich ihm bei dieser Einen Mischung ergeben hatte, auf alle Mischungen aus Alkohol und Wasser ausdehnen zu können. Er sagt: der Umstand, daß für dieselbe Mischung aus Alkohol und Wasser die Contraction bei höherer Temperatur kleiner ist als bei niedrigerer, liefs sich voraussehen. Denn da bei einer niedrigeren Temperatur die Partikeln der Flüssigkeiten näher an einander liegen, als bei einer höheren, so ist auch ihre gegenseitige Anziehung, d. i. die Contraction, größer.

Wir haben hier ein Beispiel, daß einer der vorzüglichsten und ausgezeichnetsten Physiker sich verleiten liefs, eine, wenn gleich wahrscheinliche, Voraussetzung zu machen, welche sich ihm bei näherer Prüfung an den Versuchen als nicht allgemein gültig erwiesen hätte.

Das Statthaben der Zusammenziehung oder Con-

traction giebt sich dadurch zu erkennen, daß E , das wirkliche specifische Gewicht einer Mischung, größer ist als e , das für diese Mischung aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniß berechnete. Das Verhältniß beider specifischen Gewichte zu einander giebt uns den *Contractionscoefficienten* $\frac{E}{e} = 1 + Z$, und

Z ist die *Contraction* als quantitative Bestimmung, nämlich der Raum, um welchen sich die Summe der Volume zweier Bestandtheile von dem Volumen unterscheidet, welches die Mischung aus ihnen einnimmt, dieses letztere = 1 gesetzt. Könnte man also ein Maafs einer Mischung, für welche der Contractionscoefficient $1 + Z$ gilt, plötzlich in seine Bestandtheile zerlegen, so würden diese zusammen Z Maafse mehr erfüllen, als die vorher bestandene Mischung.

Wie für die Mischung mit der größten Contraction (diejenige, welche 1 Atom, 46,25 Gewichtsprocente, Alkohol auf 6 Atome, 53,75 Gewichtsprocente, Wasser enthält) der Contractionscoefficient mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, zeigt folgende Zusammenstellung.

Nach meiner Berechnung der Angaben von Traill's hat diese Mischung den Contractionscoefficienten:

für 30° F.:	$1 + Z = 1,04115$
- 60	1,03721
- 100	1,03317

Dieselbe Mischung hat nach meiner Berechnung der Delezenne'schen Versuche den Contractionscoefficienten:

für 0° C.:	$1 + Z = 1,03838$
- 18	1,03545
- 36	1,03255
- 54	1,03086

Für diese Mischung nimmt also unzweifelhaft die Contraction mit der Zunahme der Temperatur ab; aber

es giebt auch Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche sich in Bezug hierauf gerade umgekehrt verhalten.

Die Berechnung der Tralles'schen Angaben zeigt z. B., daß eine Mischung aus Alkohol und Wasser, welche 8,054 Gewichtsprocente des ersteren auf 91,946 Gewichtsprocente des letzteren enthält, den Contractscoefficienten hat:

für 30° F.:	$1 + Z = 1,00626$
- 60	1,00709
- 80	1,00765
- 100	1,00805.

Diese Mischung zeigt also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur.

Eben so ergeben die Versuche von Delezennes als den Contractionscoefficienten einer Mischung aus 10 Gewichtstheilen Alkohol auf 90 Gewichtstheile Wasser:

für 0° C.:	$1 + Z = 1,00784$
- 18	1,00911
- 36	1,01007
- 54	1,00921.

Auch in diesem Falle finden wir also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur. Für 54° C. ergibt sich zwar der Contractionscoefficient aus Delezennes Beobachtungen kleiner als für 36°; die Versuche bei der ersteren, schon ziemlich hohen, Temperatur sind indess zu großen Schwierigkeiten ausgesetzt, als daß sie die eben bemerkte, aus den weit zuverlässigeren Versuchen von 0° bis 36° folgende, Thatsachen widerlegen könnten.

Die Mischungen aus Alkohol und Wasser zerfallen nämlich in zwei Gruppen, welche sich in Beziehung auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur ganz entgegengesetzt verhalten. Während bei den alkoholreicheren Mischungen die Contraction mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst sie bei den sehr alkoholarmen mit der Zunahme der Temperatur. Dieser Ge-

gensatz zeigt sich besonders deutlich in folgender Zusammenstellung, welche ganz aus den Angaben von Tralles hergeleitet ist.

Mischt man 10 Maafs Wasser mit 90 Maafs Alkohol bei 30° F., so erhält man 98,34 Maafs Mischung

- 60	-	-	-	-	98,43	-	-
- 80	-	-	-	-	98,50	-	-
- 100	-	-	-	-	98,54	-	-

nämlich die Contraction wird kleiner, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Mischt man aber 10 Maafs Alkohol mit 90 Maafs Wasser

bei 30° F., so erhält man 99,37 Maafs Mischung

- 60	-	-	-	-	99,30	-	-
- 80	-	-	-	-	99,25	-	-
- 100	-	-	-	-	99,21	-	-

nämlich die Contraction wird gröfser, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Dieser vollkommene Gegensatz in dem Verhalten sonst für ähnlich anzusehender Mischungen scheint mir die Aufmerksamkeit der Naturforscher im hohen Grade zu verdienen.

Wenn ein Theil der Mischungen aus Alkohol und Wasser bei höherer Temperatur eine geringere Contraction zeigt als bei niederer, ein anderer Theil aber ein entgegengesetztes Verhalten befolgt, so mufs es Eine Mischung geben, welche bei *allen* Temperaturen *gleiche* Contraction erleidet.

Diese Mischung habe ich, sowohl nach Delezenes Versuchen als nach Tralles Angaben, bestimmt. Es ist die von 16,5 Gewichtsprocenten Alkohol, und sie kann als eine Verbindung von 1 Atom Alkohol mit 26 Atomen Wasser angesehen werden.

Die Contraction ist nicht die einzige Eigenschaft, hinsichtlich welcher die Mischungen aus Alkohol und Wasser in zwei entgegengesetzte Gruppen zerfallen. Auch

die Ausdehnungsfähigkeit durch die Wärme begründet einen solchen Gegensatz. Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche weniger als 16,5 Gewichtsprocente des ersteren enthalten, dehnen sich weniger aus, als man nach den Ausdehnungsfähigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniß erwarten sollte; Mischungen hingegen, welche mehr als 16,5 Gewichtsprocent enthalten, dehnen sich stärker aus.

Diese Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Ausdehnungsfähigkeit, steht mit der Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur, in nothwendigem Zusammenhang; beide bedingen sich gegenseitig. In dem angeführten Schriftchen habe ich die Abhängigkeit beider Eigenthümlichkeiten unter sich auseinandergesetzt.

Ich will hier noch einige Resultate kurz anführen, welche sich mir in Bezug auf die Dichtigkeitsänderung bei Mischungen aus Alkohol und Wasser ergaben.

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die größte Contraction eintritt, ist bei allen Temperaturen dieselbe (sie ist, wie schon Rudberg fand, die von 1 Atom Alkohol auf 6 Atome Wasser).

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die größte Differenz zwischen dem wirklichen specifischen Gewicht und dem aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniß berechneten statt hat, ist gleichfalls bei allen Temperaturen dieselbe; sie ist die von 1 Atom Alkohol auf 7 Atome Wasser.

Zwei Mischungen, deren jede weniger als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in *jedem* Verhältniß zu einander gemischt, *Ausdehnung*; zwei Mischungen, deren jede mehr als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in *jedem* Verhältniß zu einander gemischt, *Zusammenziehung*.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von weniger als

23,87 Gewichtsprocent Alkohol in *jedem* Verhältniß gemischt, *Ausdehnung*.

Wasser *kann*, zu einer Mischung von mehr als 23,87 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, *Zusammenziehung* zeigen.

Wasser *kann*, zu einer Mischung von weniger als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, *Ausdehnung* zeigen.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von mehr als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol in *jedem* Verhältniß gemischt, *Zusammenziehung*.

Wasser, zu einer Mischung von 23,87 bis 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, zeigt, je nach dem Verhältniß der Zumischung, *bald Zusammenziehung, bald Ausdehnung*.

Eine solche Bestimmung der hier mitgetheilten Grenzen mangelte bisher, obgleich die Thatsachen im Allgemeinen bekannt waren. Die Methode, vermittelt welcher diese Grenzen gefunden wurden, beruht auf zu allgemeinen Betrachtungen, und ihre Mittheilung würde zu weit führen, als das sie hier Platz finden könnte; ich muß vielmehr betreffs ihrer wieder auf das im Eingang erwähnte Schriftchen zurückverweisen.

XV. Ueber einige Elektro-Nitrogurete.

Hrn. R. Grove ist es nach vielen Versuchen geglückt, das Ammonium-Amalgam mittelst starrer Kohlensäure zum Gefrieren zu bringen und dadurch permanent zu machen. Hierauf versuchte er eine permanente Verbindung darzustellen, indem er eine Lösung von Salmiak mit einer ungemein schmelzbaren Legirung an der Kathode elektrolysirte; allein der Versuch war ganz erfolglos. Nun dachte

er, daß bei Anwendung eines oxydirbaren Metalls an der Anode, welches sich in Gemeinschaft mit dem an der Kathode freiwerdenden Wasserstoff und Stickstoff reduciren könnte, wohl eins dieser Elemente oder beide mit dem starren Metall eine bleibende Verbindung eingehen möchten, und diese Idee verwirklichte sich beim Zink, Kadmium und Kupfer vollkommen. An der Kathode sammelte sich eine schwammige Masse, die auf der Flüssigkeit schwamm, und die, nach Waschung und Trocknung, durch Erhitzen in einer Retorten-Röhre zerlegt ward. 5 Gran der Zink-Verbindung gaben 0,73 Kub. Zoll eines bleibenden Gases, welches aus Stickstoff mit einem Viertel Wasserstoff bestand. (Letzterer rührte, nach Hr. G., von der Reaction des Metalls auf verbundenes Wasser her.) Dieselbe Menge der Kadmium-Verbindung gab 0,207 Kub. Zoll Stickstoff, ohne Beimischung von Wasserstoff. Ein gleiches Gewicht der Kupfer-Verbindung gab 0,107 Stickstoff. Keine dieser Verbindungen lieferte Ammoniak. Das spec. Gewicht derselben war respective 4,6; 4,8; 5,9. Eine gemischte Lösung von Goldchlorid und Salmiak, mit Platin-Elektroden analysirt, gab ein schwarzes Pulver von 10,3 spec. Gew., von dem 5 Gran bei Erhitzung nur 0,05 Kub. Zoll Gas lieferten.

Die Aehnlichkeit im Ansehen und der Bildungsweise dieser Verbindungen mit dem Mercurio-Ammoniacal-Amalgam hält Hr. G. für einen starken Beweis der Einerleiheit ihrer Zusammensetzung, und die Wandelbarkeit der letzteren Substanz schreibt er der Beweglichkeit des Quecksilbers zu. Die obigen Versuche reihen sich unmittelbar an die von Thénard, Savart und Anderen über die Veränderungen der physikalischen Beschaffenheit von Metallen, über welche Ammoniak hinweggeleitet worden. (*Phil. Mag. Ser. III Vol. 18 p. 548.*)

XVI. *Bemerkungen über einige Harze;*
von Heinrich Rose.

1) Elemiharz.

Vor einiger Zeit hatte ich zu zeigen gesucht, daß das krystallinische Elemiharz, wenn es unter dem Mikroskope nur krystallinische Nadeln ohne Einmischung von glasartigen Massen zeigt, immer von derselben Zusammensetzung sey, welche durch die Formel $40C + 68H + O$, oder vielmehr durch $40C + 66H + O$ ausgedrückt werden könne, daß aber unter gewissen Umständen das Harz eine andere Zusammensetzung zeigt, mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff enthält, wenn es mit glasartigen, nicht krystallinischen Massen gemengt ist ¹⁾.

Hr. Hefs glaubt, daß bei den Analysen, aus welchen letzteres Resultat hervorgegangen sey, eine nur unvollständige Verbrennung des Harzes statt gefunden habe, ohne indessen durch Versuche sich selbst von der Wahrheit seiner Vermuthung zu überzeugen ²⁾.

Da ich früher nicht mit Bestimmtheit die Methoden angeben konnte, durch welche sich das sauerstoffreichere, nicht krystallinische Harz bildet, so habe ich später hierüber einige Untersuchungen angestellt.

Wenn Elemiharz in kochendem Alkohol aufgelöst wird und sich aus der Auflösung durch's Erkalten ausscheidet, so hat es, wenn es von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wird, immer dieselbe, oben angeführte Zusammensetzung, aber auch immer, unter dem Mikros-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVIII S. 61.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXXIX S. 219.

kope untersucht, eine krystallinische Beschaffenheit, ohne Einmischung von nicht krystallinischen Massen.

Löst man indessen krystallinisches Elemiharz in so vielem Alkohol auf, daß beim Erkalten sich nichts aus der Flüssigkeit ausscheiden kann, und dampft die Auflösung entweder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei höchst gelinder Wärme sehr langsam ab, so bilden sich neben den ausgeschiedenen krystallinischen Nadeln nicht krystallinische glasartige Massen, besonders am Rande der Flüssigkeit. Dieselben sehen entweder ganz vollkommen weiß aus, und sind dann mit unbewaffnetem Auge vom krystallinischen Harze nicht zu unterscheiden, oder sie sind schwach gelblich gefärbt, auch selbst wenn das Abdampfen, ohne erhöhte Temperatur, im luftleeren Raume über Schwefelsäure stattgefunden hat. Enthält das krystallisirte Harz von dieser nicht krystallinischen Substanz, so zeigt die Analyse in demselben immer weniger Kohle und mehr Sauerstoff, bei einem nicht sehr veränderten Gehalt von Wasserstoff. Ich habe das Harz, besonders auch wohl weil ich die Versuche nicht lange genug fortgesetzt habe, nicht von einem so bedeutend geringen Kohlengehalt wie früher erhalten, aber durch diese früheren Versuche wurde es klar, daß das nicht krystallinische Harz wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse wie im Wasser, nicht wohl durch Aufnahme von Alkohol aus dem krystallisirten entstanden sey.

Trennt man die glasartigen Massen von dem größeren Theile der zugleich erhaltenen krystallinischen Nadeln, löst sie von Neuem in vielem Alkohol auf, und dampft die Auflösung, eben so langsam wie früher, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei einer sehr gelinden Wärme ab, so erhält man ähnliche Resultate, nämlich glasartiges und krystallinisches Harz; nur enthält dasselbe noch weniger Kohle und mehr Sauerstoff.

Das Harz wurde jedesmal vor der Untersuchung so

lange im Wasserbade erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es verlor dabei immer ein oder einige Centigrammen auf zwei bis drei Decigrammen. In den folgenden Analysen war das Harz nur einmal in Alkohol aufgelöst und auf die erwähnte Weise behandelt worden. Zu den verschiedenen Analysen wurden Harze von verschiedenen Bereitungen angewandt.

0,2765 Grm. des Gemenges vom glasartigen und krystallinischen Harze gaben 0,817 Grm. Kohlensäure und 0,2765 Grm. Wasser ¹⁾.

0,2235 Grm.	gaben	0,666 Grm.	Kohlensäure	und	0,225 Grm.	Wasser
0,214	-	0,6335	-	-	0,2095	-
0,201	-	0,610	-	-	0,208	-
0,219	-	0,658	-	-	0,221	-
0,210	-	0,616	-	-	0,211	-

Diefs giebt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohle	81,70	82,40	81,85	83,19	83,08	81,11
Wasserstoff	11,11	11,19	10,88	11,50	11,21	11,16
Sauerstoff	7,19	6,41	7,27	4,59	5,71	7,73

Zu den folgenden Analysen war das Harz zwei Mal in Alkohol aufgelöst, und bei höchst gelinder Wärme oder unter der Luftpumpe abgedampft worden. Von diesem Gemenge des krystallisirten und glasartigen Harzes gaben:

0,247 Grm.	0,7215 Grm.	Kohlensäure	u.	0,255 Grm.	Wasser
0,222	-	0,619	-	-	0,209
0,218	-	0,638	-	-	0,222
0,214	-	0,611	-	-	0,214

Diefs giebt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	80,77	77,10	80,92	78,95
Wasserstoff	11,47	10,46	11,31	11,11
Sauerstoff	7,76	12,44	7,77	9,94

1) Da diese Abhandlung schon vor einiger Zeit geschrieben worden ist, so ist in derselben bei der Berechnung des Kohlegchalts aus der

Vergleicht man diese Zusammensetzungen mit der des krystallisirten Harzes, so findet man, dafs jene alle weniger Kohle und mehr Sauerstoff enthalten, als diese, denn letztere enthält im Hundert nach den Formeln



Kohle	85,66	85,36
Wasserstoff	11,53	11,85
Sauerstoff	2,81	2,79.

Es scheint, als wenn die aus der alkoholischen Auflösung des krystallisirten Harzes erhaltenen glasartigen unkrystallinischen Massen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich dem unkrystallisirten Harze nähern, das den grössten Theil des im Handel vorkommenden Elemi ausmacht. — Käufliches Elemi wurde mit sehr wasserhaltigem Alkohol digerirt; durch's Erkalten setzte sich mit der Zeit ein schwachbräunliches Weichharz ab, das durch langes Erwärmen im Wasserbade erhärtete und spröde wurde.

0,2765 Grm. dieses im Wasserbade getrockneten Harzes gaben 0,768 Grm. Kohlensäure und 0,296 Grm. Wasser. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

Kohle	76,80
Wasserstoff	11,89
Sauerstoff	11,31.

Es ist möglich, dafs der etwas zu grosse Gehalt von Wasserstoff von ein wenig im Harze enthaltenen ätherischen Oele herrühren kann. Wenn diefs der Fall ist, so würde der Kohlengehalt noch geringer und der Sauerstoffgehalt im Harze noch gröfser seyn. Johnston ¹⁾ giebt in dem Harze, welches er durch kalten Alkohol aus dem im Handel vorkommenden Elemi erhalten hat, mehr Kohle und weniger Wasserstoff an, als ich in dem durch wasserhaltigen Alkohol erhaltenen.

Kohlensäure noch nicht auf das veränderte Atomgewicht des Kohlenstoffs Rücksicht genommen worden.

1) *Philosophical Transactions for 1840.*

In jedem Falle scheint es mir von Wichtigkeit zu seyn, den Zusammenhang in der Zusammensetzung genauer kennen zu lernen, der zwischen den verschiedenen Modificationen stattfindet, die in einem in der Natur vorkommenden Harze sich finden, und von denen, unter gewissen Verhältnissen, die eine in die andere übergehen kann.

2) Harz aus Euphorbium.

Dieses Harz scheidet sich durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung auf ähnliche Weise, wie unter gleichen Umständen das krystallinische Elemiharz, aus. Man ist sehr geneigt, das ausgeschiedene Harz für krystallinische Massen zu halten, und ich selbst bin früher dieser Meinung gewesen; bei der mikroskopischen Untersuchung kann man indessen keine krystallinische Structur in ihm wahrnehmen; das Harz erscheint als häutige Massen, dem Amylum nicht unähnlich.

Ich habe dieses Harz schon vor längerer Zeit untersucht ¹⁾. Spätere Analysen, mit demselben Harze, das ich zu jener Zeit anwandte, mittelst chromsauren Bleioxyds, gaben mir dieselben Resultate wie früher:

0,2365 Grm. gaben 0,6955 Grm. Kohlensäure und 0,2355 Grm. Wasser
 0,2715 - - 0,7995 - - - 0,2735 - -

Dies entspricht folgenden Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.
Kohle	81,32	81,33
Wasserstoff	11,06	11,19
Sauerstoff	7,62	7,48.

Die erhaltene Zusammensetzung ähnelt sehr der, welche Hr. Hefs für das Betulin gefunden hat ²⁾. Er erhielt bei zwei Analysen folgende Resultate:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 52.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXVI S. 319.

Poggendorff's Annal. Bd. LIII.

	I.	II.
Kohle	81,64	81,30
Wasserstoff	10,97	10,99
Sauerstoff	7,39	7,71.

Es ist möglich, daß das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium dieselbe Substanz wie das Betulin sey, zu mal da letzteres, nach Hrn. Hefs, unter dem Mikroskope ebenfalls keine krystallinische Structur zeigt, und nach ihm, wie ein Gummi erscheint. Sind beide Substanzen nicht gleich, so scheinen sie wenigstens isomer zu seyn.

Indessen hat das schwerlösliche Harz des Euphorbiums bei den verschiedenen Bereitungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung, wie dies überhaupt bei organischen Substanzen sehr häufig der Fall ist, die nicht im krystallinischen Zustand dargestellt werden können. Es ist möglich, daß bei der Bereitung es mit mehr oder weniger von dem im Alkohol leichtlöslichen Harze gemengt ist, das, nach Johnston, weniger Kohlenstoff enthält.

0,2655 Grm. des schwerlöslichen Euphorbiumharzes, lange über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,765 Grm. Kohlensäure und 0,262 Grm. Wasser. Dies giebt folgende Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	79,67
Wasserstoff	10,96
Sauerstoff	9,37

Wird das Harz im Wasserbade erhitzt, so schmilzt es, verliert aber nur dann etwas am Gewicht, wenn es lange darin erhitzt worden ist. 0,3135 Grm. von demselben Harze, das zu letzterer Analyse angewandt wurde, verloren im Wasserbade 0,003 Grm., und gaben 0,888 Kohlensäure und 0,2945 Grm. Wasser. Dies ist im Hundert:

Kohle	79,11
Wasserstoff	10,54
Sauerstoff	10,35

Das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium scheidet sich nur dann beim Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung aus, wenn dieselbe nicht lange im Kochen erhalten worden ist. Je länger man die Auflösung kochen läßt, um so langsamer erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung des Harzes, und setzt man das Kochen unter Erneuerung des abgedampften Alkohols fort, so erfolgt endlich auch nach sehr langer Zeit gar keine Ausscheidung.

Eine solche Auflösung, welche beim Erkalten kein Harz absetzte, wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Ich erhielt eine terpenthinartige, durchsichtige Substanz, in welcher sich indessen nach längerer Zeit weiße, opalartige, undurchsichtige, kreisförmige Massen ausschieden. Aber auch diese zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung keine krystallinische Structur.

Wurde die durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhaltene Substanz längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so schmolz sie zu einer brüchigen, harzartigen Masse, und verlor bedeutend am Gewicht. 1,188 Grm. der schmierigen Masse verloren im Wasserbade nach vielen Stunden 0,136 Grm.; bei nochmaliger Erhitzung während mehrerer Stunden 0,021 Grm., und bei nochmals wiederholter Erhitzung 0,0065 Grm., also im Ganzen 0,1635 Grm. oder 13,76 Proc. 0,371 Grm. von diesem Harze gaben 1,069 Grm. Kohlensäure und 0,359 Grm. Wasser.

0,334 Grm. von einem zu einer andern Zeit, aber auf gleiche Weise bereiteten Harze gaben 0,947 Grm. Kohlensäure und 0,3195 Grm. Wasser.

Dies entspricht folgenden Zusammensetzungen:

	I.	II.
Kohle	79,75	78,40
Wasserstoff	10,75	10,63
Sauerstoff	9,50	10,97.

Man sieht, daß zwischen der Zusammensetzung des auf die zuletzt erwähnte Weise bereiteten Harzes, und des durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung ausgeschiedenen ein ähnliches Verhältniß stattfindet, wie zwischen den oben beschriebenen Modificationen des Elemiharzes, des krystallinischen und des glasartigen; doch ist bei den Modificationen des Harzes aus Euphorbium hinsichtlich der Zusammensetzung der Unterschied geringer, als bei denen des Elemiharzes.

Es scheint, daß durch die erwähnte Behandlung mit Alkohol das schwerlösliche Euphorbiumharz nach und nach in die leichtlösliche Modification übergeht, die in dem im Handel vorkommenden Euphorbium, in größerer Menge, als ersteres Harz enthalten ist, auf ähnliche Weise wie beim Elemiharze. Denn in diesem giebt Johnston weniger Kohle und Wasserstoff, und mehr Sauerstoff an, nämlich in drei Analysen:

Kohle	75,12	75,21	75,59
Wasserstoff	9,79	9,87	9,56
Sauerstoff	15,09	14,92	14,85

3) Krystallisirtes Harz aus dem Copaivabalsam.

Dieses Harz, das zuerst durch Schweitzer dargestellt worden ist, krystallisirt von allen Harzen, mit denen ich Untersuchungen angestellt habe, am leichtesten und in den deutlichsten Krystallen. Ich habe die Analyse desselben schon früher mitgetheilt ¹⁾; aber obgleich dieselbe mit einer später angestellten von Hefs übereinstimmt, so habe ich es doch für nothwendig gehalten,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 35.

die Analyse dieses Harzes zu wiederholen, da ich früher zur Untersuchung Bruchstücke von großen braungefärbten Krystallen angewandt hatte, wie ich sie durch Hrn. Schweitzer erhielt.

Die früheren Analysen gaben:

	Meine Analyse.	Analyse des Hrn. Hefs.
Kohle	79,26	79,12
Wasserstoff	10,15	10,01
Sauerstoff	10,59	10,87.

Durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren erhielt ich das Harz in kleinen, vollkommen weissen Krystallen, welche, zerrieben, im Wasserbade keinen Gewichtsverlust erlitten. Hiervon gaben:

0,3145 Grm.	0,915 Grm.	Kohlensäure u.	0,289 Grm.	Wasser
0,3015	- 0,8765	-	- 0,2825	-
0,313	- 0,9105	-	- 0,293	-
0,286	- 0,831	-	- 0,263	-

Dies entspricht folgenden Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	80,44	80,38	80,43	80,34
Wasserstoff	10,21	10,41	10,40	10,21
Sauerstoff	9,35	9,21	9,17	9,45.

Von allen harzartigen Substanzen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe, habe ich keine gefunden, welche bei verschiedenen Bereitungen in den verschiedenen Analysen eine so gleiche Zusammensetzung zeigt, wie diese. Offenbar scheidet sich dieses Harz durch seine leichte Krystallisirbarkeit reiner aus seinen Auflösungen und freier von anderen Modificationen aus, als andere.

Die Zusammensetzung des gereinigten Copaivaharzes entspricht am besten der Formel $45C + 70H + 4O$, nach welcher dieselbe im Hundert ist:

Kohle	80,43
Wasserstoff	10,21
Sauerstoff	9,36.

Nach der Formel $45C + 72H + 4O$ oder $9(5C + 8H) + 4O$ ist die Zusammensetzung:

Kohle	80,20
Wasserstoff	10,48
Sauerstoff	9,32.

4) Sylvin- und Pininsäure.

Die krystallisirte Sylvinsäure aus dem gemeinen Terpenthin oder dem Colophonium darzustellen, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Krystalle sind schwer vollkommen rein zu erhalten. Eine frühere Analyse gab mir folgendes Resultat:

Kohle	79,15
Wasserstoff	9,93
Sauerstoff	10,92.

Später untersuchte Hr. Trommsdorff die Sylvinsäure, und fand sie in zwei Analysen zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Kohle	79,659	79,996
Wasserstoff	9,818	9,789
Sauerstoff	10,522	10,215.

Um vergleichende Untersuchungen mit diesem krystallisirten Harze und dem unkrystallisirten Harze aus dem Colophonium anzustellen, wandte ich mich an Hrn. Trommsdorff, der mit großer Gefälligkeit mir eine nicht unbedeutende Menge von reiner weißer krystallisirter Sylvinsäure überliefs.

Hr. Trommsdorff theilte mir über die Darstellung der krystallisirten Sylvinsäure folgende Bemerkungen mit: »Ich habe dieselbe nicht aus jeder Sorte von Colophonium erhalten können. Ich behandelte gepulvertes Colophonium mit kaltem Weingeist von 60 Proc. auf die

Weise, daß ich beide in einem Mörser so lange zusammenrieb, bis sich das anfangs zu einer Masse vereinigte Colophonium vollständig in der Flüssigkeit vertheilt hatte. Entstand dabei eine vollständige Auflösung, so gelang es mir nicht die Sylvinsäure auf eine einfache Weise zu scheiden; erhielt ich aber eine gelbliche trübe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein gelbliches Pulver absetzte, so hält es nicht schwer aus diesem die Sylvinsäure rein darzustellen, indem man es von der Flüssigkeit trennt, und durch Abspülen und Auflösen in Weingeist reinigt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es durch freiwilliges Verdunsten, leichter noch, wenn man der Auflösung heifs so viel Wasser zufügt, daß sich dieselbe eben zu trüben anfängt, und dann erkalten läßt. Hat man die Sylvinsäure erst krystallisirt erhalten, dann geschieht die vollständige Reinigung leicht, wenn man sie in wenig Alkohol löst und der heifsen Auflösung tropfenweise heifses Wasser hinzufügt, so lange bis eine starke Trübung erfolgt. Sogleich sammeln sich am Boden des Gefäßes braune Tropfen von unreiner Sylvinsäure, während die überstehende Flüssigkeit bedeutend heller erscheint, und, von dem Bodensatz abgossen, nach dem Erkalten die Säure in schönen Krystallen sich ausscheidet. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gelangt man endlich dahin, freilich mit Verlust, die Säure blendend weiß zu erhalten.«

Später hat Hr. Trommsdorff die krystallisirte Säure auf folgende Weise dargestellt. Gleiche Mengen von weißem Pech und Weingeist von 60 Proc. wurden so lange kalt mit einander in Berührung gelassen, bis ersteres vollkommen vom letzteren durchdrungen war. Während sich dabei ein großer Theil auflöst, lagert sich eine harzige Masse von Terpenthinconsistenz ab, welche nach einigen Tagen krystallinische Beschaffenheit annimmt. Sobald sich die krystallinischen Körner nicht weiter vermehren, bringt man das Ganze auf ein leinenes Tuch,

durch welches allmählig eine dicke Harzmasse abtropft, während die Krystalle auf dem Tuche zurückbleiben. Ein Abpressen derselben ist nicht gut möglich; um sie zu reinigen reibt man sie mit möglichst wenig Weingeist von 80 Proc., bringt das Ganze auf ein Filtrum und wäscht die schon fast weisse Sylvinsäure mit wenig Weingeist aus. Sie ist jedoch noch zu unrein, um aus reinem Weingeist gut zu krystallisiren. Man löst sie deshalb, nach Unverdorben's Angabe, in möglichst wenig, mit Schwefelsäure versetztem absoluten Alkohol heifs auf, und läßt die Auflösung ruhig erkalten. Die Sylvinsäure krystallisirt dabei so reichlich, dafs die Lösung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man gut abpresst. Die weitere Reinigung dieser nun wieder gefärbt erscheinenden, obschon reineren Säure, ist zwar sehr einfach, aber langwierig, sie besteht darin, dafs man die Säure in starkem Weingeist heifs auflöst, der heifsen Auflösung so viel heifses destillirtes Wasser zusetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, nochmals einen Augenblick zum Kochen erhitzt und einige Secunden hindurch absetzen läßt. Es senkt sich eine bräunliche Harzmasse in Gestalt ölartiger Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint, und, heifs abgegossen, die Sylvinsäure nach wenigen Secunden krystallisiren läßt. Man drückt die Krystalle durch ein Tuch und löst sie abermals auf, fällt wieder einen Theil auf die angegebene Art, und wiederholt dieses Verfahren so oft bis die Säure den gewünschten Grad der Reinheit besitzt. Dabei ist noch zu bemerken, dafs die alkoholische Lösung um so concentrirter bereitet werden mufs, je reiner die Säure ist, da man sonst nicht im Stande ist, bei der grofsen Neigung der reinen Säure zu krystallisiren, einen Theil als amorphe Masse zu fällen. Je mehr man von der unreinen Säure durch Wasser niederschlägt, um so reiner fällt die aus der überstehenden Flüssigkeit sich ausscheidende aus, aber um so weniger

erhält man freilich davon. Man muß, um die ganze Ausbeute zusammenzubringen, die niedergefallenen Massen, die bald auch krystallinisch erstarren, von Neuem so oft auf die angegebene Weise behandeln, als man noch reine Säure erhält. Um die reine Säure endlich in großen Krystallen zu erhalten, darf man nur eine nicht zu concentrirte alkoholische Lösung heiß mit so vielem heißen Wasser versetzen, bis so eben eine bleibend schwache Trübung entsteht, sodann die Lösung durch einige Tropfen Alkohol wieder aufhellen, und in einem bedeckten Gefäße ruhig erkalten lassen.

Die erhaltene Säure zeigte sich als krystallinische Blättchen. Unter dem Mikroskope konnte man indessen nicht anders diese Blättchen von Stückchen eines nicht krystallisirten Harzes unterscheiden, als durch die meistentheils dreieckige Form.

Bei der Untersuchung der Sylvinsäure erhielt ich lange nicht so übereinstimmende Resultate, wie bei den Analysen des krystallisirten Copaivabarzes, was offenbar daher rührt, daß letzteres Harz äußerst leicht aus seiner heißen alkoholischen Auflösung durch's Erkalten krystallisirt, und durch wiederholte Krystallisationen vollkommen gereinigt werden kann, was bei der Sylvinsäure nicht der Fall ist, die aus Gründen, die später angegeben werden, durch Umkrystallisation in Alkohol, im kleinen wenigstens, nicht gut gereinigt werden kann.

Ich erhielt folgende Resultate:

0,211 Grm. gaben 0,605 Grm. Kohlensäure und 0,189 Grm. Wasser
 0,380 - - 1,099 - - - 0,341 - - -

	I.	II.
Kohle	79,28	79,97
Wasserstoff	9,95	9,97
Sauerstoff	10,77	10,06.

Das Resultat der ersten Analyse stimmt ziemlich genau mit dem überein, das ich schon vor langer Zeit er-

halten hatte, so wie das der zweiten mit dem von Trommsdorff angegebenen. Indessen andere Analysen von andern Arten der Sylvinsäure, welche ebenfalls von ziemlich weißer Farbe waren und aus krystallinischen Blättchen bestanden, gaben Resultate, die bedeutend von den so eben angeführten abwichen.

0,3515 Grm. gaben	0,994 Grm. Kohlensäure	und	0,298 Grm. Wasser
0,33	0,9185	-	0,281
0,3865	1,0885	-	0,3255
0,266	0,7475	-	0,222
0,2615	0,731	-	0,222

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohle	78,19	76,96	77,87	77,70	77,29
Wasserstoff	9,42	9,46	9,36	9,27	9,43
Sauerstoff	12,39	13,58	12,77	13,03	13,28

Die angewandten Mengen der Sylvinsäure verloren nicht an Gewicht, sowohl als sie über Schwefelsäure, als auch als sie im Wasserbade getrocknet wurden, wodurch sie nicht schmolzen.

Die Sylvinsäure wurde in kochendem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sogleich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Von der erhaltenen krystallinischen Säure gaben 0,3675 Grm. 1,037 Grm. Kohlensäure und 0,319 Wasser. Sie ist daher zusammengesetzt im Hundert aus:

Kohle	78,025
Wasserstoff	9,645
Sauerstoff	12,330.

Ganz anders verhält sich indessen die Sylvinsäure, wenn ihre Auflösung in Alkohol nicht unmittelbar nachdem man sie erhalten hat abgedampft wird, sondern erst nachdem man sie längere Zeit, ungefähr mehrere Wochen, hat stehen lassen. Dann kann man dies Harz auf keine Weise mehr im krystallinischen Zustand erhalten, sondern durch Abdampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure erhält man eine terpenthinartige klebrige

Masse, welche im Wasserbade schmilzt, an Gewicht verliert, bräunlich wird und dann wie Colophonium aussieht. Dieselbe Masse erhält man auch, wenn man in der Absicht, um schöne krystallinische Blättchen der Sylvinsäure zu erhalten, die alkoholische Auflösung derselben einer langsamen freiwilligen Verdampfung überläßt. Man erhält dann endlich eine weiße spröde Masse, die bei näherer Untersuchung nicht krystallinisch ist, obgleich sie bei oberflächlicher Besichtigung so erscheint, und die, im Wasserbade erhitzt, noch einige Procente an Gewicht abnimmt. Bei den verschiedenen Untersuchungen verlor eine solche auf diese Weise erhaltene Masse 1,95 bis 2,16 Procent, während die terpenthinartige Masse im Wasserbade zwischen 4,51 bis 7,45 Procent verlieren kann.

Diese Modificationen der Sylvinsäure unterscheiden sich von der krystallisirten, aufser durch den Mangel der krystallinischen Structur, noch besonders dadurch, daß sie im Wasserbade schmelzen, was bei der reinen Sylvinsäure nicht der Fall ist.

Bei den verschiedenen Untersuchungen gaben diese aus der Sylvinsäure erhaltenen nicht krystallisirten Massen nach vollständigem Trocknen im Wasserbade, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, folgende Resultate:

0,407 Grm. gaben 1,101 Grm. Kohlensäure und 0,3275 Grm. Wasser
 0,4125 - - 1,110 - - - 0,3255 - -
 0,319 - - 0,8505 - - - 0,252 - -

Diefs ist im Hundert:

	I.	II.	III.
Kohle	74,80	74,41	73,72
Wasserstoff	8,94	8,77	8,78
Sauerstoff	16,26	16,82	17,50

Es ist diefs wohl dasselbe Harz, das Hr. Hefs unter dem Namen Oxysylvinsäure beschreibt. Die von ihm angewandte Menge enthielt noch weniger Kohle, was indessen bei diesem Harze immer der Fall ist, wenn es nicht

längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden ist. Ein Theil des Harzes, das zur Analyse III gedient hatte, wurde nicht im Wasserbade, sondern lange über Schwefelsäure getrocknet. 0,3335 Grm. davon gaben 0,8815 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser, oder im Hundert:

Kohle	73,09
Wasserstoff	8,96
Sauerstoff	17,95

was mit der von Hefs angegebenen Zusammensetzung der Oxysylvinsäure mehr übereinstimmt, der dieselbe zusammengesetzt fand aus:

Kohle	72,24
Wasserstoff	8,84
Sauerstoff	19,92.

Vergleicht man die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure mit der des nicht krystallisirten Harzes, das aus der alkoholischen Auflösung ersterer entsteht, wenn dieselbe nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit abgedunstet wird, so sieht man, das sie sich nicht nur durch einen gröfseren Gehalt von Sauerstoff, sondern auch durch einen etwas geringeren Gehalt von Wasserstoff unterscheidet.

Es ist ungewifs, welche Formel man für die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure aufstellen soll, da sie nicht immer bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigt. Nimmt man indessen an, das die Säure um so reiner ist, je gröfser der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist, und das die Säure, welche, obgleich noch krystallisirt, einen gröfseren Gehalt von Sauerstoff und einen geringeren von Kohle zeigt, schon auf eine ähnliche Weise verändert ist, wie die, welche aus einer alkoholischen Auflösung nach längerer Zeit abgeschieden worden ist, oder etwas von dem veränderten Körper beigemischt enthält, so stimmen in der That die Analysen der reineren Säure mit der Formel $40C60H40$

am besten überein; denn nach dieser besteht dieselbe im Hundert aus:

Kohle	79,81
Wasserstoff	9,77
Sauerstoff	10,42.

Die Sylvinsäure scheint bei ihrer Umwandlung in ein nicht krystallisirtes Harz Wasserstoff zu verlieren und Sauerstoff aufzunehmen. Werden der Sylvinsäure 2 einfache Atome Wasserstoff entzogen und treten 3 Atome Sauerstoff hinzu, was freilich nach der Substitutionstheorie nicht gut anzunehmen ist, so hat die veränderte Sylvinsäure folgende Zusammensetzung im Hundert:

40 At. Kohle	74,22
58 At. Wasserstoff	8,79
7 At. Sauerstoff	16,99

was mit den Analysen des unveränderten Harzes übereinstimmt. Ist indessen die Sylvinsäure nicht im Wasserbade getrocknet worden, so scheint sie noch Wasser zu enthalten, das beim Siedpunkte des Wassers entweicht. Denn das Resultat der Analyse des nicht krystallinischen, über Schwefelsäure getrockneten Harzes stimmt mit den Formeln $40C.60H7\frac{1}{2}O$, oder $40C.59H7\frac{1}{2}O$, welche letztere sich nur durch einen Wassergehalt von der so eben beschriebenen unterscheidet. Diesen entspricht folgende Zusammensetzung:

40 At. Kohle	73,11	40 At.	73,24
60 At. Wasserstoff	8,95	59 At.	8,82
$7\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff	17,94	$7\frac{1}{2}$ At.	17,94

was mit dem oben angeführten Resultate der Analyse sehr gut übereinstimmt.

Nicht jede Sylvinsäure indessen, welche nicht krystallisirt ist, hat eine andere Zusammensetzung wie die krystallisirte. Ich erhielt von einem Freunde eine Sylvinsäure, welche selbst unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches zeigte, und den Proben der nicht kry-

stallinischen Sylvinsäure recht ähnlich sah, deren Analyse so eben mitgetheilt worden ist. Sie unterschied sich aber von derselben wesentlich dadurch, daß sie im Wasserbade unverändert blieb, nicht schmolz, und sich dadurch der krystallinischen Sylvinsäure gleich verhielt. Sie verlor indessen doch dadurch etwas am Gewicht, aber nur 0,8 Procent. Bei der Untersuchung gaben 0,376 Grm. 1,079 Grm. Kohlensäure und 0,3255 Grm. Wasser. Sie bestand daher im Hundert aus:

Kohle	79,56
Wasserstoff	9,64
Sauerstoff	10,80.

Sie hatte also eine der reinen Sylvinsäure sehr ähnliche Zusammensetzung.

Johnston ¹⁾ hat dies Harz von *Pinus Abies* untersucht. Er hat es durch kalten Alkohol getrennt. Das in demselben leicht lösliche Harz ist nach der Formel $40C58H6O$, und das in demselben wenig lösliche nach der Formel $40C58H5O$ zusammengesetzt, so daß ersteres nur eine höhere Oxydationsstufe von letzterem ist. Er hat das krystallisirte Harz nicht untersucht. Die verschiedenen Analysen weichen übrigens von einander ebenfalls ab und nähern sich ziemlich den meinigen; aber beide von ihm analysirten Harze enthielten weniger Sauerstoff, als die, welche von mir aus dem krystallisirten Harze dargestellt worden waren.

Die von Laurent im Harze von *Pinus maritima* entdeckte Pimarinsäure ²⁾, welche eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie die Sylvinsäure, scheint durch ihre weit leichtere Krystallisirbarkeit aus der alkoholischen Auflösung der Veränderung mehr als die Sylvinsäure zu widerstehen, und in dieser Hinsicht dem krystallisirten Harze aus dem Copaivabalsam zu gleichen.

1) *Philosophical transactions for 1839*, p. 298.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. LXXII p. 383.

Das durch Auflösung der krystallisirten Sylvinsäure in Alkohol erhaltene nicht krystallinische Harz hat die Eigenschaften, welche der sogenannten Pininsäure von Unverdorben zugeschrieben werden, so dafs ich nicht anstehen möchte, beide für identisch zu halten. Aus dem unkrystallisirten Harze, das aus der krystallisirten Sylvinsäure entstanden ist, läfst dieselbe sich auf keine Weise darstellen. Aus der alkoholischen Auflösung einer bedeutenden Menge von Sylvinsäure wurde, nachdem dieselbe längere Zeit aufbewahrt worden war, das Harz durch Wasser gefällt; aus der alkoholischen Auflösung des gefällten Harzes konnte nur Pininsäure dargestellt werden.

Wir besitzen keine Analyse einer reinen Pininsäure. Die Analyse der Pininsäure von Liebig ¹⁾, die er von Trommsdorff erhalten hat, bezieht sich, nach einer brieflichen Mittheilung von letzterem, auf Sylvinsäure, und nur durch einen Druckfehler steht an jenem Orte Pininsäure für Sylvinsäure. Ich habe in früheren Zeiten nur die Verbindung untersucht, welche die alkoholische Auflösung der Pininsäure mit Bleioxydauflösung giebt, und habe dieselbe eben so zusammengesetzt gefunden, wie die, welche durch Sylvinsäure auf ähnliche Weise entsteht. Ich habe später Pininsäure gemeinschaftlich mit einer grofsen Menge von Terpenthinöl in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sowohl mit einer weingeistigen Auflösung von essigsauerm Bleioxyd als auch von salpetersauerm Silberoxyd versetzt. In beiden Fällen erhielt ich Niederschläge, welche eine ähnliche Zusammensetzung hatten, wie die, welche eine alkoholische Auflösung von Sylvinsäure unter ähnlichen Umständen giebt, und in welchen bei der Analyse das Harz eine gleiche Zusammensetzung wie die Sylvinsäure hatte. Eben so wie in diesem Falle das Terpenthinöl durch Abwaschen mit Alkohol von den salzartigen Verbindungen entfernt wurde, so scheint letztere auch rein von dem

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 173.

Körper dargestellt werden zu können, der durch Veränderung der Sylvinsäure sich bildet, wenn die sogenannte Pininsäure, welche wohl nichts anderes als Sylvinsäure ist, welche durch Einmischung eines Körpers, der durch Oxydation und Entziehung von etwas Wasserstoff aus der Sylvinsäure entstanden ist, in ihrer alkoholischen Auflösung mit weingeistigen Auflösungen einiger Metall-oxysalz versetzt wird.

Es verdient dieser Gegenstand noch vielfältiger untersucht zu werden. Die in der Natur vorkommenden Harze bestehen meistentheils aus mehreren Modificationen, welche sich durch eine verschiedene Löslichkeit in Weingeist und Aether unterscheiden. Ursprünglich sind die meisten Harze durch Veränderung der in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Oele entstanden. Diese Veränderung besteht hauptsächlich in einer Oxydation, zum Theil, doch seltener und im geringeren Maasse, in einer Wasserstoffentziehung, oder in einer Verbindung mit den Bestandtheilen des Wassers; sie läßt sich in vielen Fällen auch künstlich hervorbringen. Je oxydirter die Verbindung wird, um desto auflöslicher wird sie im wasserhaltigen Weingeist, so wie schwerlöslicher oder unlöslich im Aether. So ist das Terpenthinöl schwerlöslich besonders im wasserhaltigen Weingeist, die Sylvinsäure ist darin schon weit löslicher, die Pininsäure, welche von diesen drei Substanzen den meisten Sauerstoff enthält, am löslichsten. — Die Harze scheinen ferner auch um so mehr die Rolle einer Säure zu spielen, je weiter die Oxydation bei ihnen fortgeschritten ist, so daß die leichte Auflöslichkeit im wasserhaltigen Weingeist, und die schwere Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit im Aether, mit der Eigenschaft, als Säure aufzutreten, in Verbindung steht.

XVII. *Resultate der Prüfung des Kupferschiefers, so wie mehrerer damit vorkommenden metallischen Mineralien auf Vanadin;*
von C. Kersten in Freiberg.

Seit meinen beiden Mittheilungen in diesen Annalen über das Vorkommen von Vanadin in den Schlacken und anderen Producten vom Verschmelzen der Kupferschiefer im Mannsfeldschen, Thüringen und Riegelsdorf in Hessen, habe ich die Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt, namentlich mehrfach Versuche angestellt, um die Quelle des Vanadinehaltes jener Producte aufzufinden. — Ich prüfte in dieser Absicht zuerst die gewöhnlichen Kupfererze des Kupferschiefers, als: Kupferglanz, Buntkupfererz und Kupferkies, dann Schwefelkies; außerdem auch noch den Kupferindig von Sangerhausen, womit mich Hr. Berghauptmann Freiesleben (dem man bekanntlich die erste Kenntniss dieses Minerals verdankt) in hinlänglicher Menge versah. — In keinem der genannten Mineralien konnte auch nur eine Spur Vanadin aufgefunden werden.

Hierauf wurde der *dichte Flussspath* von Rottlebode am Harze, welcher bei dem Verschmelzen der Kupferschiefer als Flussmittel zugeschlagen wird, auf einen Gehalt an Vanadin geprüft, indessen mit gleichem negativen Resultate. — Endlich unterwarf ich mehrere Stücke Kupferschiefer, an welchen mit der Lupe keine metallischen Beimengungen sichtbar waren (worin aber stets bei der Analyse kleine Mengen von Kupfer gefunden wurden), der gedachten Prüfung. Diefes geschah auf die Weise, daß die Kupferschiefer, nach dem Verbrennen des Bitumens, mit Salpeter und Soda geschmolzen wurden, worauf man die geschmolzenen Massen

auskochte, die abfiltrirten Flüssigkeiten in der Wärme neutralisirte, zur Trocknifs eindampfte und die Satzmasse wieder in Wasser aufnahm. Durch die erhaltenen Flüssigkeiten wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet ¹⁾ worauf man sie mit Chlorbaryum fällte, oder Ammonial dem Schwefelammonium und hierauf eine Säure zufügte — In allen untersuchten Kupferschiefen wurde auf diese Weise Vanadin aufgefunden, wodurch es im hohen Grade wahrscheinlich wird, daß die eigentliche Kupferschiefermasse vanadinhaltig ist, und so weit meine Beobachtungen reichen, enthalten die Kupferschiefer eben so viel Vanadin, als die Schlacken vom Verschmelzen desselben — Dieses Ergebnifs möchte den Umstand erklären, daß die metallischen Producte vom Verschmelzen der Kupferschiefer bei weitem weniger Vanadin, als die Schlacken davon enthalten.

Wahrscheinlich ist das Vanadin mit den erdigen Bestandtheilen des Kupferschiefers verbunden, oder dieses ist, ähnlich wie der von F. Svanberg untersuchte Hydrophit vom Taberge, mit einem vanadinsauren thonerdehaltigen Minerale gemengt.

Ob sich das Vanadin als Oxyd oder als Säure in dem Kupferschiefer befinde, läßt sich schwer mit Sicherheit ermitteln, da der Kupferschiefer, vor seiner Prüfung auf gedachtes Metall, zur Zerstörung des Bitumens, durchgeglüht werden muß. — Durch Behandlung des rohen Schiefers mit Säuren habe ich kein Vanadin ausziehen können, was wohl der Fall hätte seyn müssen, wenn

- 1) Bei den zahlreichen Versuchen, bei welchen ich kupferoxydhaltige Mineralien und Hüttenproducte, in Beziehung auf obigen Gegenstand, mit kohlsauren Alkalien und Salpeter schmolz, beobachtete ich stets, daß die alkalischen Flüssigkeiten, erhalten durch Auflösen der geschmolzenen Massen, nach dem Filtriren durch *doppelte* Filter und Neutralisation mit Säuren, durch Schwefelwasserstoffgas *braun* gefällt wurden, welcher Niederschlag in Schwefelkupfer bestand. — Das Kupferoxyd löst sich daher in geringer Menge in kohlsauren Alkalien auf dem trocknen Wege auf!

K.

dasselbe als Salz, z. B. als vanadinsaures Kupferoxyd darin enthalten wäre.

In den Rohschlacken von Kupferhütten, welche keine Kupferschiefer, sondern andere Kupfererze verschmelzen, als von Fahlun und Ryddarhyttan in Schweden, Caafjord (Alten) in Finmarken, und Moldawa im Bannat, so wie in den Freiburger und Antonshüttner Roh- und Kupfererzschlacken fand ich *kein Vanadin*, wodurch die Ansicht sehr unterstützt wird, dafs dieses Metall in der *Bergart*, aber nicht in den Kupferzen des Kupferschiefers enthalten ist.

XVIII. *Notiz über einen in Brauneisenstein und Bitumen umgewandelten Menschenschädel; von C. Kersten in Freiberg.*

Hr. Markscheider Leschner in Freiberg zeigte vor einiger Zeit in einer Zusammenkunft des hiesigen bergmännischen Vereins einen petrificirten Menschenschädel vor, welcher von ihm in dem Nachlasse des hier verstorbenen Apothekers Teschen ohne irgend eine Nachricht über seinen Fundort aufgefunden worden ist. Veranlaßt, die chemische Zusammensetzung dieses Schädels zu ermitteln, theile ich die erhaltenen Resultate, so wie einige Bemerkungen über den Schädel selbst, und die wahrscheinliche Weise seiner Petrification in Folgendem mit.

Der fragliche Menschenschädel, richtiger Menschenkopf, ist mit Beibehaltung seiner Form, wie es scheint, durch und durch *gleichförmig* in eine Masse verwandelt, welche *braun*, erdig, glanzlos, etwa von der Härte des Talkes und bedeutend schwer ist. Das Gewicht des Schädels beträgt 7 Pfund. — Die einzelnen Stückchen, welche von demselben, behufs der Untersuchung, abge-

bröckelt wurden, zeigten, mit der Lupe betrachtet, keine fremden Bestandtheile, namentlich keine Spur ursprünglicher Knochensubstanz, und standen in ihren äusseren Eigenschaften zwischen erdiger Braunkohle und erdigem Brauneisenstein. Sie liefsen sich leicht zerreiben, und gaben ein gleichförmiges umbrabraunes Pulver. Die einzelnen Stückchen entzündeten sich, einer Spiritusflamme genähert, schnell und leicht, und brannten mit stark rufsender gelber Flamme, unter Verbreitung eines, brennender Braunkohle ähnlichen, widrigen Geruches. Das Flammen währt nur kurze Zeit, und es bleibt ein schwarzbrauner, ziemlich fester Rückstand. — Bei der trocknen Destillation entbindet sich keine Spur von Ammoniak, sondern es entwickeln sich zuerst farblose, sauer reagierende Wasserdämpfe, dann brennbares Gas und zuletzt braunes, ziemlich dickflüssiges Brandöl von höchst unangenehmen Geruche. Anfangs erweicht hierbei die Schädelmasse, dann vermindert sich ihr Volumen, und später wird sie hart, fettglänzend und schwarzbraun. — Der Rückstand nach der trocknen Destillation ähnelt vollständig manchen Varietäten Brauneisensteins und äußert eine schwache Wirkung auf den Magnet. Bei dem Glühen der Schädelmasse unter Luftzutritt brennt sie anfänglich mit gelber rufsender Flamme, und hinterlässt einen kokähnlichen, sehr festen, indessen porösen Rückstand; welcher sich ziemlich schwer einäschern läßt. Hierbei erfolgt ein braunrothes, dem Eisenoxyd ähnliches Pulver.

Wird die Schädelmasse mit Wasser digerirt, so färbt sich dieses bräunlich, und läßt nach dem Verdampfen eine braune Substanz zurück, welche mit gelber rufsender Flamme verbrennt, und hierbei einen ekelerregenden Geruch ausgiebt. — Auch extrahirt Wasser aus der Schädelmasse Spuren von schwefelsaurem Eisenoxyd und Gyps, aber keine schwefelsaure Thonerde. Alkohol und Aether ziehen aus der Schädelmasse ebenfalls das erwähnte Bi-

taunen, und zwar noch in größerer Menge als Wasser, aus. — Bei der Digestion mit Kalilauge bekommt man eine tief braune Flüssigkeit.

Der durch Einäschern der Schädelmasse an der Luft erhaltene braunrothe Rückstand reagirt vor dem Löthrohre, mit Schwefelsäure befeuchtet, stark auf Phosphorsäure. Wasser zieht nichts aus ihm aus; wird aber von Chlorwasserstoffsäure wieder ziemlich leicht, mit Znrücklassung eines geringen erdigen Rückstandes und einer schwachen Chlorentwicklung aufgelöst. Mit Soda auf Platinblech geschmolzen, erhält man eine sehr starke Reaction auf Mangan. — Die chlorwasserstoffsäure gelbe Auflösung enthält vornämlich phosphorsaures Eisenoxyd und Manganoxydul, außerdem Schwefelsäure und Spuren von Kalkerde. — Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Körper bestand hauptsächlich in Kieselerde. — Nach diesen Präliminarversuchen verwendete ich den Rest der mir zu Gebote stehenden Schädelmasse zu einer quantitativen Analyse, die zwar wegen Mangels an Material nicht völlig durchgeführt ist, indessen ausreicht, um eine richtige Vorstellung von der Masse zu erhalten, in welche der in Rede stehende Menschenschädel umgewandelt worden ist.

100 Theile der Schädelmasse wurden zerlegt in:

- 46,15 organische, braunkohlenartige Substanz,
- 41,90 Eisenoxyd und Manganoxyd, sehr phosphorsäurehaltig,
- 9,00 Wasser,
- 2,40 erdige, in Säuren unlösliche Substanzen,
- Spuren von schwefelsaurem Kalk.

99,45.

Aus dem Umstande, daß sich bei der trocknen Destillation weder Ammoniakgas, noch kohlen-saures Ammoniak entwickelt, geht hervor:

Daß aus der ursprünglichen Schädelmasse alle animalische Materie verschwunden ist, und daß die organi-

sche Materie in dem petrificirten Schädel sich mehr der *Braunkohle* als dem Torfe nähert; denn fast aller Torf entwickelt bei der trocknen Destillation Ammoniak. Die organische Substanz in der untersuchten Schädelmasse giebt aber gleiche Producte bei der trocknen Destillation wie die Braunkohle: stark sauer reagirendes Wasser, brennbare Gase und Brandöl.

Man wird, vorstehender Analyse zufolge, annehmen können, das die Masse, in welche der untersuchte Menschenschädel umgewandelt worden ist,
zur Hälfte aus Braunkohle
und zur Hälfte aus Brauneisenstein besteht.

Ich vermuthe daher, das dieser Menschenschädel auf irgend eine Weise in eine Braunkohlengrube oder in eine ähnliche Localität gerathen ist, und daselbst die gedachte Metamorphose oder theilweise Petrification erlitten hat. Es drängt sich indessen, bei näherer Erwägung der Sache, die Frage auf, auf welche Weise aus dem ursprünglichen Schädel die unorganischen Stoffe gänzlich verschwunden sind, und Eisenoxyd- und Manganoxydhydrat ihre Stelle eingenommen hat. — Ich habe über diesen Gegenstand mehrere Versuche angestellt, und bin dadurch zu folgender Ansicht gelangt.

Da die Braunkohlen bekanntlich mit der Varietät Schwefelkies, welche sich leicht zersetzt, gemeugt sind, so enthalten die Massen in Braunkohlengruben häufig schwefelsaures Eisenoxyd. Die Knochenerde der Menschenknochen besteht nun aus 11,3 Proc. kohlen-sauren Kalk und 32 Proc. phosphorsauren Kalk. Ist also der fragliche Schädel längere Zeit mit dergleichen Wässern in Berührung gewesen, so hat der kohlen-saure Kalk das Eisensalz zersetzt, und es hat sich an seiner Stelle Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und Gyps gebildet, welcher nach und nach ausgelaugt wurde. Auf ähnliche Weise hat sich auch der basisch-phosphorsaure Kalk verhalten. — Derselbe ist nämlich theils durch die freie

Schwefelsäure, theils durch das Eisensalz in den Wässern decomponirt — Durch Umtausch der Bestandtheile bildete sich basisch-phosphorsaures Eisenoxyd und Gyps, der vom Wasser fortgeführt wurde. — Das Resultat der Einwirkung von Wasser, welches schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst enthält, auf Knochenerde, oder die unorganischen Theile der Knochen ist Eisenoxydhydrat — und diese Substanzen sind gerade die unorganischen Bestandtheile in dem untersuchten Schädel, der Hauptsache nach. Digerirt man basisch-phosphorsaure Kalkerde mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so entfärbt sich nach und nach die gelbe Flüssigkeit, und es schlägt sich phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd nieder, während die Flüssigkeit Gyps enthält.

XIX. *Untersuchungen über die wahrhafte Zusammensetzung der Atmosphäre;*
 von *HH. Dumas und Boussingault.*

(Freier Auszug aus den *Compt. rend. T. XII p. 1005.*)

Abgesehen von Kohlensäure, kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und zufälligen Dämpfen ist die atmosphärische Luft in einem, wie es scheint, fast constanten Verhältnisse aus Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt. Gemeinlich nimmt man an, sie sey ein Gemenge aus diesen Stoffen, und ihre Unveränderlichkeit entspringe daraus, dafs, unter dem Einflufs des Sonnenlichts, die grünen Pflanzentheile sämmtliche Kohlensäure zerlegen, die durch das Athmen der Thiere und das Faulen organischer Wesen entwickelt wird. Nicht alle Chemiker theilen aber diese Ansicht. Einige derselben, namentlich Prout und Thomson, glauben, die Luft sey eine wahrhaft chemische Verbindung, gebildet aus 20 Vol. Sauer-

stoff und 80 Vol. Stickstoff. Andere dagegen halten sie nach ihren Versuchen für ein bloßes, aber constantes Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Stickstoff. Und noch Andere, Dalton an der Spitze, behaupten, sie habe keine überall constante Zusammensetzung, sondern sey oben ärmer an Sauerstoff als unten, obwohl dieß den Versuchen Gay-Lussac's mit der Luft von seiner aërostatischen Reise, den von Boussingault auf amerikanischen Höhen und denen von Brunner auf dem Faulhorn widerspricht. Die Verschiedenheit dieser Meinungen giebt keine hohe Idee von dem Zutrauen, welches die bisher zur Analyse der Luft angewandten Methoden einflößten.

Dazu kommt, daß die Resultate der meisten dieser Analysen auf's vollkommenste mit den von Berzelius und Dulong gegebenen Dichtigkeiten des Sauer- und des Stickstoffs übereinstimmen, obwohl diese Dichtigkeiten, wie man weiterhin sehen wird, unrichtig sind; während Prout und Thomson, welche die Luft aus 1 Vol. Sauerstoff und 4 Vol. Stickstoff bestehen lassen, die Dichtigkeit dieser Stoffe genau respective auf die 16- und 14fache von der des Wasserstoffs setzen.

Um die Ungewissheiten in dieser Beziehung zu umgehen, haben die Verfasser bei der Analyse, welche sie vornahmen, die Messungen durch Wägungen ersetzt.

Sie machten einen Ballon luftleer und verbanden damit eine Röhre, versehen mit Hähnen, die erlaubten auch sie luftleer zu machen. Die Röhre war mit metallischem, durch Wasserstoff reducirtem Kupfer gefüllt, und genau gewägt worden.

Nachdem das Kupfer zum Rothglühen erhitzt worden, öffnete man denjenigen Hahn, durch welchen die Luft eintreten sollte. Diese stürzte nun in die Röhre und trat ihren Sauerstoff an das Metall ab. Nach einigen Minuten öffnete man den zweiten Hahn, so wie den am Ballon, worauf sich das Stickgas in den Ballon begab. Bei offen gelassenen Hähnen strömte die Luft nach,

und in dem Maasse als sie durch das Rohr ging, verlor sie ihren Sauerstoff, so dafs also der Ballon reines Stickgas aufnahm. Wenn dieser ganz oder beinahe voll war, schlofs man alle Hähne. Man wog nun, für sich, den Ballon und die Röhre, beide gefüllt mit Stickgas; darauf wog man sie abermals im ausgepumpten Zustande. Der Unterschied dieser Wägungen gab das Gewicht des Stickgases. Andererseits ergab sich das Gewicht des Sauerstoffs durch die Gewichtszunahme, welche die mit dem Kupfer gefüllte Röhre während des Versuchs erfahren hatte.

Der Beweis, dafs bei diesem Verfahren der Sauerstoff der durch die Röhre streichenden Luft vollständig vom Kupfer absorbiert worden sey, liegt, nach den Verf., in dem Versuche selbst am Tage. Die Luft läfst nämlich, so wie sie in die Röhre eintritt, ihren Sauerstoff plötzlich fahren. Das sich oxydirende Kupfer nimmt nur eine sehr beschränkte Strecke ein; und nach den längsten Versuchen bleibt die Oxydation auf einem Raume von zwei bis drei Centimetern beschränkt. Fast die Gesammtheit der Röhre enthält also am Schlufs des Versuches metallisches Kupfer mit seinem vollen Glanz, im hohen Grade geeignet, die letzten Spuren Sauerstoff aufzunehmen.

Zum ferneren Beweise verdreifachte man die Geschwindigkeit des Luftstroms in dem Apparat, und selbst unter dieser ungünstigen Bedingung zeigte sich keine Spur von zurückgehaltenem Sauerstoff; denn als das erhaltene Stickgas durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür getrieben wurde, liefs sich nicht die geringste Färbung an dieser Flüssigkeit erblicken, während doch die leiseste Spur von Sauerstoff sie in Dunkelblau übergeführt haben würde.

Sechs Versuche, paarweise an drei Tagen angestellt, nachdem man die erforderliche Uebung erlangt hatte, und zwar angestellt mit der Luft, die aus dem, an den Jar-

$$\frac{23,00}{1,1026} + \frac{77,00}{0,976} = 100,00.$$

Vollzieht man indess die Rechnung, so findet man

$$\frac{23,00}{1,1026} + \frac{77,00}{0,976} = 20,86 + 78,89 = 99,75,$$

also 25 Volume auf 10000 Vol. zu wenig. Da die Verfasser nicht glaubten einen solchen Fehler in ihren Analysen annehmen zu dürfen, so bielten sie es für nöthig, die Dichtigkeit beider Gase aufs Neue zu bestimmen.

Bei den deshalb angestellten Proben sind sie auf eine Methode gelangt, von deren Genauigkeit sie glauben, das sie keine andere Gränze habe, als die, welche aus dem Rauminhalt der Gefäße entspringt.

Die Bestimmung der Dichtigkeit eines Gases kann geschehen, indem man das Gewicht, welches der Ballon durch Auspumpen der Luft verliert, vergleicht mit dem des Gases, welches die Stelle der Luft einnehmen kann. Diefs Verfahren ist sehr bequem, und wird daher am häufigsten angewandt; allein es setzt voraus, das man das Gas im Voraus in einem Behälter gesammelt habe, aus welchem man den Ballon damit füllen könne. Die Verfasser wollten indess nicht das Gas im Voraus bereiten und in Behältern aufbewahren, weil diefs in Bezug auf die Reinheit der Gase und auf den Austausch, der zwischen Gas und Luft in Berührung mit der mit Luft gesättigten Flüssigkeit stattfindet, viele Schwierigkeiten hat. Sie haben daher folgenden Weg eingeschlagen.

Das Gas wurde so bereitet, das es rein und trocken am Ende einer Röhre ankam, die mit einem luftleeren Ballon in Verbindung stand. Bei Oeffnung des Hahns an diesem Ballon stürzte das Gas in diesen hinein. Die Darstellung des Gases und seine Hinleitung wurde so geregelt, das in dem Apparat, der zur Erzeugung und Reinigung desselben diente, immer ein Druck, gröfser als der gewöhnliche, vorhanden war. Sobald der Ballon mit dem Gase gefüllt war, pumpte man ihn aus, und füllte

ihn abermals. Dann wurde vorausgesetzt, daß er reines Gas enthielt, eine Voraussetzung, die keinen für die Waage merklichen Fehler mit sich führte.

Dann wurde zu den Wägungen geschritten, deren drei erforderlich waren: 1) die des gasvollen Ballons, 2) die des luftleeren und 3) die des mit trockner Luft gefüllten. Durch sie bekam man: 1) das Gewicht des Gases und 2) das eines gleichen Volumens Luft.

Es blieb nun noch übrig die Temperatur des Gases und die der äußeren Luft während den Wägungen zu bestimmen. Ohne Zweifel liegt in dieser Bestimmung die Ursache der Abweichungen, die in den von so vielen berühmten Physikern und Chemikern gelieferten Angaben über die Dichtigkeiten der Gase vorhanden sind.

Um sichere, constante und leicht bestimmbare Temperaturen zu erhalten, wurde in den Ballon ein von Hrn. Danger construirtes Thermometer gebracht, welches Hundertel von Graden abzulesen erlaubte. Der Stiel dieses Thermometers war eingelassen in ein Glasrohr, welches zwischen der Dille des Ballons und seinem Habne saß. Der Beobachter konnte also die Temperatur des Gases genau ablesen, ohne daß er nöthig hatte den Ballon aus der Hülle zu nehmen, von welcher derselbe, zur Herstellung einer constanten Temperatur, umgeben war.

Diese Hülle bestand aus einem cylindrischen Zinkgefäß, dessen innere Wand zwei Decimeter von der äußeren entfernt war. Der ringförmige Raum zwischen beiden, und der Raum zwischen dem inneren und äußeren Boden waren mit Wasser gefüllt. Oben wurde diese Hülle verschlossen durch einen hohlen Deckel, in welchem ebenfalls eine 2 Decimeter dicke Wasserschicht befindlich war.

Der Ballon war also in diesem Gefäß allseitig umgeben von einer 2 Decimeter dicken Wasserhülle, deren Temperatur man bis auf $\frac{1}{100}$ Grad kannte. Ueberdies war der Ballon mit einem Thermometer versehen,

welches seine innere Temperatur mit derselben Genauigkeit angab. Man brauchte nur abzuwarten, daß die Thermometer in Einklang kamen, um die Gewißheit zu haben, daß das Gas überall, bis auf $\frac{1}{100}$ Grad, die nämliche Temperatur besaß. Es hatte kein Interesse, die Genauigkeit in dieser Beziehung weiter zu treiben, weil, bei den größeren der angewandten Ballone ein Fehler von $\frac{1}{100}$ Grad nur einen Fehler von 0,7 Milligramm entsprach, also einem Gewicht, das eine mit 1 oder 2 Kilogrammen belastete Waage nicht mehr angeht.

Im Augenblick, wo man den Hahn des Ballons schloß, konnte man also den Druck des Gases bis auf $\frac{1}{20}$ Millimeter, weil er gleich war dem vom Barometer angegebenen der äußeren Luft, und man für seine Temperatur bis auf $\frac{1}{100}$ Grad einsehen konnte.

Um genau das Gewicht des Ballons zu haben, bedarf es ähnlicher Vorsichtsmaßregeln. In der That, wenn der Ballon an den Haken der Waage gehängt ist, und der Beobachter nähert sich, um zu wägen, erwärmt sich der Ballon und die umgebende Luft; es bilden sich Ströme und das scheinbare Gewicht des Ballons schwankt ohne Regel und innerhalb Grenzen, die jede Idee von vollendeter Genauigkeit zerstören.

Die Verfasser gebrauchten eine nach Fortin'schem Systeme und mit größter Sorgfalt von Hrn. Deleuil (*Balancier de la Monnaie*) gefertigte Waage. Dieselbe steht in einem großen mit Blei ausgefüllten Schrank, in welchem die Luft durch eine Schicht von Aetzkalk auf einem constanten hygrometrischen Zustand erhalten wird. Der Ballon hängt am Haken der Waage innerhalb dieses Schanks, und wenn die Thüren dieses verschlossen sind, ist er gegen alle äußeren Strahlungen geschützt. Ein neben dem Ballon aufgehängtes Thermometer, das Hundertel eines Grades angab, lieferte unmittelbar die Temperatur der Luft des Schanks; ein Barometer daneben gab deren Temperatur.

Im Allgemeinen konnten die Verf. bei zweimaliger Wägung eines Ballons nicht das nämliche scheinbare Gewicht erhalten; allein, im Allgemeinen hatte auch die Luft des Schranks dabei ihre Temperatur um einige Hundertelgrade verändert, und, wenn man diese berichtigte, stimmten die Wägungen. Wenn der Beobachter nicht im Stande ist, die Temperatur der Luft mit der eben beschriebenen äußersten Genauigkeit zu bestimmen, so ist er genöthigt, das Mittel aus den scheinbar widersprechenden Wägungen zu nehmen, und dies Mittel wird falsch seyn; während in Wirklichkeit die Wägungen ganz richtig sind, und nur eine Berichtigung der Temperatur erfordern, um in vollem Einklang zu erscheinen.

Mittelst des beschriebenen Verfahrens haben die Verfasser zuvörderst die Dichtigkeit des Sauerstoffs viele Male bestimmt, und sich dabei aufs vollkommenste überzeugt, dafs die von Dulong und Berzelius gegebene Zahl 1,1026 nicht länger beibehalten werden kann.

Zu den Wägungen, welche die Verf. zuletzt und mit der größten Vorsicht ausführten, diente Sauerstoff, der aus einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd bereitet, darauf mittelst Durchleiten durch Aetzkalilösung gereinigt, und endlich mittelst Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet worden war.

Dichtigkeit des Sauerstoffgases.

1. Versuch	1,1055
2. Versuch	1,1058
3. Versuch	1,1057
Mittel	<u>1,1057.</u>

Dieser Werth stimmt fast genau mit der von Th. de Saussure gefundenen Dichtigkeit = 1,1056. Er nähert sich auch sehr dem früher von Biot und Arago gefundenen Resultat = 1,1036, und wenn dies etwas ge-

ringer ist, so rührt es ohne Zweifel davon her, daß das zu den letzteren Versuchen von Thénard bereitete Gas beim Durchstreichen durch das zu seinem Umfüllen dienende Wasser mit etwas Luft verunreinigt ward.

Die so eben berichtigte Dichtigkeit des Sauerstoffs bringt die in Gewichtstheilen gefundene Zusammensetzung der Luft keineswegs in Einklang mit den Volumverhältnissen, erhöht im Gegentheil den Widerspruch, denn:

$$\frac{23,00}{1,1057} = 20,80 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

$$\frac{77,00}{0,976} = 78,89 \text{ Vol. Stickgas}$$

99,69 Vol. Luft statt 100,00.

Der Fehler ist ungeheuer, für ein Element von dieser Wichtigkeit, denn er beträgt etwa ein halbes Procent. Er kann nur daraus entsprungen seyn, daß die von Berzelius und Dulong gefundene Dichtigkeit des Stickgases zu gering ist.

Die Verfasser bestimmten also die Dichtigkeit dieses Gases auf's Neue, und zwar mittelst eines, das durch Kupfer aus der Luft selbst abgeschieden, und darauf von Kohlensäure und Wasser durch Kali und Schwefelsäure befreit worden war. Die Resultate dreier Versuche waren:

Dichtigkeit des Stickgases.

1. Versuch	0,970
2. Versuch	0,972
3. Versuch	0,974
Mittel	0,972.

Mit dieser Dichtigkeit, der Dichtigkeit des Sauerstoffs und dem für die Zusammensetzung der Luft gefundenen Gewichtsverhältniß, erhält man nun:

$$\frac{23,00}{1,1057} = 20,80 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

$$\frac{77,00}{0,972} = 79,22 \text{ Vol. Stickgas}$$

100,02 Vol. Luft

ein Resultat, welches bis auf $\frac{1}{100000}$ die zur Einheit angenommene Dichtigkeit der Luft wiedergiebt.

Nimmt man die Zahlen so, wie sie von den Versuchen gegeben wurden,

$$\frac{23,01}{1,1057} = 20,81 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

$$\frac{76,99}{0,972} = 79,19 \text{ Vol. Stickgas}$$

100,00 Vol. Luft

so wird die Uebereinstimmung sogar vollkommen.

Man kann indefs, als eine hinreichende Annäherung, bei dem Volumenverhältnifs 20,8 Sauerstoff und 79,2 Stickgas stehen bleiben, und dies als die Zusammensetzung der normalen, d. h. der im April bei trockenem und heiterem Wetter im Jardin des Plantes aufgefangenen Luft ansehen.

Diese Zusammensetzung muß sich aber verändern. Wann es regnet, löst und entführt das sich verdichtende Wasser mehr Sauerstoff als Stickstoff; wann es friert, entläßt das Wasser diese Gase, und dasselbe geschieht, wenn das Wasser verdampft. Die Verbrennungen, das Athmen der Thiere entziehen der Luft Sauerstoff: die Pflanzen mit ihren grünen Theilen geben, im Sonnenschein, von demselben zurück. Diese Ursachen, und viele andere ohne Zweifel, streben dahin, das Gleichgewicht in der Zusammensetzung der Atmosphäre an einem gegebenen Ort zu stören, die einen in diesem, die anderen in jenem Sinn. Es bleibt demnach zu wissen, ob nicht die Neigung der Gase, sich mit einander zu vereinigen

nigen, unterstützt durch die von Temperatur-Unterschieden erregten senkrechten Ströme, begünstigt durch die Winde, welche die Horizontalschichten der Luft unaufhörlich durcheinandertreiben, die Unterschiede, welche aus den so eben kurz angedeuteten örtlichen Wirkungen hervorgehen, rasch verwische.

Versuche, auf dieses Ziel gerichtet, erfordern, um entscheidend zu seyn, viel Zeit. Die Verf. haben sich daher vorzüglich nur darauf beschränkt, die Gränze zu bestimmen, unterhalb welcher es unuütz seyn würde, Versuche anzustellen.

Sie haben sie daher bei Regenwetter wiederholt, wo also das Wasser verhältnismäßig mehr Sauerstoff als Stickstoff fortgeführt haben mußte; sie konnten indess diese Versuche erst geraume Zeit nach den zuvor beschriebenen anstellen. Die Resultate waren:

Gewicht des Sauerstoffs	5,648	23,015
des Stickstoffs	(im Rohr 0,052) (- Ballon 18,840)	18,892 76,985
	<hr/>	<hr/>
	24,540	100,000

Während also das Mittel der sechs, bei heiterem Wetter gemachten Versuche gab:

23,010 Gwth. Sauerstoff in 100 Luft

fanden sich bei anhaltendem Regen:

23,105 Gwth. Sauerstoff in 100 Luft,

d. h. genau dasselbe Verhältniß. Zwar könnte man glauben, daß der Unterschied der Jahreszeit die vom Regen erzeugte Verschiedenheit aufgewägt habe; allein so zarte Veränderungen können nur durch sehr zahlreiche Beobachtungen entschieden dargethan werden. Durch obiges Resultat ist wenigstens erwiesen, daß der Sauerstoff durch den Einfluß des Regens nicht um ein Tausendtheil variirt, was man allenfalls dadurch erklären könnte, daß der Regen in einer Höhe von 4 Metern über dem Boden, in welcher Höhe die zur Analyse die-

nende Luft aufgefangen wurde, sich schon aus den oberen Regionen der Atmosphäre mit Luft gesättigt haben muß. In diesem Falle würde also die Analyse nur lehren, daß man die Luft in großen Höhen aufzufangen habe.

Die Verfasser werfen nun die Frage auf: ob der Sauerstoffgehalt der Luft mit der Höhe sich verändere. Sie erörtern zu dem Ende die Versuche von Gay-Lussac mit der Luft von seiner aërostatischen Reise, die auf amerikanischen Höhen (von Boussingault) gewonnenen Resultate, nämlich:

	Sauerstoffgehalt.
zu Santa-Fé de Bogota, Höhe 2650 Met.	20,65 Vol.
- Ibagué - 1323 -	20,77
- Mariquita - 548 -	20,77
	<hr/>
	20,70

und die Angaben von Dalton:

	Sauerstoffgehalt.
auf dem Helvellyn, 900 Met.	20,70 Volprc.
dito dito	20,58
auf dem Snowdon, 1050 Met.	20,65
Im Ballon geschöpft, 2880 Met.	20,52
dito dito 4500 Met.	20,59
Mer de glace, Chamouni	20,20
Simplon	19,98
Wengern-Alp	20,45
dito dito	20,11
	<hr/>
Manchester	20,88
dito	21,10
dito	20,80
dito	20,92
dito	20,95

besonders aber die sorgfältigen Analysen, welche Brunner auf dem Faulhorn angestellt hat¹⁾).

Brünner sammelte bei seinen vierzehn Versuchen 4502 Kubikcentimeter Stickgas bei 0° und 0^m,76, d. h. 5⁵^{mm},7649, und die Bestimmungen des Sauerstoffs gaben für diesen zusammen 1⁵^{mm},723. Die auf dem Faulhorn während des Juli 1833 gemachten Analysen geben demnach:

Sauerstoff	1,7230	23,010 Gwth.
Stickstoff	5,7649	76,990 -
	<hr/>	<hr/>
	7,4879	100,000

was mit dem von den Verf. gefundenen Resultat 23,015 so gut wie übereinstimmt.

Aus diesem Resultat und dem von Verver, ganz nach der Brunner'schen Methode, i. J. 1839 mit der Luft zu Gröningen erhaltenen Resultat = 22,998 Gwth. Sauerstoff, ziehen sie den Schluss, dass die Zusammensetzung der Luft, unbeschadet der Ansichten Dalton's über die Constitution der Atmosphäre, vielmehr in Folge der Ursachen, welche die Schichten unaufhörlich durch einander mengen, in allen Höhen eine und dieselbe sey.

Die Verf. schreiten nun zu der Frage: Ob die Zusammensetzung der Atmosphäre mit der Zeit eine Veränderung erleide. Sie glauben (wohl sehr mit Recht), dass die früheren Analysen keinen Anhalt bei der Beantwortung dieser Frage abgeben können. Sie sind indess der Meinung, dass das vor einigen Decennien von Biot und Arago mit so großer Genauigkeit bestimmte Gewicht eines Liters atmosphärischer Luft hier von Entscheidung seyn dürfe.

Biot und Arago fanden für dies Gewicht = 1,2991 Grm. Vier Wägungen, unternommen mit einem Ballon

1) S. Annalen, Bd. XXXI S. 1.

von fast derselben Gröfse, wie sie Biot und Arago anwandten, bei der nämlichen Temperatur, wie die ihrige, und dabei den Ballon in freier Luft, ohne inneres Thermometer gewogen, d. h. ganz unter denselben Umständen, die man ehemals obwalten liefs, ergaben für das Gewicht eines Luft = 1,2995 Grm.

Aus diesem vergleichbaren Resultat, (und auch aus den Analysen von Gay-Lussac und A. v. Humboldt verglichen mit den ihrigen) ziehen die Verf. den Schluss, dafs die Zusammensetzung der Luft sich seit vierzig Jahren nicht in merkbarer Weise verändert habe.

Für sie ist es erwiesen, dafs das Volumverhältnifs zwischen dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft nicht in einfachen Zahlen ausgedrückt werden kann, dafs es in weit abständigen Breiten, ziemlich entfernten Zeiten und in verschiedenen Höhen bis auf ein Tausendtheil unveränderlich ist.

[Zum Schluss ihrer Abhandlung ergeben sich die Verf. noch in Betrachtungen, in wiefern diese Unveränderlichkeit vollkommen sey, und welchen Grad von Genauigkeit die Analysen besitzen müfsten, um eine solche Beständigkeit mit voller Gewifsheit nachzuweisen. Endlich schlagen sie noch vor, dafs in verschiedenen Städten Frankreichs und des Auslandes genaue Analysen der Luft angestellt werden möchten, und auf diesen Vorschlag wählt die Academie eine aus den HH. A. v. Humboldt, Thénard, Biot, Gay-Lussac, Arago, Dumas, Boussingault und Regnault zusammengesetzte Commission, welche die zur Ausführung desselben geeigneten Mittel anzuordnen habe. —]

Z u s a t z.

[Statt der fortgelassenen Schlussbetrachtung der Verfasser vorstehender Abhandlung erlauben wir uns, Folgendes aus dem Artikel „Atmosphäre“ des *Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie* (Lief. IV. 1840) hervorzuheben. P.]

Alle bisherigen Untersuchungen lehren, daß die atmosphärische Luft unter den verschiedensten Umständen nahe aus 21 Volumen Sauerstoff und 79 Volumen Stickstoff bestehe, folglich, die Kohlensäure und den Wasserdampf abgerechnet, eine constante Zusammensetzung besitze. Ob indess diese Zusammensetzung in voller Strenge an allen Orten gleich bleibe, ist eine Frage, deren Beantwortung der Zukunft anheim gestellt werden muß. Die bisherigen eudiometrischen Analysen sind, trotz der Geschicklichkeit der Experimentatoren, offenbar nicht so genau, daß sie ein Zehntel Volumprocent des Sauerstoffgehalts verbürgen könnten, und ein Zehntel, ja schon ein Hundertel Proc. ist eine wirklich riesenhafte Größe.

Um dieses einzusehen, bedarf es nur einer Berechnung der Masse der Atmosphäre und desjenigen Quantum Sauerstoffs, welches die gesammte Menschheit durch Athmen davon in einem Jahre verbraucht.

Wenn die Atmosphäre überall die Dichtigkeit hätte wie an der Meeresfläche, so würde sie (da Quecksilber bei 0° C. 10467,5 Mal so dicht als atmosphärische Luft bei 0° ,76 und 0° C. ist, und der mittlere Barometerstand am Meere = 337,8 Par. Lin. bei 0° C. angenommen werden kann), eine Höhe von 24555 Par. Fufs besitzen. Darin ist der Wasserdampf eingeschlossen. Wir wollen also, um nicht zu übertreiben, die Höhe der Atmosphäre in runder Zahl nur auf eine geographische Meile, d. h. 22843 Par. Fufs setzen. Nehmen wir ferner die Erde als eine Kugel von 860 solcher Meilen Halbmesser an, so ergibt sich das Volum der trocknen Atmosphäre = 9307500 Kubikmeilen, d. h. gleich einem Kubus von etwa 210 Meilen Seite, und die 21 Procent Sauerstoff sind = 1954570 Kubikmeilen, d. h. gleich einem Kubus von etwa 125 Meilen Seite.

Ein erwachsener Mensch verzehrt an Sauerstoff, nach den Angaben von Lavoisier und Davy, in 24 Stunden etwa 45000 Par. Kubikzoll = 26,04 Par. Fufs, im

Jahre also 9505,2 Kubikfufs. Die gesammte Menschheit, zu 1000 Millionen angeschlagen, verbraucht hienach in einem Jahre = 950200000000 Kubikfufs, mithin da eine Kubikmeile = 11919500000000 Kubikfufs, nicht mehr als 0,7975 oder nahe acht Zehntel einer Kubikmeile. Lebten immer 1000 Millionen erwachsener Menschen auf der Erde, und könnten sie den jetzt vorhandenen Sauerstoff bis auf das letzte Atom verzehren, so würde dieser für 2451000 Jahre ausreichen. Wäre auch seit Adams Zeiten immerfort diese Anzahl Menschen da gewesen, so würde sie doch nur $\frac{1}{403}$ des jetzigen Sauerstoffgehalts verbraucht haben, d. h. eine Gröfse, die sich allen unseren bisherigen Analysen entzieht. Ein einziges Zehntelprocent der Atmosphäre reicht hin, das gesammte Menschengeschlecht auf 10000 Jahre mit Sauerstoff zu versorgen.

Aus dieser Rechnung erhellt, dafs in der That sehr grofse Mengen Sauerstoff verschwinden oder hinzutreten können, ohne dafs wir es durch unsere Analysen nachzuweisen im Stande sind. Indefs ist andererseits gewifs, dafs, neben dem was die Menschen verbrauchen, noch ungeheure Quantitäten durch das Athmen der gesammten Thierwelt, durch Verbrennungsprocefs und sonstige Oxydationen verloren gehen, und, obwohl wir diese Quantitäten nicht zu schätzen vermögen (betrügen sie das Hundertfache von der durch die Menschen verbrauchten, so würde in 1000 Jahren etwa 1 Procent verloren gehen), so ist doch glaublich, dafs mit der Zeit ein merkbarer Mangel eintreten würde, wenn der Verlust nicht auf irgend eine Weise ersetzt würde. Und diesen Ersatz geben die Pflanzen, welche Kohlensäure zersetzen und Sauerstoff dafür frei machen. Allein ob dieser Ersatz genau sey, nicht auf der einen oder anderen Seite ein Ueberschufs stattfinde, läfst sich bei der Unvollkommenheit der Analysen und dem kurzen Zeitraum, den sie um-

fassen, nicht nach diesen entscheiden, sondern nur nach andern Gründen muthmaßlich Beurtheilen.

... Die Pflanzenwelt, das ist wahr, ernährt sich von der Kohlensäure, und haucht Sauerstoff dafür aus, den die Thierwelt wieder in Kohlensäure verwandelt. Ob indels zwischen beiden Processen eine vollkommene Compensation stattfindet, ist nicht bekannt, nicht einmal wahrscheinlich. Fände sie wirklich statt, so könnte eigentlich gar keine Kohlensäure in der Atmosphäre vorhanden seyn. Reducirten die Pflanzen genau so viel Kohlensäure als die Thiere erzeugen, so würde sie zunehmen; nämlich um die Menge, welche durch Verbrennungsprocesse entsteht, oder an vielen Orten der Erde, aus Sauerbrunnen, Gasquellen, Vulkanen, fertig gebildet hervorströmt. Allein andererseits ist bekannt, daß die Pflanzen, Jahr aus, Jahr ein, Humus bilden, und daß große Massen Stein- und Braunkohlen in der Erde vergraben liegen. Beide sind offenbar aus der Atmosphäre abgeschieden, in der sie früher als Kohlensäure vorhanden waren. Also war die Atmosphäre früher reicher an Kohlensäure als jetzt. Also überwiegt die Wirkung der Pflanzen, im Verein mit der Absorption des feuchten Bodens und der Gewässer ¹⁾, alle Wirkungen, welche Kohlensäure erzeugen; die Atmosphäre wird fortwährend ärmer an Kohlensäure, und die Pflanzen würden, ohne den Vorrath, der, aus unbestimmter Quelle herrührend, einmal da ist ²⁾, mit der Zeit in ihrem Wachsthum gehindert seyn. Diefs sind die Schlüsse, zu welchen die Erscheinungen im Großen zu führen scheinen. Ob sie vollkommen richtig seyen, würden wir erst zu entschei-

1) Die Luft über dem Meere enthält (nach Vogel) noch weniger Kohlensäure, als die über dem Genfer See.

2) Er beträgt 3863 Kubikmeilen und entspricht 1,8 Kubikmeilen Steinkohle.

den vermögen, wenn wir genaue Data über den Kohlen- säure- und Sauerstoffgehalt der Atmosphäre hätten, die durch einen langen Zeitraum, etwa ein Jahrhundert, von einander getrennt wären ¹⁾.

XX. *Temperatur-Beobachtungen, angestellt in Bohrlöchern, auf Salinen des Preussischen Staats.*

Nachstehende Beobachtungen, deren Mittheilung wir Hrn. Berghauptmann v. Dechen verdanken, können als eine Vervollständigung derjenigen angesehen werden, welche früher in die Annalen (Bd. XXXXVIII S. 382) aufgenommen wurden. Wir haben dabei nur zu bemerken, daß die Tiefen in Preussischen Fussen (139,13 Par. Lin.) ausgedrückt sind.

I. Bohrloch zu Neusalzwerk bei Preussisch-Minden.

a) Temperatur-Messungen in der Tiefe des Bohrlochs mit einem durch Umhüllung träge gemachten Thermometer, das zwölf Stunden in der Tiefe blieb.

- 1) Welch ungeheure Masse von Sauerstoff die Atmosphäre in sich schließt, und wie gering der Antheil ist, den davon die gesammte Menschheit durch Athmen verbraucht, kann man sich auch auf folgende Weise veranschaulichen. Gesetzt, wie oben, die Atmosphäre habe dieselbe Dichtigkeit wie an der Meeresfläche und sey eine geographische Meile (22843 Par. Fufs) hoch; dann würde der Sauerstoff, gesondert gedacht, unter derselben Voraussetzung eine Schicht von 4797 Par. F. Höhe bilden, und das, was die gesammte Menschheit davon in einem Jahre einathmet, nicht mehr als eine Schicht von 0,282 Par. Lin. Höhe betragen, während die in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure schon eine Schicht von 9,48 Par. Fufs Höhe ausmachen würde.

Zeit.	Tiefe.	Temp.	Zeit.	Tiefe.	Temp.
1831. Oct. 5	200 F.	14 $\frac{1}{2}$ ° R.	1835. Spt. 26	1039 F.	22° R.
-	270 -	14 $\frac{3}{4}$ -	1835. Dec. 13	1040 -	22 $\frac{1}{2}$ -
-	600 -	15 $\frac{3}{4}$ -	1838. Apr. 16	1330 -	22 -
1835. Febr. 28	960 -	17 -			

b) Temperaturen des aus dem Bohrloch abfließenden Wassers, 3 Fufs unter dem Randé des Bohrlochs gemessen.

Zeit.	Tiefe d. Bohrlochs. Fufs.	Wasser-Abflufs f. Minute. (Kubikf.)	Temp. R°.	Zeit.	Tiefe d. Bohrlochs. Fufs.	Wasser-Abflufs f. Minute. (Kubikf.)	Temp. R°.
1831.				1836.			
Nov. 29	624	0,9	12 $\frac{1}{2}$	Mai 31	1111	6	17 $\frac{3}{4}$
Dec. 16	649	0,9	13 $\frac{1}{4}$	Oct. 15	1178	5	17 $\frac{3}{4}$
1832.				Oct. 31	1182	4,6	18
März 30	692	1,18	14	1837.			
Dec. 30	775	1,5	15 $\frac{1}{4}$	Jan. 31	1225	5	18
1833.				Aug. 15	1298	7,5	18
Febr. 11	793	1,36	15 $\frac{3}{4}$	Oct. 15	1298	8,57	18
Dec. 31	821	1,25	14 $\frac{1}{4}$	1838.			
1834.				Jan. 15	1298	8,75	18
Jan. 31	827	1,2	14	Mai 15	1343	7,5	18
März 29	842	1,13	14	Sept. 14	1382	6,7	18
Mai 27	848	0,95	14 $\frac{1}{2}$	Nov. 30	1412	6	18
Aug. 6	856	0,7	14 $\frac{1}{2}$	1839.			
Aug. 21	858	1,01	15	Juni 30	1464	5,5	18
Dec. 16	923	0,78	15	Aug. 31	1478	4,7	18
1835.				Oct. 31	1494	5,75	18
März 15	967	1,18	15	Dec. 31	1525	6	18
März 31	975	1,05	14 $\frac{3}{4}$	1840.			
Apr. 30	989	0,98	14 $\frac{1}{2}$	März 15	1575	6,5	18
Mai 30	1004	0,95	14 $\frac{1}{2}$	März 31	1586	8,5	19 $\frac{1}{2}$
Juni 4	1006	0,9	15	Apr. 28	1594	8,5	20
Juli 31	1025	0,71	15	Mai 15	1615	10	20 $\frac{1}{2}$
Aug. 31	1031	1,1	15 $\frac{1}{2}$	Juni 14	1640	10	21
Sept. 15	1033	2,14	16 $\frac{1}{2}$	Juli 15	1651	10	21
Oct. 15	1039	4,6	17	Juli 31	1664	15	21
Oct. 31	1040	5,45	17 $\frac{1}{2}$	Aug. 17	1670	18	22
Nov. 15	1042	6	18	Nov. 15	1690	18	22
1836.				Nov. 30	1697	20	22
Mai 15	1100	4,6	18	Dec. 31	1713 ¹⁾	20	22

1) Also 1655,5 Par. Fufs.

II. Bohrlöcher auf der Saline Artern, Provinz Sachsen¹⁾

Temperatur im jedesmaligen Tiefsten des Bohrlochs mit einem trägen Thermometer gemessen.

Tiefe.	Temperatur		Tiefe.	Temperatur	
	Bohrloch No. 1.	Bohrloch No. 2.		Bohrloch No. 1.	Bohrloch No. 2.
50 F.	7°,4 R.		560 F.	11°,2 R.	
100	8,3	9°,9 R.	600		13°,2 R.
150	8,4		650	11,5	
200	9,3	10°,1	700		13,8
250	9,4		730	12,2	
300	10,0	11,0	800	14,3	14,5
350	10,3		863		15,3
400	10,4	11,8	972		15,2
450	11,1		995	15,0	
500		12,5	1012		15,0

III. Bohrloch auf der Saline zu Stafsfurt.

Das träge Thermometer blieb bei jeder Beobachtung 24 Stunden im Tiefsten des Bohrlochs.

Zeit.	Tiefe.	Temperat.	Zeit.	Tiefe.	Temperat.
1839. Nov.	312 F.	10° R.	1840. Mai	442 F.	12°,4 R.
- Dec.	340	10,5	- Mai	451	12,5
- Dec.	357	10,5	- Juni	460	12,5
1840. Jan.	366	10,5	- Juni	468	12,5
- Jan.	374	11,5	- Juni	475	12,5
- Jan.	380	11	- Juni	483	12,8
- Jan.	386	11	- Juni	493	13,2
- Febr.	394	11,5	- Juli	503	13
- Febr.	402	11,75	- Juli	512	13,4
- Febr.	409	11,5	- Juli	522	13,3
- Febr.	415	11,5	- Juli	526	13,4
- März	424	11,5	- Aug.	528	13,4
- März	428	11,5	- Aug.	540	13,3
- März	429	12	- Aug.	544	13,4
- April	431	12	1841. Juli	10 653	14,2
- Mai	433	12,4			

1) Wo bekanntlich Steinsalz erhöht wurde (s. Annal. Bd. XXXXII S. 583), das nach den seitdem fortgesetzten Versuchen eine außerordentliche Mächtigkeit hat.

IV. Bohrloch auf dem Gradirwerk Elmen, bei der Saline
Schönebeck.

Die Beobachtungen wie bei No. III angestellt.

Zeit.	Tiefe.	Temperat.	Zeit.	Tiefe.	Temperat.
1841.			1841.		
Apr. 5	267 F.	10 ^o ,7 R.	Jun. 7	336 F.	11 ^o ,2 R.
-	13 273	10,4	-	13 343	11,4
-	19 279	10,8	-	21 350	11,2
-	26 287	10,6	-	28 359	11
Mai 2	296	10,6	Juli 5	367	11,4
-	10 305	10,7	-	12 374	11,5
-	17 314	10,8			

V. Bohrloch No. XII auf der Saline Königsborn bei Unna.

Zeit.	Tiefe.	Temp.	Zeit.	Tiefe.	Temp.
1838.			1838.		
Febr. 300	F.	10 ^o R.	Apr. 14	928 F.	13 $\frac{1}{4}$ ^o R.
	600	11 $\frac{1}{4}$	-	25 933	14
	900	14	Juni 30	971	13,9
März 23	917	14			

XXI. Meteorsteinfall, am 12. Juni 1841, unweit
Château-Renard, in Frankreich.

(Zusammengezogen aus mehreren Nachrichten in den *Compt. rend.*
T. XII p. 1190 und 1230, und T. XIII p. 47 und 88.)

Am 12. Juni dieses Jahres, Nachmittags zwischen ein und zwei Uhr, hörte man zu Château-Renard und drei Lieues ringsum eine heftige Explosion, die man, obwohl keinem Donnerschlage ähnlich, doch einem Gewitter zugeschrieben haben würde, wenn nicht der Himmel durchaus wolkenlos gewesen wäre, und mehre Personen ein Meteor von Südwest nach Nordost hätten ziehen sehen.

Nur zwei Knaben waren, aus einer Entfernung von etwa 1500 Fufs, Zeugen des Niederfalls, und da sie den Ort, wegen davor stehenden Baumwerks, nicht genau anzugeben wufsten, dauerte es bis zum zweiten Tag ehe man die gefallenen Steine entdeckte. Sie fanden sich in der Gemeinde *Triguères* auf einem nach Norden geneigten Abhäng¹⁾. Dort sah man, etwa 25 Schritt aus einander, und ebenfalls in der Richtung von Südwest nach Nordost, zwei kreisrunde Löcher von etwa einem Fufs Durchmesser in dem Boden. Rings um das eine lagen viele kleine und gröfsere Bruchstücke des Meteorsteins (die gröfseren von $\frac{1}{2}$ bis 3 Kilogrammen); in dem andern steckte dagegen, wie ein Eckstein, ein einziges Stück von 15 Kilogr. Gewicht. Nach der Meinung der Berichterstatter ist der Aërolith schon in einiger Höhe über der Erde in zwei Stücke zerplatzt, und das eine davon ist, indem es auf einen harten, mit Kies bedeckten Boden fiel, weiter zerschellt, während das andere erhalten blieb, da es eine weichere Stelle traf. Das Gewicht des ganzen Aëroliths wird auf 30 Kilogr. geschätzt; eine genauere Bestimmung scheint nicht möglich gewesen zu seyn, da die Stücke sogleich in viele Hände gingen. Eins davon ist in das Muséum d'histoire naturelle in Paris gelangt, ein anderes, 13 Kilogr. schwer, an die Ecole des Mines daselbst. Letzteres ist von Hrn. *Defrénoy* beschrieben und analysirt worden. Aus seiner Beschreibung ist das Nachstehende entlehnt.

Dieses Stück hatte ganz das Ansehen eines Bruchstücks, grofse und unregelmäfsige Flächen mit scharfen Kanten auf der einen Seite, und auf der andern, äufsern Seite jene schwarze Kruste, die für die Meteorsteine so charakteristisch ist. Eine, fast handbreite schwarze Platte, der Ueberrest des Salbandes eines kleinen Ganges, der den Meteorstein durchsetzte, scheint anzudeuten, dafs das

1) *Triguères* (in anderen Berichten auch *Triguère*, oder *Triguères* genannt) liegt etwa eine Lieue von *Château-Renard*, im Departement *Loiret*, dessen Hauptstadt *Orleans* ist. P.

Zerspringen desselben, beim Aufstoßen auf den Boden, zum Theil durch das Daseyn eines natürlichen Risses vorbereitet war.

In seinen äußeren Kennzeichen hat der Stein von Château-Renard Aehnlichkeit mit Trachyt¹⁾); er ist sehr leicht grau, von körnigem Bruch, und besteht ganz aus krystallinischen Theilchen, die sich wie in diesem vulkanischem Porphyr durchkreuzen. Eisentheilchen, die mit ziemlicher Gleichmäßigkeit in die Steinmasse eingesprengt sind, zeigen indess sogleich, daß er kein Product unseres Erdkörpers ist.

Unter der Lupe betrachtet, erkennt man in dem Stein zwei verschiedene Mineralien; das eine ist unvollkommen blättrig, und zeigt an einigen Punkten analoge Streifen, wie sie den hemitropen Massen von Albit oder Labrador eigen sind; das andere hat Glasglanz, und könnte für Quarz genommen werden, wenn nicht zahlreiche Beobachtungen gelehrt hätten, daß dies Mineral weder in den eigentlichen vulkanischen Felsarten, noch in den Aërolithen vorkommt. Außerdem unterscheidet man noch schwarze glasige Kügelchen, ähnlich dem Perlit, die offenbar durch Schmelzung entstanden sind, und in ihrem Innern Theilchen beherbergen, die nicht ganz durch die Hitze umgeändert wurden und der Steinmasse analog sind. Endlich gewahrt man noch, besonders in den Gängen, die den Stein durchsetzen, schwarze glänzende Plättchen, die den in gewissen Gneusarten vorkommenden Graphit-schüppchen ähneln.

Das spezifische Gewicht des Steins von Château-

1) Nach Hrn. Cordier ist der Meteorit von Château-Renard eine Varietät der gewöhnlichsten Art, d. h. derjenigen Art, welche die i. J. 1803 zu l'Aigles (Dep. Orne) gefallenen Steine umfaßt. Er hat, in Bezug auf seine mineralogischen Charaktere, die größte Aehnlichkeit mit denen, die gefallen sind zu *Barbatan* (Landes) am 24. Juli 1790, zu *Berguillas* (Alt-Kastilien) am 8. Juli 1811, bei *Angers* (Maine-et-Loire) am 3. Juni 1822, und *Vouillé* (Vienne) am 18. Juli 1831. Der letzteren Varietät ist er so ähnlich, daß man beide, ohne Etiquette, nicht von einander unterscheiden würde.

Renard ist im Mittel = 3,56, das der darin enthaltenen, und durch einen Magnet ausgezogenen Eisenkörner = 6,48.

Vor dem Löthrohr schmilzt dieser Aërolith sogleich zu einer schwarzen blasigen Schlacke, die der Kruste des Steins ganz ähnlich ist, und ihre dunkle Farbe dem zum Oxydul reducirten Gehalt der Masse an Eisenoxyd verdankt.

Zum Behufe der Analyse wurde der möglichst fein gepulverte Stein erstlich mit dem Magnet, und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Was ersterer auszog war Nickel-Eisen; was die letztere auflöste ein Peridot ähnliches Mineral, und was ungelöst blieb hatte eine Zusammensetzung, die sich nicht füglich auf ein bekanntes Mineral zurückführen läßt. Folgendes waren die Resultate zweier Analysen mit 2^{grm.},22 und 5^{grm.},37:

	I.	II.	Mittel im 100.	Sauerstoff
Nickel-Eisen	0,2100	0,536	9,82	
Unlösliches	0,8290	2,021	37,54	
Kieselerde	0,4010	0,980	18,19	9,42
Eisenoxydul	0,4983	1,237	22,86	6,30
Talkerde	0,2330	0,520	9,92	3,84
Schwefel	0,0086	0,018	0,35	
Eisen vom Schwefelkies	0,0062		0,08	
Kalk	Spur			
Mangan	Spur			
Kali	0,0010		0,02	
Verlust	0,0329	0,058	1,12	
	<hr/> 2,2200	<hr/> 5,370	<hr/> 100,00.	

Das *Unlösliche*, durch Zusammenschmelzen mit einem Gemeng von Bleiglätte und salpetersaurem Bleioxyd aufgeschlossen, ergab in 2,542 Grm. Folgendes:

		In 100.	Sauerstoff.
Kieselerde	1,3160	51,77	26,92
Thonerde	0,2600	10,22	4,77
Eisenoxydul	0,4452	17,51	3,98
Talkerde	0,4680	18,33	7,09
Kalk	0,0120	0,47	
Kali	0,0174	0,68	
Natron	0,0586	2,30	
	<hr/>	<hr/>	
	2,5772	101,27	

Das mit dem Magnet ausgezogene *Nickel-Eisen* (1,451 Grm.) zerlegt, gab:

Eisen	1,181	81,31
Nickel	0,180	12,34
Kieselerde	0,052	3,57
Talkerde	0,015	1,03
Eisenoxydul	0,023	1,71
	<hr/>	<hr/>
	1,451	100,00

Man hat also für die Zusammensetzung des ganzen Aërolithen:

Nickel-Eisen	9,25
Peridotähnliches Mineral	51,62
Unlösliches Mineral	38,17
Schwefelkies	0,67
	<hr/>
	99,71 ¹⁾

1) Französische Zeitungen hatten auch von einem Meteorsteinfall zu Beaune gesprochen, der sich aber als gänzlich ungegründet erwiesen hat. (*Compt. rend. T. XIII p. 90.*)

XII. *Nachtrag zum Grünberger Meteorsteinfall*

Den unermüdeten Nachforschungen des Apothekers Weimann zu Grünberg ist es gelungen, von dem am 22. März dieses Jahres gefallenen Meteorstein noch ein Stück zu ermitteln. Es wurde von einem Tagelöhner, der Zeuge des Niederfalls war, nach längerem Nachsuchen gefunden, und zwar auf einem Brachfelde fast in der Mitte zwischen den Dörfern Heinrichau und Schloine (letzteres liegt eine Meile von Grünberg). Das Stück wiegt 169,05 Grm. oder nahe $11\frac{1}{2}$ Loth Preussisch und sein spec. Gewicht ist = 3,69 bis 3,73. Es ist vom Hrn. Weimann der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur geschenkt und in deren Sammlungen aufgestellt ¹⁾. Nach einer vorläufigen, von Hrn. Duflos unternommenen Analyse enthält der Meteorolith Kieselerde, Talkerde, Kalkerde, Thonerde und Eisenoxyd, mit sehr geringen Spuren von Zinn und Mangan. (Aus der Breslauer Zeitung, No. 174, 1841.)

- 1) Von dem früheren Funde ist ein Stück in die K. Mineraliensammlung zu Berlin gekommen.

Berichtigung.

Hr. Prof. Glocker in Breslau meldet mir, daß in seiner Notiz über den Grünberger Meteorstein, so wie sie von Hrn. Apotheker Weimann angeführt worden (S. 176 vorigen Hefts), verschiedene Unrichtigkeiten enthalten sind (z. B. die: daß der Stein eine bleigraue Farbe habe, beim Ritzen Metallglanz zeige, am Stahle Funken gebe u. s. w.), und ersucht namentlich Folgendes zu berichtigen:

- S. 176 Z. 5 v. u. ist hinter „undeutlich“ einzuschalten: *doleritisch*
 S. 177 Z. 9 v. o. statt *klein* l. *kein*

(P.)

I. *Beobachtungen über einige Bedingungen der Entstehung von Tönen; von A. Seebeck.*

Die Sirene von Cagniard-Latour, so wie die Zahnräder und die Stabvorrichtung, deren sich Savart zur Erzeugung sehr hoher und sehr tiefer Töne bediente, sind, wie man weiß, von ihren Erfindern zu verschiedenen interessanten Beobachtungen über die Natur der Töne angewendet worden. Diese Apparate geben gewisse Umstände bei der Erzeugung eines Tones auf eine einfache Weise in die Hand des Beobachters, und können daher zur Beantwortung mancher Fragen in der Akustik benutzt werden, über welche die gewöhnlichen Arten der Tonerzeugung nicht geeignet sind Aufschluss zu geben. Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, daß die von jenen Apparaten ausgehenden Wellen nicht ganz von derselben Natur sind, wie die durch stehende Schwingung eines elastischen Körpers erzeugten Wellen zu seyn pflegen, und daß daher die an ihnen erhaltenen Resultate nicht unbedingt auf jede andere Art der Tonerzeugung übertragen werden dürfen, ein Umstand, welcher namentlich bei den meisten der nachfolgenden Beobachtungen nicht außer Acht zu lassen ist.

Der Apparat, dessen ich mich zu diesen Beobachtungen bedient habe, ist eine Sirene, welche zugleich die Stelle eines Zahnrades vertritt. Um aber die Versuche mit wenig Umständen möglichst variiren zu können, habe ich demselben folgende Einrichtung gegeben.

Eine wagerechte Axe wird von einem Gewichte mittelst eines Wellrades und Schnurlaufs in hinreichend schnelle Drehung versetzt; ein Paar Windflügel dienen,

in Verbindung mit der Reibung, diese Bewegung zu reguliren. Die Axe trägt eine starke hölzerne, mit Blei beschwerte runde Scheibe von $7\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser, auf welcher die zum Versuche bestimmten durchlöchernten Scheiben concentrisch befestigt werden. Diese letzteren, zwölf Zoll im Durchmesser haltend, sind von dünner glatter Pappe; die Löcher, fast zwei Linien im Durchmesser haltend, sind in einem Abstände von 4 bis $5\frac{1}{4}$ Zoll vom Mittelpunkt mit einem genauen Kreistransporteur eingetragen und mit dem Locheisen geschlagen; die Anzahl der Löcher ist auf den verschiedenen von mir gebrauchten Scheiben sehr ungleich (von 12 bis 120), doch meistens so gering, daß die Zwischenräume zwischen den Löchern größer sind als ihre Durchmesser. Bei den Versuchen wurde entweder mit einem Glasröhrchen, dessen Mündung etwas enger ist, als die Löcher, ein Luftstrom gegen die in Drehung befindliche Löcherreihe geblasen, wo dann der Ton wie auf der Sirene von Cagniard-Latour entsteht, oder es wurde auch eine aus Kartenblatt geschnittene Spitze so gegen die Scheibe gehalten, daß sie beim Umdrehen in die Löcher einschlagen mußte, wo dann diese Vorrichtung statt eines Savart'schen Zahnrades diente. Die Scheiben machten gewöhnlich 6 bis 12 Umdrehungen in einer Secunde. Dieser Apparat gewährt den Vortheil, daß man mit wenig Aufwand von Zeit und Mitteln die Versuche vielfach variiren und den Löcherscheiben jede beliebige Construction geben kann. Es gewährt in vielen Fällen eine große Hilfe, wenn man auf dieselbe Scheibe concentrisch mehrere Löcherreihen setzt, um ihre Töne unter einander zu vergleichen; das Instrument kann dann als eine Verbindung von mehreren Sirenen angesehen werden.

Die nachstehenden Beobachtungen können in sofern unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gefaßt werden, als sie sämmtlich die Frage berühren: was entsteht, wenn

auf zwei oder mehreren Sirenen im Einklange gleichzeitig der Ton angegeben wird? Man hört in diesem Falle gewöhnlich denselben Ton, wie von jeder einzeln, nur häufig stärker, es kann aber derselbe auch entweder verschwinden, oder zwar bleiben, aber von andern Tönen begleitet seyn, oder endlich ganz durch einen andern Ton ersetzt werden. Die nachfolgenden Beobachtungen liefern unter I, II und III Belege zu diesen drei Fällen.

I. Interferenz beim Anblasen der Sirene.

1) *Interferenz zweier Unisonotöne.* Man richte gegen eine Löcherreihe der Sirene zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her, senkrecht gegen die Scheibe, und zwar so, daß wenn die eine sich vor einem Loche befindet, auch die andere sich einem (etwa dem nächsten) Loche gegenüber befindet. Bläst man mit *einer* dieser Röhren gegen die in Umdrehung befindliche Scheibe, so geben sie, jede einzeln, denselben Ton; bläst man aber mit beiden zugleich, so verschwindet der Ton, und man hört nur, oder fast nur, das Sausen, welches das Durchströmen der Luft verursacht, indem sich die beiderlei Luftstöße, ihrer entgegengesetzten Richtung wegen, zwar nicht an dem Orte ihrer Entstehung, wohl aber bei ihrer Fortpflanzung und im Ohre des Beobachters gegenseitig aufheben. Sind die Röhren recht genau zu diesem Zwecke aufgestellt und die beiderlei Luftströme, aus *einer* Windlade durch Röhren gleicher Weite kommend, von gleicher Stärke, so ist der Erfolg dieses Versuches sehr auffallend. Stellt man dagegen die Röhren so auf, daß ihre Stöße nicht gleichzeitig, sondern alternierend erfolgen, so hört man den ursprünglichen Ton, und zwar verstärkt. Man kann den Versuch auch so anstellen, daß man auf einer Scheibe concentrisch zwei Reihen Löcher von gleicher Zahl anbringt, und dann die eine von der einen, die andere von der andern Seite anbläst; treffen die beiden entgegengesetzten Stöße ge-

nau zusammen, so heben sich die beiden Töne auf; alterniren jene, so verstärken sich diese. Man hat in diesem Falle zwei Sirenen, welche, bei dem vollkommenen Isochronismus ihrer Impulse, die beiden Zustände der Aufhebung und Verstärkung getrennt zu beobachten und dauernd festzuhalten gestatten, welche beim unvollkommenen Einklang zweier Töne mit einander abwechseln müssen, und die bekannten Schwebungen zu erzeugen scheinen.

2) *Aufhebung eines Tons durch seine tiefere Octave.* Wenn man auf eine Scheibe concentrisch zwei Löcherreihen setzt, von denen die eine doppelt so viel Löcher hat, als die andere, so giebt sie die Octave von dem Tone der letzteren, und man hört, wenn beide gleichzeitig angeblasen werden, in der Regel auch beide Töne zugleich. Nur wenn das Anblasen von den beiden entgegengesetzten Seiten her, und zwar so erfolgt, daß jeder Luftstofs des tieferen Tones mit einem des höheren genau zusammentrifft, verschwindet der höhere Ton und man hört den tieferen allein. In diesem Falle heben sich nämlich die sämtlichen Impulse des tieferen gegen die abwechselnden Impulse des höheren auf, und es bleibt nur die andere Hälfte von denen des letzteren übrig, welche nun natürlich die tiefere Octave giebt. Es versteht sich, daß dies nur dann stattfindet, wenn die Impulse in der angegebenen Weise zusammentreffen, und es kommen sogleich wieder beide Töne zum Vorschein, wenn man eine von beiden Röhren gegen einen andern Punkt der dazu gehörenden Löcherreihe richtet. Man kann auf diese Weise leicht, wenn man eine der beiden Röhren abwechselnd in zwei verschiedene Stellungen bringt, den einfachen (tieferen) Ton mit dem Zusammenklingen beider abwechseln lassen, und dadurch das Verschwinden des höheren sehr auffallend machen.

Obgleich diese beiden Versuche nichts enthalten, was nicht vorhergesehen werden konnte, so schien es doch

zur Vervollständigung des Folgenden angemessen ihnen hier eine Stelle zu geben.

II. Erscheinungen bei gestörtem Isochronismus der Impulse.

Ich habe in diesen Annalen, Bd. LI S. 15 gelegentlich die Bemerkung mitgetheilt, dafs eine Reihe schnell auf einander folgender Impulse, welche nicht isochronisch zum Ohre gelangen, sondern so, dafs die Zwischenzeit zwischen je zweien abwechselnd t und t' beträgt, einen Ton geben, als ob die Zwischenzeit $t+t'$ wäre. In der That ist es dieser Ton, den man unter solchen Umständen jederzeit hört. Ich mufs jedoch zur Vervollständigung dieses Satzes hinzufügen, dafs man ausserdem auch noch einen andern, höheren Ton wahrnehmen kann. Wenn nämlich erstens t und t' nicht zu sehr verschieden von einander sind, so hört man zugleich einen Ton von der Schwingungsdauer $\frac{t+t'}{2}$, also die höhere Octave des ersteren. Man beobachtet dies sehr leicht, wenn man der Sirene ein System von Löchern mit abwechselnd gröfseren und kleineren Zwischenräumen giebt, wie das nachstehende

$\dot{a} \ \dot{b} \quad \dot{a}' \ \dot{b}' \quad \dot{a}'' \ \dot{b}'' \quad \dot{a}''' \ \dot{b}'''$

und dann mit einer Röhre bläst oder mit einem Kartenblatte anschlägt, indem durch die Längen ab , $a'b'$ etc. einerseits und ba' , $b'a''$ etc. andererseits die Zeiten t und t' bestimmt werden ¹⁾. Man hört in diesem Falle 1) einen Ton von der Höhe, als ob nur die eine Hälfte der Löcher, z. B. die Löcher a , a' , a'' etc., vorhanden

1) Man erreicht dasselbe auch, wenn man eine Reihe von Löchern gleichen Abstandes gleichzeitig und von *einer* Seite her mit zwei Röhren anbläst, deren Abstand von einander kein Vielfaches von dem halben Abstände der Löcher ist, oder endlich durch gleichzeitiges Anblasen zweier solcher Reihen von gleicher Löcherzahl.

wären, und 2) wenn die Räume ab und ba' nicht sehr ungleich sind, auch den Ton, als ob die Löcher b , b' , b'' etc. auf der Mitte zwischen a , a' , a'' etc. ständen. Je geringer der Unterschied der beiderlei Abstände ab und ba' ist, desto deutlicher wird der letztere und desto schwächer der erstere. Man sieht dies aus folgenden Beobachtungen.

Ich hatte auf eine Scheibe 60 Löcher gesetzt, deren Abstände abwechselnd 5° und 7° betragen ¹⁾ und an dieser denselben Ton wahrgenommen, wie auf einer andern Reihe derselben Scheibe, welche 30 Löcher, sämmtlich in Abständen von je 12° enthielt. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs schien es mir, daß der erstere Ton sich von dem letzteren durch eine schwache Beimischung seiner höheren Octave unterschied, was besonders merklich wurde, wenn man beide Reihen unmittelbar nach einander anblies.

Um dies deutlicher wahrzunehmen setzte ich auf eine Scheibe vier Löcherreihen, nämlich 1) 18 Löcher in Abständen von je 20° ; 2) 36 Löcher in Abständen von je 10° ; 3) 36 Löcher, deren Abstände abwechselnd $9\frac{1}{2}$ und $10\frac{1}{2}$ Grad betragen, und 4) 36 Löcher abwechselnd 9° und 11° von einander entfernt. Es gab also die zweite Reihe die Octave von dem Tone der ersten; die dritte Reihe aber, so wie die vierte, gab diese beiden Töne zugleich, wobei auf der dritten der höhere, auf der vierten der tiefere mehr hervortrat. Bekanntlich klingen leicht zwei genau um eine Octave verschiedene Töne zusammen fast wie *ein* Ton; allein hier wird das gleichzeitige Vorhandenseyn beider Töne auf jeder der zwei letzten Reihen sogleich sehr auffallend durch den Contrast, wenn man sie einerseits mit dem einfachen tieferen Tone der ersten, und andererseits mit dem höheren der zweiten Reihe vergleicht.

1) Die Abstände sind immer vom Mittelpunkte eines Lochs bis zu dem des nächsten gerechnet.

Eben so giebt eine Reihe von Stößen, deren Zwischenzeiten abwechselnd t, t', t'', t, t', t'' etc. sind, sowohl den Ton von der Schwingungsdauer $t+t'+t''$, als auch, wenn die drei Zwischenräume nicht zu ungleich sind, den Ton von der Schwingungsdauer $\frac{t+t'+t''}{3}$.

Eine Scheibe mit 36 Löchern, deren Abstände $9\frac{1}{2}, 10, 10\frac{1}{2}, 9\frac{1}{2}, 10, 10\frac{1}{2}$ etc. Grade betragen, liefs beim Anblasen oder Anschlagen zwei Töne erkennen; der höhere hatte dieselbe Höhe, als ob die Löcherabstände sämmtlich 10° betrügen, der andere schwächere war um eine Duodecime tiefer, also von einer drei Mal gröfseren Schwingungsdauer. Eine andere Reihe, wo die Abstände der Löcher 9, 10, 11, 9, 10, 11 etc. Grad betragen, gab dieselben beiden Töne, aber den tieferen stärker als den höheren.

Läfst man die Abstände zwischen den Löchern in unregelmäßiger Folge wechseln, doch so, dafs sie sich nicht zu sehr von einem Mittelwerthe entfernen, so hört man nur *einen*, mehr oder weniger unvollkommenen Ton, dessen Höhe jenem Mittelwerthe entspricht.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs das Gehörorgan einerseits die Fähigkeit besitzt, ein System von Impulsen, wie die hier beschriebenen (mit Ausnahme des letzten, unregelmäßigen), in zwei oder drei Systeme von isochronen Impulsen zu zerlegen, z. B. das System a, b, a', b', a'', b'' etc. der obigen Figur in die Systeme a, a', a'' etc. und b, b', b'' etc.; dafs es aber andererseits auch durch einen nur einigermassen angenäherten Isochronismus den Eindruck einer bestimmten Tonhöhe empfängt, wie von vollkommenem Isochronismus. Die Gränzen, bis zu welchen man sich vom Isochronismus entfernen kann, sind weiter, als man vielleicht erwarten möchte, indem z. B. bei dem Verhältnifs 9 : 11 und selbst 5 : 7 noch der dem Mittelwerthe entsprechende Ton gehört wurde, da doch bei ganz regelmäfsi-

gen Schwingungen das Verhältniß der Schwingungsdauer 9 : 11 mehr als eine kleine Terz und 5 : 7 fast eine halbe Octave beträgt.

Bei den vorhergehenden Versuchen konnte ich aufer den beiden bezeichneten Tönen keinen weiteren wahrnehmen, und z. B. bei abwechselnder Schwingungsdauer t und t' nur die Töne von der Schwingungsdauer $t+t'$ und $\frac{t+t'}{2}$ erkennen. Da aber nach einem älteren interessan-

ten Versuche von Savart schon zwei aufeinanderfolgende Impulse einen Ton erkennen lassen, dessen Höhe von der Zwischenzeit der beiden Impulse abhängt, so war es auffallend, daß man nicht zugleich die Töne von der Schwingungsdauer t oder t' hörte. In der That wird wenigstens der höhere von beiden bemerkbar, wenn man t und t' ungleicher nimmt, als bei den vorhergehenden

Versuchen, während alsdann natürlich der Ton $\frac{t+t'}{2}$ verschwindet. Recht deutlich hatte ich indess jenen der Schwingungsdauer t entsprechenden Ton nur dann, wenn t' ein Vielfaches von t war. Auf einer Scheibe, wo die Löcherabstände abwechselnd 10° und 20° betragen, hatte ich aufer dem Tone, wie von 30° Abstand ($t+t'$), auch den Ton wie von lauter 10° auseinanderstehenden Löchern. Eben so hatte ich, da ich die Abstände abwechselnd 3° und 9° machte, die den Entfernungen 12° und 3° entsprechenden Töne, und da jene 4° und 16° betragen, die der 20 und 4 zukommenden Töne.

Wenn t' zwar größer als t , aber nicht ein Vielfaches von t war, so schien mir, neben dem Tone $t+t'$, theils ebenfalls der der Schwingungsdauer t entsprechende Ton vorhanden zu seyn, theils auch wohl ein noch höherer, dem gemeinsamen Maasse von t und t' entsprechender Ton schwach mitzuklingen. Doch haben mir die Resultate meiner Beobachtungen hierüber noch einigen Zweifel gelassen.

Wurden die Zwischenzeiten der Impulse abwechselnd t, t, t', t, t, t' etc. gemacht, so wurde jederzeit der Ton von der Schwingungsdauer t gehört, t mochte kleiner oder gröfser seyn, als t' .

III. Dürfen die zu einem Tone gehörenden Impulse abwechselnd von verschiedenen Punkten ausgehen?

Savart hat kurze Zeit, ehe ein zu früher Tod seiner ausgezeichneten Thätigkeit ein Ziel gesetzt hat, einige ältere Beobachtungen bekannt gemacht, aus welchen er folgenden Schlufs zieht: die Höhe eines Tones hängt nicht nur ab von der Anzahl isochroner Impulse, welche in einer gegebenen Zeit zu unserem Gehörorgane gelangen, sondern es dürfen auch die Wellen nicht abwechselnd von zwei oder mehreren verschiedenen Punkten ausgehen. (S. dies. Annal. Bd. LI S. 355.) Ich werde jedoch zeigen, dafs ein Theil der Versuche, welche diesem neuen Lebratze zum Grunde liegen, mit einem entschieden entgegengesetzten Erfolge angestellt werden kann, und der übrige Theil einer andern Auslegung fähig ist.

Savart setzte nämlich 1) zwei Räder mit einer gleichen Anzahl von Zähnen auf eine gemeinsame Axe, und zwar so, dafs die Zähne des einen den Zahnlücken des andern entsprachen, und hielt während ihrer Umdrehung ein Kartenblatt gegen beide; obgleich hier die Zahl der Impulse offenbar verdoppelt wird, so fand er doch den Ton nicht eine Octave höher, sondern von derselben Höhe, wie wenn eines allein tönte; diefs fand selbst dann statt, wenn beide Räder einander bis zur Berührung genähert waren, und Savart glaubt den Grund davon in keinem andern Umstande suchen zu können, als darin, dafs die Impulse abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten ausgehen. Er blies 2) von der Seite her gegen die Zähne des Rades aus zwei Oeffnungen, die um den halben Abstand der Zähne von einander entfernt

waren; auch hier entstand durch diese Verdopplung der Luftstöße nicht die Octave, sondern die Höhe des Tones war dieselbe, wie wenn man das Rad mittelst einer Karte ansprechen liefs, was Savart eben jener Ursache zuschreibt.

Ich mus vermuthen, dafs der Apparat, dessen sich dieser ausgezeichnete Physiker bei diesen Versuchen bediente, nicht geeignet war, für den vorliegenden Zweck die erforderliche Genauigkeit zu geben, da ich an meiner Sirene ein ganz anderes Resultat erhalten habe. Ich habe den Versuch ebenfalls mehrfach abgeändert, immer mit gleichem, jenem Satze Savart's widersprechenden Erfolge.

1) Ich nahm eine Scheibe, auf welcher sich nur zwölf Löcher in Abständen von 30° befinden, und blies dieselbe mit zwei Röhren an, welche 15° von einander entfernt waren ¹⁾; es entstand sogleich die Octave des Tones, welchen jede Röhre einzeln gab, so deutlich, dafs darüber nicht der mindeste Zweifel bleiben konnte. Man hört zwar gewöhnlich auch den tieferen Ton schwach mitklingen, wie diefs nach den unter II. angeführten Versuchen der Fall seyn mus, wenn der Abstand der Röhren von einander nicht genau dem halben Abstände der Löcher gleich ist, oder auch wenn die beiden Luftstöße nicht ganz gleiche Stärke haben; allein derselbe verschwindet um so mehr, je genauer man in diesen Beziehungen den Versuch macht. Das Resultat ist übrigens selbst bei einer mäfsigen Genauigkeit nicht zweifelhaft durch den Contrast, welcher bemerkt wird, wenn man abwechselnd mit einer und mit beiden Röhren bläst. — Da dieser Versuch mit dem zweiten von Savart wesentlich ganz identisch ist, so mag die Verschiedenheit des Erfolgs wohl hauptsächlich daher kommen, dafs

1) Die Röhren waren von einer und derselben Seite her gegen die Scheibe gerichtet, wie diefs im Folgenden immer, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich bemerkt ist, vorausgesetzt werden wird.

es bei dem geringen Abstände der Zähne an Savart's Rädern mehr Schwierigkeit haben muß, den Abstand der beiden Löcher dem halben Abstände der Zähne in hinreichender Genauigkeit gleich zu machen; auch wird die Beobachtung durch den Umstand erschwert, daß die Zähne nicht breiter sind, als ihre Abstände; dennoch würde wahrscheinlich die höhere Octave von Savart nicht ganz unbemerkt geblieben seyn, wenn er den Ton von den zwei Oeffnungen mit dem von *einer* solchen Oeffnung, statt mit dem von einem Kartenblatte verglichen hätte. — Der Erfolg, wie ich ihn hatte, ist nicht nothwendig an jene großen Zwischenräume zwischen den Löchern geknüpft, sondern wird nur hier an leichtesten und vollkommensten erlangt; ich habe selbst auf einer Scheibe von 120 Löchern, deren Zwischenräume ihrem Durchmesser ziemlich gleich sind, beim Anblasen mit zwei dünnen Luftstrahlen durch einiges Probiren die Octave noch hinreichend kenntlich erhalten; nur wird in diesem Falle der Ton aus leicht begreiflichen Gründen schwach.

2) Ganz mit demselben Erfolge habe ich auch die Zahl der Impulse drei Mal größer gemacht, indem ich die zuvor erwähnte Scheibe von zwölf Löchern mit drei Röhren anblies, welche 10° von einander abstanden. Der Ton war richtig die Duodecime von demjenigen, welcher beim Blasen mit *einer* Röhre entstand.

3) Noch leichter ist die Ausführung des Versuchs in folgender Weise. Ich setzte auf eine Scheibe zwei concentrische Löcherreihen in 4 und 5 Zoll Abstand vom Mittelpunkt, jede mit 36 Löchern, so daß die Abstände der Löcher 10° betragen; dieselben stehen alternirend, so daß die zu der einen Reihe gehörenden Halbmesser genau in der Mitte zwischen denen der andern liegen. Bläst man nun gegen beide Reihen mit zwei Röhren, deren Mündungen auf einem und demselben Radius liegen, so alterniren die Luftstöße von der einen Röhre

genau mit denen von der andern, und der Ton ist die Octave dessen, welchen *eine* Röhre allein giebt. Obgleich auch hier die Impulse abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten, nämlich von den beiden Röhrenmündungen ausgehen, so ist doch die Octave so rein, daß zwischen ihr und dem Tone einer einzelnen Reihe von doppelter Löcherzahl kaum der leiseste Unterschied zu bemerken ist, wenn man diese beiden Töne auf einer und derselben Scheibe erzeugt, und zum Vergleiche unmittelbar mit einander abwechseln läßt.

4) In ähnlicher Weise habe ich mit drei concentrischen Löcherreihen und drei dazu gehörenden Röhren die Zahl der Luftstöße drei Mal größer gemacht, und ebenfalls die Duodecime erhalten.

5) An den beiden letzten Scheiben konnte ich auch den Versuch so anstellen, daß er mit dem ersten Savart'schen Versuche im Wesentlichen übereinstimmt, indem ich nämlich die Löcher, statt mit Röhren anzublase, mit spitzen Kartenblättern anschlug. Ich schnitt an einem Kartenblatt zwei Spitzen, welche gegen die beiden Löcherreihen der unter 3. erwähnten Scheibe so gehalten wurden, daß sie alternirend in die Löcher einschlugen; auch hier war der Ton um eine Octave höher, als wenn nur *eine* Spitze gegen die eine Reihe gehalten wurde. Eben so erhielt ich mit drei Spitzen an der unter 4. genannten Scheibe die Duodecime. — Daß Savart bei dem so ähnlichen Versuche mit dem von zwei Zahnrädern getroffenen Kartenblatt keinen gleichen Erfolg hatte, weiß ich mir nicht anders zu erklären, als daß an seinem Apparate der erforderliche Isochronismus der alternirenden Impulse nicht zu erreichen war; denn dieser wird gestört werden, nicht nur, wenn die Zähne des einen Rades nicht genau den Zahnlücken des andern entsprechen, sondern auch wenn das Kartenblatt dem einen Rade weiter ausweicht, als dem andern. Es ist zwar, wie man aus den unter II. beschriebenen Beob-

achtungen sieht, ein vollkommener Isochronismus nicht erforderlich; allein diese zeigen auch, daß je unvollkommener derselbe stattfindet, desto mehr der tiefere Ton, welchen Savart allein hörte, hervortritt.

6) Der Abstand zwischen den Punkten, von welchen die Impulse ausgehen, war bei den vorhergehenden Versuchen $\frac{1}{2}$ bis reichlich 1 Zoll. Es kann aber derselbe beträchtlich größer gemacht werden, selbst wenn sich das Ohr nicht sehr entfernt von der Scheibe befindet. An der unter 3. genannten Scheibe stellte ich die zu den beiden Löcherreihen gehörenden Röhren, statt wie früher auf einem Radius, vielmehr an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten auf, beide, wie immer, von einer Seite her senkrecht gegen die Scheibe gerichtet. Der Abstand der beiden Punkte, von denen die abwechselnden Impulse ausgingen, war jetzt 9 Par. Zoll; dessen ungeachtet war auch hier die Octave sehr deutlich zu hören, nicht nur aus einiger Entfernung, sondern selbst, wenn das Ohr den beiden Röhrenmündungen bis auf kaum 6 Zoll — weniger liefs der Apparat nicht zu — genähert wurde, so daß der Winkel, welchen die abwechselnden Schallstrahlen im Ohre mit einander bildeten, mehr als einen rechten betrug. Nur dürfen in diesem Falle die beiden Abstände des Ohrs von den Röhrenmündungen nicht zu ungleich seyn; denn wenn man dasselbe gerade vor eine der beiden Röhrenmündungen bringt, so vernimmt man die Impulse von dieser so überwiegend stark, daß natürlich der tiefere Ton fast allein gehört werden muß. — Eben so erhielt ich an der unter 4. erwähnten Scheibe die Duodecime, wenn ich die drei Röhren an drei Punkten aufstellte, welche um 100° und 200° von einander entfernt waren.

Es ist durch diese Versuche erwiesen, *daß die zu einem Tone gehörenden Impulse abwechselnd von zwei oder drei (und ohne Frage von mehreren) verschiedenen Punkten ausgehen dürfen, wofern sie nur hinrei-*

chend isochronisch erfolgen; es dürfen sogar die Richtungen, in welchen die abwechselnden Erschütterungen sich zum Ohre fortpflanzen, einen beträchtlichen Winkel mit einander bilden. Diefs gilt wenigstens dann, wenn die Impulse selbst immer in gleicher (paralleler) Richtung erfolgen, wie diefs bei den vorbergehenden Versuchen stets der Fall war. Ich zweifle nicht, daß Savart bei einer etwas abgeänderten Wiederholung seiner Versuche, die entgegengesetzte Behauptung zurückgenommen haben würde.

Es bleibt mir noch übrig, einige andere Erscheinungen zu besprechen, auf welche sich Savart zur Begründung jenes von mir bestrittenen Satzes beruft.

Es gehört dahin erstlich die Beobachtung von Cagniard-Latour an dem sogenannten musikalischen Hammer, welchen man in diesen Annalen, Bd. LI S. 561, beschrieben findet. Ein Stück Glasröhre erzeugt einen Ton, indem es abwechselnd gegen zwei metallene Pfeiler schlägt, zwischen denen es sehr rasch oscillirt. Die Höhe dieses Tones entspricht nicht der Gesamtzahl der Schläge, sondern der Hälfte derselben, was Savart dem Umstande zuschreibt, daß die Schläge abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten, nämlich von den beiden Pfeilern ausgehen. Allein hier tritt offenbar ein anderes Verhältniß ein; denn da die beiden Pfeiler in entgegengesetzter Richtung von der Glasröhre getroffen werden, so müssen auch die dadurch erregten Impulse von entgegengesetzter Richtung seyn, und verhalten sich also wie positive und negative Schwingung, so daß je zwei solche Schläge erst eine ganze Schwingung ausmachen und eine ganze Welle geben. — Es läßt sich diese Wirkung entgegengesetzter Impulse auch an der Sirene nachweisen. Bläst man nämlich eine Löcherreihe, oder zwei concentrische Reihen von gleicher Löcherzahl gleichzeitig mit zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her so an, wie bei den unter I. beschriebenen Versu-

chen, so behält man dieselbe Tonhöhe, wie von *einer* Röhre, und es wird die Octave auch dann nicht gehört, wenn die beiden Röhren so gestellt werden, daß die entgegengesetzten Luftstöße genau isochronisch alterniren.

Vermuthlich hat es eine ähnliche Bewandnifs mit einem andern, von Savart angestellten Versuche. Dieser fügte nämlich an der bekannten Stabvorrichtung zu der horizontalen Spalte eine zweite verticale hinzu, wodurch die Zahl der Schläge verdoppelt wurde, ohne daß jedoch der Ton auf die Octave stieg. Auch hier haben die beiderlei Stöße nicht gleiche Richtung; denn die Luft strömt durch die horizontale Spalte in senkrechter, durch die verticale in wagerechter Richtung. Man hat also in diesem Falle zwei Systeme von Impulsen, bei denen nicht nur der Ort des Ursprungs, sondern auch die Richtung der Schwingungen verschieden ist, und wenn gleich die letztere nicht, wie beim musikalischen Hammer, entgegengesetzt, sondern nur gegen einander senkrecht sind, so liegt doch wahrscheinlich hierin der Grund, warum sie sich nicht zu dem gemeinsamen Eindrucke *eines* höheren Tones vermischen, sondern wie zwei Unisono-Töne wahrgenommen werden. Man weiß durch eine ausführliche Untersuchung von Savart, daß, wenigstens auf geringe Entfernungen, die Schwingungen des den Schall fortpflanzenden Mittels denen des tönenden Körpers parallel sind; man muß also zwischen der Richtung der Fortpflanzung (des Schallstrahls) und der der Schwingung wohl unterscheiden. Daß die zu einem Tone gehörenden Schallstrahlen abwechselnd in zwei beträchtlich verschiedenen Richtungen zum Ohre gelangen dürfen, ist im Vorhergehenden gezeigt worden; mit der Richtung der Schwingungen scheint es nach dem eben erwähnten Versuche nicht ganz derselbe Fall zu seyn. Ich habe dies an meiner Sirene nicht genauer prüfen können, doch habe ich die höhere Octave noch deutlich gehört, als ich die beiden Röhren, mit welchen die alternirenden Luftstöße

auf einer LÖcherreihe erzeugt wurden, von beiden Seiten her so gegen die Scheibe neigte, daß die Richtungen der beiden Luftströme einen Winkel von 60° mit einander bildeten. — Von einer so regelmässigen Abwechslung der Impulse nach zwei gegen einander senkrechten Richtungen, wie bei dem letzten Savart'schen Versuche, würde ich vermuthet haben, daß sie beide Töne, die tiefere und die höhere Octave, zugleich geben würde ¹⁾; da man aber gerade in solchem Falle sehr leicht einen von beiden Tönen überhört, so würde sich darüber am besten entscheiden lassen, wenn man die Einrichtung tröfe, den Ton von *einer* Spalte mit dem von zweien unmittelbar abwechseln zu lassen.

Noch weniger kann der von Savart aufgestellte Satz

- 1) Es soll damit nicht gesagt seyn, daß die Richtung der zu einem Tone gehörenden Schwingungen constant seyn müsse, im Gegenteil kann dieselbe sehr bedeutend variiren, ohne daß sie darum aufhören sich zu einem Tone zu vermischen, wie man aus folgendem Versuche sieht. Ich befestigte eine Zunge, welche nach Art der Mundharmonica angeblasen werden konnte, so an einer Drehbank, daß die Zunge und die dazu gehörende Spalte der Axe parallel waren. Wurde dieselbe während der Umdrehung angeblasen, so erschien der Ton bei allen Umdrehungsgeschwindigkeiten unter dem Geräusche der Drehbank noch erkennbar. Nur muß sich die Zunge nahe in der verlängerten Richtung der Umdrehungsaxe befinden; denn wenn sie zu weit seitwärts, ihr parallel steht, so verschwindet der Ton, wenn sie bei größerer Geschwindigkeit durch die Centrifugalkraft zu sehr aus ihrer Lage, besonders gegen die Spalte gedrückt wird. Der Ton der Zunge war das große *A*, also ungefähr 109 (ganze) Schwingungen in einer Secunde, und der Ton blieb, wenn sie gut centrirt war, noch erkennbar bei der größten, an dem Apparate erreichbaren Geschwindigkeit, welche nicht unter 50 Umdrehungen in der Secunde betragen mochte. Man sieht hieraus, daß von einer Schwingung bis zur nächsten die Richtung dieser Schwingungen sehr bedeutend variiren kann, ohne daß die Bildung des Tones dadurch gestört würde, und daß die Zunge sich in dieser Beziehung anders verhält, als eine Stimmgabel, deren Ton nach einer auffallenden Beobachtung der Hrn. Weber (Wellenlehre, S. 510) nicht gehört wird, sobald dieselbe um ihren Stiel schnell umgedreht wird.

Satz in ein Paar anderen Erscheinungen eine Stütze finden, an welche dieser Physiker am Schlusse seiner Abhandlung erinnert. Was nämlich die Ansicht betrifft, daß die von den entgegengesetzt schwingenden Theilen einer Platte ausgehenden Wellen, sich darum nicht aufheben, weil sie aus verschiedenen Punkten kommen, so ist bereits von dem Herausgeber dieser Annalen, Bd. LI S. 560, daran erinnert worden, daß in diesem Falle die Aufhebung wirklich beobachtet werden kann.

Wenn aber endlich Savart bemerkt, daß zwei im Einklange stehende Töne nie die höhere Octave hervorbringen, da doch bei solchen oft eine Kreuzung der Wellen und eine Verdoppelung der Anzahl der zum Gehörorgan gelangenden Impulse entstehen müsse, so ist dagegen zu erinnern, daß die Möglichkeit dieser Verdoppelung an gewisse Bedingungen der Wellenform geknüpft ist, Bedingungen, welche bei der Sirene, den Zahnrädern und in ähnlichen Fällen sehr vollständig erfüllt sind, aber bei den gewöhnlichen Arten der Tonerzeugung durch elastische Körper, die sich in stehender Schwingung befinden, viel weniger zu erwarten sind.

Es sind hier ein Paar Bemerkungen über den *Einklang* zu machen. Bleiben wir nämlich bei der gewöhnlichen Annahme stehen, daß die Ablenkung eines schwingenden Lufttheilchens von seiner Gleichgewichtslage proportional ist $\sin \theta$, wenn θ die Zeit bezeichnet von dem Augenblicke an gerechnet, wo dasselbe durch die Mitte seiner Bahn geht, und die Dauer einer Schwingung $= 2\pi$ gesetzt wird; alsdann überzeugt man sich leicht, daß das aus zwei oder mehreren Wellenzügen resultirende Wellensystem keine andere Länge oder Schwingungsdauer haben kann, als seine Componenten. Denn bezeichnet a die Amplitude und τ die Zeit des Durchgangs eines Lufttheilchens durch die Mitte seiner Bahn für eine Welle, so wie a' und τ' dieselben Größen für eine zweite Welle von derselben Länge, so ist die Schwingungsphase eines

von beiden Wellen gleichzeitig afficirten Lufttheilchens, zunächst für den Fall, daß die beiden Schwingungsrichtungen in *eine* Linie zusammenfallen:

$$a \sin(\theta - \tau) + a' \sin(\theta - \tau'),$$

welcher Werth $= a'' \sin(\theta - \tau'')$ gesetzt werden kann, wo

$$a'' = \sqrt{a^2 + a'^2 + 2aa' \cos(\tau - \tau')}.$$

und:
$$\text{tang } \tau'' = \frac{a \sin \tau + a' \sin \tau'}{a \cos \tau + a' \cos \tau'}.$$

Man sieht also, daß in diesem Falle aus den beiden Wellen eine Resultante hervorgeht, welche nicht nur dieselbe Wellenlänge oder Schwingungsdauer, sondern auch dieselbe Wellenform hat, wie die beiden Componenten, nur mit veränderter Amplitude und Anfangszeit der Schwingung, daher dann auch dasselbe von dem Einklange mehrerer Töne gilt. Nimmt man aber an, daß die beiden Schwingungsrichtungen — auf die Fortpflanzungsrichtungen kommt es nicht an — nicht in eine Linie zusammenfallen, so gilt dasselbe von den Projectionen der beiden Bewegungen auf eine beliebige, durch das Lufttheilchen gezogene Linie; es bleibt daher in diesem Falle zwar nicht dieselbe Wellenform, indem die resultirende Bewegung des Lufttheilchens im Allgemeinen krummlinig (elliptisch) wird, allein die Schwingungsdauer, d. h. die Zeit zwischen zwei Momenten gleicher Schwingungsphase (oder die zum einmaligen Durchlaufen jener krummen Bahn verwendete Zeit), bleibt dieselbe, wie bei den Componenten ¹⁾. Es kann daher eine doppelte oder mehrfache Anzahl von Impulsen auf das Gehörorgan, und die Entstehung der Octave oder irgend eines andern Tones nicht erwartet werden, in allen den Fällen, wo die Wellen der beiden Töne von der bezeichneten Form sind. Zwar muß man annehmen, daß die Wellen auch bei der Tonerregung durch

1) Es verhält sich damit ganz ähnlich, wie mit der Zusammensetzung zweier linear polarisirten Lichtwellen, von welcher der Herausgeber dieser Annalen, Bd. XXIII S. 271, eine vollständigere Erörterung gegeben hat.

stehende Schwingung mehr oder weniger von dieser Form abweichen, weil die Verschiedenheiten des Klanges nicht wohl eine andere Ursache haben können; indess, wenn auch solche Abweichungen zugegeben werden, so ist doch darum noch nicht erwiesen, daß dieselben geeignet sind, die Verdoppelung der Impulse beim Einklange zu begünstigen. Vielmehr werden bei der Art der Tonerzeugung auf den meisten unserer Instrumente die beiden Hälften der Welle (die positiven und negativen Schwingungsphasen) einander mehr oder weniger symmetrisch seyn, und daher, wenn der Gangunterschied zweier im Einklange befindlichen Töne eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, statt der von Savart erwarteten Verdoppelung der Zahl der Impulse, wohl nur eine gegenseitige Schwächung dieser Töne bemerkt werden können. Daß aber in der That die letztere auch bei zwei nicht auf *einer* Linie gehenden Wellenzügen eintritt, kann durch die bekannte Erscheinung der Stöße oder Schwebungen als hinreichend erwiesen betrachtet werden.

Anders ist dagegen der Fall bei den Tönen der Sirene, der Zahnräder und dergleichen; denn hier hat man eine Reihe von Impulsen, die eine kürzere oder längere Dauer besitzen, und als positive Schwingung angesehen werden können, getrennt in der Regel durch Perioden der Ruhe, welche die Stelle der übrigen Welle, namentlich der negativen Schwingung, vertreten; hier kann daher zwischen zwei solche Impulse ein gleicher Impuls (oder auch mehrere) eingeschaltet werden, ohne daß derselbe durch eine entgegengesetzte Wellenhälfte aufgehoben würde.

Die sämtlichen von mir in dieser Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen, mit Ausnahme der Interferenz zweier Unisonotöne, können daher nur für Töne von dieser oder ähnlicher Beschaffenheit ihre Geltung behalten. Sie zeigen, daß auch die Töne dieser Art, wenn

ihrer zwei oder mehrere von gleicher Höhe zusammenklingen, in der Regel den Eindruck des Einklangs bewahren, daß aber dieser häufig von höheren Tönen begleitet ist, und sogar unter Umständen ganz durch solche ersetzt werden kann.

II. Ueber die Volta'schen Ketten mit zwei einander berührenden Flüssigkeiten; von J. C. Poggendorff.

(Aus dem Aprilstück der Monatsberichte der Academie.)

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung, mit deren Verfolg der Verfasser noch beschäftigt ist, gab zunächst die merkwürdige Anomalie des Eisens, daß es, obwohl positiv gegen Kupfer, dennoch bei Combination mit Zink und verdünnten Säuren im Allgemeinen einen bei weitem stärkeren Strom liefert, als jenes Metall unter gleichen Umständen.

Bereits im vorigen Jahre theilte der Verfasser einige in Betreff dieser sonderbaren Erscheinung gemachte Erfahrungen mit ¹⁾, und seitdem hat er noch mehrere derselben gesammelt, die, wenn sie auch den Gegenstand noch nicht erledigen, doch neues Licht über denselben verbreiten, und daher einer vorläufigen Anzeige nicht unwerth seyn dürften.

So hat er unter anderem gefunden, daß die Ueberlegenheit des Eisens, als negatives Glied der Kette, über das Kupfer sich auch noch geltend macht, wenn man zwei durch thierische Blase oder ein poröses Thongefäß getrennte Flüssigkeiten, z. B. Salzsäure oder eine Lösung von Zinkvitriol, Eisenvitriol, Kochsalz u. s. w. einerseits, und verdünnte Schwefelsäure andererseits anwendet, und

1) S. Annalen, Bd. L S. 255.

in erstere das Zink, in letztere das Eisen oder Kupfer taucht. Immer giebt das *Eisen* einen bedeutend stärkeren Strom als das *Kupfer*, obwohl keinen so starken als das *Platin*.

Die Combination *Zink-Eisen* ist nicht die einzige, welche eine solche Anomalie zeigt. Schon in seiner früheren Mittheilung hat der Verfasser ein Paar analoge Fälle angeführt, und ein noch auffallenderer hat sich ihm seitdem in der Combination *Kadmium-Eisen*, verglichen mit der von *Kupfer-Platin*, dargeboten. Verbindet man beide im entgegengesetzten Sinn zu Einem System, und zwar mit verdünnter Schwefelsäure als Flüssigkeit, so hat die letztere das Uebergewicht. Die elektromotorische Kraft von *Kupfer-Platin* ist demnach größer als die von *Kadmium-Eisen* ¹⁾. Misst man indessen die Stromstärken dieser beiden Combinationen, einzeln genommen, so findet man sie, für dieselbe Säure, beim *Kadmium-Eisen* über 400 Mal so stark als beim *Kupfer-Platin*. Letztere gab nämlich unter den Umständen des Versuchs an der Sinusbussole eine Ablenkung von 6 Minuten, erstere dagegen eine von 45 Grad.

Was die Ursache dieser Anomalie betrifft, so glaubte der Verfasser früher sie alleinig in einer Verschiedenheit des Uebergangswiderstandes suchen zu müssen, und er führte einige rohe galvanische Messungen an, die diese Ansicht zu unterstützen schienen. Er zeigte nämlich, daß der Strom der Zink-Eisen-Kette durch Einschaltung eines fremden Widerstandes bei weitem mehr geschwächt wird als der der Zink-Kupfer-Kette, und schloß daraus, daß der Uebergangswiderstand bei der ersteren Kette kleiner sey als bei letzterer.

1) Diese Combination ist auch in sofern merkwürdig, als sie den einfachsten Fall darbietet, wo das positive Metall weniger angegriffen wird als das negative. Kadmium und Eisen sind beide in verdünnter Schwefelsäure löslich, das Eisen aber ungleich stärker als das Kadmium.

Als eine Folge dieser Ansicht stellte er den Satz auf, dafs bei fortgesetzter Vergrößerung jenes eingeschalteten Widerstandes zuletzt ein Punkt eintreten müsse, wo der Strom der Zink-Kupfer-Kette nicht nur eben so stark, sondern sogar stärker seyn werde als der der Zink-Eisen-Kette.

Seitdem hat er Gelegenheit gehabt, die Richtigkeit dieser Voraussage zu bewähren. Er hat sich 5000 Fufs eines Kupferdrahts verschafft, so dünn als er sich noch überspinnen läßt. Derselbe leistet einen gleichen Widerstand wie ein Kupfdraht von der gewöhnlich zu Galvanometern angewandten Dicke von 0,5 Millimeter und etwa 125000 F. Länge. Schon wenn 2000 F. dieses dünnen Drahts (entsprechend 50000 Fufs vom gewöhnlichen Draht) successiv in beide Ketten eingeschaltet werden, hat der Strom vom *Zink-Kupfer* entschieden das Uebergewicht über den vom *Zink-Eisen*. Es betrug nämlich an der Sinusbussole die Ablenkung;

	Bei 50000 Fufs Draht.	Bei 5 Fufs Draht und einem anderen Multiplikator.
Zink-Kupfer	= 6° 45'	15° 18'
Zink-Eisen	= 4 1	68 10

so dafs also das Verhältniß der Stromstärken seyn würde:

	Bei 50000 Fufs Draht.	Bei 5 Fufs Draht.
Zink-Kupfer	1678	284
Zink-Eisen	1000	1000.

Wahrscheinlich ist dies der erste beobachtete Fall einer so entschiedenen Umkehrung des Verhältnisses der Stromstärken zweier Ketten.

Trotz dieser so auffallenden Bestätigung des aus obiger Ansicht gezogenen Schlusses hat der Verfasser dennoch bei weiterer Untersuchung gefunden, dafs die Ansicht selbst nur zum Theil begründet ist.

Als er nämlich, so weit es bei den veränderlichen

Strömen von Ketten mit *Einer* Flüssigkeit möglich ist, die elektromotorische Kraft und den Widerstand beider Combinationen nach dem bekannten, von Ohm angegebenen, Verfahren mittelst der Sinusbussole zu bestimmen suchte, fand er zwar den *Widerstand* in der *Zink-Eisen-Kette* merklich kleiner als in einer ganz gleichen *Zink-Kupfer-Kette*, wie er es vorausgesetzt hatte; allein die *elektromotorische Kraft* ergab sich ihm zu seiner nicht geringen Verwunderung bei ersterer beständig größer als bei letzterer. So erhielt er bei einer Messung für:

	Zink-Eisen.	Zink-Kupfer.
die elektromotorische Kraft	21,51	11,86 ¹⁾
den Widerstand	14,85	26,27.

Die Werthe dieser Größen waren, je nach der Beschaffenheit der Platten und dem Zustande der Ketten, von einer Messung zur anderen nicht unbedeutend verschieden; allein in der Hauptsache behielten sie immer dieselbe Beziehung zu einander, d. h. Widerstand und elektromotorische Kraft zeigten in beiden Ketten stets ein umgekehrtes Verhältniß. Diese unerwartete Thatsache dürfte wohl nicht anders zu erklären seyn, als durch die Annahme, daß hier die sogenannte Polarisation eine bedeutende Rolle spiele, daß sie beim Zink-Kupfer stärker sey als beim Zink-Eisen und demgemäß die elektromotorische Kraft der ersteren Kette mehr schwäche als die der letzteren.

In dieser Ansicht suchte der Verfasser nun nach Mitteln, sich eine Kenntniß von der ursprünglichen, ungeschwächten elektromotorischen Kraft beider Ketten zu verschaffen, um darnach die durch die Polarisation bewirkte Schwächung beurtheilen zu können.

Der sicherste Weg dazu schien ihm, und scheint ihm noch jetzt der zu seyn: den Strom einer solchen

1) Diese Zahlen beziehen sich auf eine andere Einheit als die weiterhin folgenden; sie können demnach nicht mit ihnen verglichen werden.

Kette gar nicht zur Wirksamkeit kommen zu lassen, ihn nämlich durch einen magneto-elektrischen Strom genau zu compensiren, und dann die elektromotorische Kraft des letzteren zu messen. Die Ausführung dieser Idee setzt indess voraus, daß man einen magneto-elektrischen Strom von constanter und beliebig abzuändernder Stärke habe, und ein solcher Strom, wie man ihn nur durch einen um seine Axe rotirenden Magnetstab hervorzubringen vermag, stand dem Verfasser nicht zu Gebote.

Er versuchte nun verschiedene andere Mittel, zunächst das in der Idee so hübsche Verfahren, wo man zwei Ketten einmal in gleichem und das andere Mal in entgegengesetztem Sinne mit einander verbindet, die Stromstärken in beiden Fällen mißt, und aus ihrer Summe und Differenz die elektromotorischen Kräfte beider Ketten berechnet. Bei den so wandelbaren Strömen der Ketten mit *Einer* Flüssigkeit hat er indess dieß Verfahren ganz untauglich gefunden; es lieferte ihm (wenigstens wenn diese Ströme nicht durch Einschaltung großer Widerstände sehr geschwächt waren) nicht bloß abweichende, sondern ganz widersprechende Resultate. So erhielt er, wenn $Z' - Z$, $Z' - E$, $Z' - K$, respective die elektromotorischen Kräfte von Zink, Eisen, Kupfer in Bezug auf amalgamirtes Zink bezeichnen, für die Verhältnisse dieser Kräfte folgende Werthe:

$$\frac{Z' - Z}{Z' - E} = 0,17; \quad \frac{Z' - Z}{Z' - K} = 0,20; \quad \frac{Z' - K}{Z' - E} = 1,12.$$

Werthe, die offenbar ganz unrichtig sind, da der zweite kleiner als der erste seyn, und bei Division in denselben den dritten liefern müßte, was beides, wie man sieht, nicht der Fall ist.

Hierauf bemühte er sich, die oben angedeutete Compensation auf galvanischem Wege zu Stande zu bringen, so weit es geht, indem er eine gewisse Anzahl einfacher *Zink-Kupfer-Ketten* mit so viel einfachen *Zink-Eisen-Ketten* in entgegengesetzter Richtung verband, das Gleich-

gewicht eintreten mußte. Wenn die elektromotorischen Kräfte zweier Ketten in einem rationalen Verhältniß zu einander stehen, so muß offenbar auf diese Weise ein strenges Gleichgewicht herzustellen seyn, im entgegengesetzten Fall wenigstens ein angenähertes. Der Verfasser fand nun, daß in verdünnter Schwefelsäure

$$9E < 6K \text{ und } 10E > 6K$$

die elektromotorische Kraft vom *Zink-Eisen* also zwischen $\frac{6}{9}$ und $\frac{6}{10}$ von der Zink-Kupfer-Kette liege

Auf diese Weise lassen sich für das gesuchte Verhältniß wenigstens Gränzwerte feststellen, die, wenn man recht sorgfältig verfährt, vom Einfluß der Polarisation vielleicht ziemlich frei sind. Allein das Verfahren ist mühsam, da man nur nach mehrmaligem Heruntappen zum Resultat gelangt, und dieses ist schwerlich genau, da es voraussetzt, daß alle dabei angewandten Ketten beider Art in völlig gleichem Zustand befindlich seyen, was doch selten oder nie der Fall seyn dürfte.

Endlich benutzte der Verfasser noch das von Fechner empfohlene Verfahren der Einschaltung eines sehr großen Widerstandes¹⁾). Wenn man successiv in zwei verschiedenen Ketten einen sehr großen Widerstand einschaltet, so ist klar, daß alle Unterschiede, die bei ihnen aus einer Verschiedenheit des Uebergangswiderstandes entspringen können, aufgehoben werden müssen, und daß man dann in dem beobachteten Verhältnisse der Stromstärken unmittelbar das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte haben wird, sobald keine anderen Ursachen störend einwirken.

Demgemäß schaltete er die 5000 Fufs des dünnen Drahts successiv in die Zink-Eisen- und die Zink-Kupfer-Kette und beobachtete für beide Fälle die Ablenkung der Magnetnadel. Auf diese Weise erhielt er denn auch ein Verhältniß, daß sich dem oben angegebenen ziemlich näherte; allein dennoch hatte er Ursache, der

1) Annalen, Bd. XXXV S. 232.

Richtigkeit desselben nicht ganz zu trauen; denn wenn er 1000 des Drahts successiv aus beiden Ketten fortliefs, so erhielt er, trotz des außerordentlichen Widerstandes, der noch darin blieb, ein merklich anderes Verhältnifs. — Er will indess nicht bestreiten, dafs dies in der Anwendung so bequeme Verfahren, bei noch gröfserer Länge des Drahts, auch zuverlässigere Resultate geben könne.

Nach allen diesen Erfahrungen wandte sich der Verfasser nun zu den Ketten mit zwei Flüssigkeiten, in der Hoffnung, hier eine befriedigende Lösung des Problems zu finden. Er ist dadurch zu einer sehr ausgedehnten Arbeit über Ketten dieser Art veranlafst worden, aus welcher er für jetzt nur einige Resultate hervorheben will.

Das Problem, für eine bestimmte Flüssigkeit, die elektromotorischen Kräfte des Eisens und Kupfers in Bezug auf die des Zinks zu finden, schien ihm, müsse gelöst werden können, wenn man successiv das Zink, das Eisen und das Kupfer als positives Glied einer Kette anwende, deren negatives aus Platin bestehe, welches sich, wie in der Grove'schen Säule, in starker Salpetersäure befinde, während die gegebene Flüssigkeit, z. B. verdünnte Schwefelsäure, das positive Metall aufnehme. Auf diese Weise würde man zunächst die elektromotorischen Kräfte von Zink-Platin, Eisen-Platin und Kupfer-Platin erhalten, vermehrt oder vermindert um das, was vielleicht der Contact der zweierlei Säuren hervorbringt. Die zweite und dritte dieser Kräfte, abgezogen von der ersten, gäbe rein die elektromotorischen Kräfte von Zink-Eisen und Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure, von denen dann nur die letztere Kraft in die erstere dividirt zu werden brauchte, um das gesuchte Verhältnifs zu bekommen.

Dieser Idee gemäß setzte er aus verdünnter Schwefelsäure (1 Th. concentrirter und 12 Th. Wasser) und chemisch reiner Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, die durch ein poröses Thongefäß geschieden waren, Ket-

ten mit den genannten Metallen zusammen und bestimmte die elektromotorischen Kräfte derselben auf die bekannte Weise mit Hülfe der von ihm verbesserten Sinusbussole.

Er erwartete die Kraft von *Zink-Platin* gröfser zu finden, als die vom *Eisen-Platin*, und diese wiederum gröfser, als die vom *Kupfer-Platin*. Zu seinem nicht geringen Erstaunen fand er aber die Kraft von *Kupfer-Platin* etwas gröfser, als die vom *Zink-Platin*, und beide sehr bedeutend gröfser, als die vom *Eisen Platin*. Er erhielt nämlich für diese Kräfte, denen die Stromstärken beiläufig proportional gingen, folgende Zahlen:

Zink-Platin; Eisen-Platin; Kupfer-Platin.

9,9

1,5

10,3.

Der Verfasser kann nicht läugnen, dafs diese Resultate, bei denen er sich keines Beobachtungsfehlers bewußt war, seinen Glauben an die Contacttheorie in den ersten Tagen höchst schwankend machten.

Der Nerv, das Fundament der ganzen Contacttheorie, liegt in der Voraussetzung einer Proportionalität der elektromotorischen Kräfte mit den Spannungs-Unterschieden, wie man sie mittelst des Elektrometers beim blofsen Contact der Metalle beobachtet. Wenn diese Proportionalität nicht besteht oder sich für die Abweichungen von derselben keine genügenden Gründe angeben lassen, dann muß offenbar die Contacttheorie verlassen und für die Ursache der Volta'schen Elektricität eine andere Ursache aufgesucht werden.

Glücklicherweise haben seine ferneren Untersuchungen ihm gelehrt, dafs dies bis jetzt noch nicht nöthig ist, und jene Resultate, durch welche übrigens die chemische Theorie auch nicht im entferntesten unterstützt wird, in einer Erscheinung ihren Grund haben, die eben so unerwartet als merkwürdig ist.

Jene geringen Werthe der elektromotorischen Kräfte vom Zink-Platin und Eisen-Platin ergaben sich, wie er-

wähnt, mit einer Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, also von mäfsiger Stärke, einer Säure, die namentlich frei war von Salzsäure und von Salpetergas. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit *Zink-Platin* und derselben Säure wurde ganz das nämliche Resultat erhalten wie zuvor. Die Stromstärke war beträchtlich geringer als die, welche früher unter anscheinend gleichen Umständen beim *Kupfer-Platin* beobachtet wurde. Die Nadel der Sinusbussole wich $25^{\circ} 20'$ ab, und änderte diesen ihren Stand während fast einer Viertelstunde so wenig, dafs der Verf. schon im Begriff war, eine Messung der elektromotorischen Kraft vorzunehmen, als plötzlich, ohne dafs irgend etwas an der Kette geändert wurde, die Stromstärke in dem Maafse wuchs, dafs der Limbus des Instrumentes bis $84^{\circ} 37'$ gedreht werden mußte, um die Nadel wieder den Drahtwindungen parallel zu machen. Diese plötzliche Steigerung der Stromstärke war von einer Aenderung in dem chemischen Procefs der Kette begleitet. Bis dahin wurden nämlich an der Platinplatte entweder Wasser oder Wasser und Salpetersäure zugleich zersetzt; denn es entwickelte sich, in solcher Fülle, dafs die Flüssigkeit ganz getrübt wurde, ein Gas, das entweder Wasserstoff oder ein Gemenge von diesem und Stickstoffoxydul war. Nach jenem Anwuchs der Stromstärke entwich dagegen höchst wenig Gas, wahrscheinlich weil jetzt blofs Salpetersäure zersetzt wurde, und das abgeschiedene Salpetergas grösstentheils in der Säure gelöst blieb. Eine Messung der elektromotorischen Kraft, nach dieser Aenderung unternommen, gab für dieselbe die Zahl = 24,732, einen Werth fast drittelhalb Mal so grofs als der früher erhaltene.

Diese Erfahrung scheint nun die beobachtete Anomalie zu erklären. Offenbar wird man, bei Anwendung einer Salpetersäure von der angegebenen Beschaffenheit, für die elektromotorische Kraft einer Combination von Platin und einem positiven Metalle, immer *zwei Werthe*

erhalten können, je nachdem die Kette in dem Zustand ist, daß sie entweder Wasser, oder Wasser und Salpetersäure zugleich, oder bloß die letztere zersetzt. Die vorhin gefundenen Werthe für Zink-Platin und Eisen-Platin waren die kleineren, der für Kupfer-Platin dagegen der größere. Letzteres ist keine bloße Vermuthung; denn wirklich hatte der Verf. bei dem Versuch mit Kupfer-Platin, den er nach denen mit jenen beiden Combinationen, und zwar mit der schon zu denselben gebrauchten Salpetersäure anstellte, einen ähnlichen Sprung in der Ablenkung der Nadel von $0^{\circ} 10'$ auf $36^{\circ} 17'$ beobachtet; allein noch unbekannt mit der Erscheinung, und da sie in den ersten Secunden des Versuches eintrat, glaubte er sie dem Kupfer zuschreiben und nicht weiter beachten zu dürfen. Erst später, nachdem er die vorhin beschriebene Erfahrung gemacht, erkannte er aus seinem Tagebuche den wahren Zusammenhang der Sache.

Bekanntlich hat schon Fechner bei Ketten mit *Einer* Flüssigkeit, *mehrfache* Werthe der elektromotorischen Kraft einer und derselben Metall-Combination nachgewiesen, doch nur indirect mit Hilfe der Rechnung¹⁾. Der eben beschriebene Fall dürfte wohl der erste wirklich beobachtete seyn, und um so mehr Beachtung verdienen, als er zeigt, von welcher Aenderung in dem chemischen Proceß der Sprung von dem einen auf den andern Werth begleitet oder bedingt wird. Es ist wohl schwer zu sagen, ob diese Aenderung Ursache oder Wirkung des Sprunges sey, aber so viel ist einleuchtend, daß die Anhänger der chemischen Theorie aus diesem Vorgange keine Stütze ihrer Ansicht entnehmen können; denn der erwähnte Proceß ist in seinen beiden Stufen kein rein chemischer Proceß, sondern ein von dem elektrischen Strom selbst bewirkter Proceß, bei dem noch dazu, da er am Platin vorgeht, kein Metall

1) S. dessen Maafbestimmungen über die galvanische Kette (Leipzig 1832), S. 133 und 256.

gelöst wird, Gewiss ist er sehr geeignet, zu zeigen, welche wichtige Rolle das negative Metall der Kette spielt, denn bei jenem Vorgange wird in der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das positive Metall (Zink, Eisen, Kupfer, welches letztere nicht einmal unmittelbar von der Schwefelsäure angegriffen wird) nichts geändert.

Von dem Augenblicke an, wo übrigens bei jener mäßig-starken Salpetersäure blofs die Säure zersetzt wird, erhält man für die elektromotorischen Kräfte der genannten drei Metall-Combinationen Werthe, die sehr wohl mit der Contacttheorie vereinbar und in ihrem Verhältnisse zu einander fast dieselben sind, wie bei einer Säure von gröfserer Concentration und gröfserem Gehalt an Salpetergas, so dafs zu glauben steht, man komme auf diese Weise der Lösung des aufgestellten Problems ziemlich nahe.

Der Verfasser behält sich vor, die Resultate seiner Messungen nächstens vorzulegen, sobald er seine Arbeit über die Ketten mit zwei Flüssigkeiten, von denen er bereits über funfzig auf ihre elektromotorische Kraft und ihren Widerstand untersucht hat, vollendet haben wird.

III. *Ueber Isomorphismus analoger Verbindungen ohne Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile; von Hermann Kopp.*

Der Isomorphismus analoger Verbindungen wurde bisher meist als genügender Grund angesehen, auch auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zu schließen. In sofern gewöhnlich nur solche Körper, welche in ihrem chemischen Verhalten einander vergleichbar und im Allgemeinen nicht unähnlich sind, Isomorphismus zeigen, schlofs man hiernach und nach dem Vorhergehen-

den aus dem Isomorphismus analoger Verbindungen auf gewisse Aehnlichkeit hinsichtlich des chemischen Verhaltens der entsprechenden Bestandtheile. So sucht die Substitutionstheorie eine Stütze in dem Isomorphismus zu finden. — Es ist aber höchst unsicher, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zurückschließen zu wollen, und diese Unsicherheit erstreckt sich auf die Folgerungen, welche man aus einem solchen Schlusse zieht. Im Vorliegenden erlaube ich mir etwas specieller darauf einzugehen, wie keineswegs immer der Isomorphismus analoger Verbindungen den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile in sich schließt, wie vielmehr ersterer vorhanden seyn kann, ohne dafs letzterer stattzuhaben braucht.

Die Bedingung des Isomorphismus (ich nehme diesen Ausdruck hier in der gewöhnlichen, dem Wortsinn nicht ganz entsprechenden, Bedeutung, wonach man darunter nicht nur vollkommen gleiche, sondern auch annähernd gleiche Krystallform versteht) zweier Körper, gleichviel ob Elemente oder Verbindungen, ist gleiches oder annähernd gleiches Atomvolum.

Der Isomorphismus ist nichts Absolutes; man kann geradezu sagen, zwei Körper sind unter einander isomorpher als zwei andere. Der Maafsstab der Vollkommenheit des Isomorphismus zweier Körper ist die Annäherung ihrer Atomvolumen an die Gleichheit. Zwei vergleichbare Körper können um so eher isomorph seyn, je kleiner die Verschiedenheit zwischen ihren Atomvolumen ist. Die Verschiedenheit zweier Atomvolumen wird aber nicht geradezu durch die Differenz zwischen ihnen gemessen; zwei analoge Körper, deren Atomvolumen 98 und 100 sind, haben in Hinsicht auf das Atomvolumen geringere Verschiedenheit, als zwei, deren Atomvolumen 8 und 10 sind. Bei gleicher absoluter Differenz der Atomvolumen ist die Verschiedenheit zwischen denselben um

so kleiner, je größer die Atomvolumen überhaupt sind, und als Maass der Grösse zweier Atomvolumen überhaupt dient das arithmetische Mittel zwischen beiden. *Verschiedenheit der Atomvolumen* (D) als quantitative Bestimmung nenne ich also die Differenz zweier Atomvolumen, bezogen auf das arithmetische Mittel aus beiden. Wenn das Atomvolumen des einen Körpers $= V$ ist, das des anderen $= V_1$, so ist $D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)}$. Isomorphismus ist um so eher möglich, je kleiner D ; bei vollkommen isomorphen Körpern ist $D = 0$.

Bei welcher Grösse von D kann nun Isomorphismus noch stattfinden, oder wie klein muss D seyn, damit Isomorphismus noch möglich sey? Diese Frage ist noch nicht beantwortet, und ihre Beantwortung erscheint schwierig; die Gränze ist wohl bei den verschiedenen Verbindungen eine verschiedene. Aber die Unsicherheit in Betreff dieses Umstandes hat keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Behauptung, welche vorhin aufgestellt wurde, und die dem Vorliegenden hauptsächlich zu Grunde liegt: dass das Stattfinden von Isomorphismus um so eher möglich ¹⁾ ist, je kleiner D .

Doch wollen wir den Werth für D bei einigen Gruppen isomorpher Körper kennen lernen; ich will an einigen Beispielen zeigen, wie groß gewöhnlich die Verschiedenheit der Atomvolumen ungefähr ist, und welche Gränze für D uns die Erfahrung zu geben scheint, wo noch Isomorphismus statt hat.

Die Zahlen, welche ich hier als die Atomvolumen der

- 1) Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolumen ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolumen, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolumen zwischen Arragonit und Eisenspath ist kleiner als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht.

der Verbindungen und der darin enthaltenen Bestandtheile gebe, sind, wo nichts anderes bemerkt ist, die durch Beobachtungen genügend gerechtfertigten Resultate von Untersuchungen ¹⁾, welche ich kürzlich abgesondert publicirt habe, und auf welche ich hier verweise.

Bei vollkommen isomorphen Substanzen ist die Verschiedenheit der Atomvolumen $= 0$. Es scheint dies bei den isomorphen Verbindungen von Silberoxyd stattzuhaben; auch bei denen von Arsen und Antimon ist D sehr nahe $= 0$. Bei andern Substanzen, deren Isomorphismus nicht so vollkommen ist, ist D um so größer, je mehr die Winkel- und Axenverhältnisse der beiden Körper unter einander abweichen.

Für Chromoxyd (A. V. $= 186$) und Eisenoxyd (A. V. $= 184$) ist $D = 0,0108$.

Für Zinnoxid (A. V. $= 133$) und Titansäure (A. V. $= 121$) ist $D = 0,095$.

Für Eisenoxyd (A. V. $= 184$) und Ilmenit (A. V. $= 197$) ist $D = 0,068$.

Für Spinell (A. V. $= 259$ Breithaupt) und Magnetisenstein (A. V. $= 278$ Mohs) ist $D = 0,071$.

Für Apatit (A. V. $= 2133$ Mohs) und Grünbleierz (A. V. $= 2406$ Kersten) ist $D = 0,120$.

Für schwefelsaures Kali (A. V. $= 420$) und chromsaures Kali (A. V. $= 462$) ist $D = 0,095$.

Für wolframsaures Bleioxyd (A. V. $= 358$) und wolframsaure Kalkerde (A. V. $= 304$) ist $D = 0,163$.

Für Kupferglanz (A. V. $= 166$) und Silberkupferglanz (A. V. $= 203$) ist $D = 0,200$.

Die größten Werthe von D , wobei Isomorphismus statthat, finden sich bei folgenden Körpern:

Zinkspath (A. V. $= 177$) ist isomorph mit Kalkspath (A. V. $= 232$). Die Verschiedenheit der Atomvolumen ist hier $D = 0,269$. (Die Atomvolumen, welche

1) *Ueber das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen.*
Frankfurt 1841.

hier für beide Substanzen angenommen wurden, sind die von mir dafür, Bd. LII S. 266 dieser Annalen berechnet.)

Arragonit (A. V. = 211) ist isomorph mit Witherit (A. V. = 294), hierfür ist $D=0,328$.

Diese letzten beiden Werthe von D scheinen mir die Gränzen ungefähr zu geben, wo noch Isomorphismus der Erfahrung nach statthat, und zwar scheint bei dieser Gröfse von D Isomorphismus nur in sehr wenigen Fällen eintreten zu können.

Oft nun ist die Abweichung der Atomvolumen für zwei Körper so groß, daß für sie Isomorphismus schlechterdings nicht anzunehmen ist, und doch sind ihre analogen Verbindungen isomorph. — Wenn man aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile schließt, so geht dieser Schluß auf die Bestandtheile *im isolirten Zustande*. Es ist aber oft der Fall, daß ein Bestandtheil in eine Verbindung mit einem andern Atomvolumen eingeht, als ihm im isolirten Zustand angehört. Schon so ergibt sich die Unsicherheit, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile im isolirten Zustand schließen zu wollen, aber ein solcher Schluß ist selbst dann unsicher, wenn beide entsprechenden Bestandtheile in ihren Verbindungen mit demjenigen Atomvolumen enthalten sind, welches sie im isolirten Zustande haben.

In analogen Verbindungen unterscheiden wir den *gemeinsamen* (gleichnamigen) Bestandtheil von den *correspondirenden* (ungleichnamigen) Bestandtheilen. — Da wir nun in zwei analogen Verbindungen dreierlei Bestandtheile haben (einen gemeinsamen und zwei correspondirende), so ergeben sich von vorn herein *drei* Möglichkeiten, wie, ungeachtet der für Isomorphismus zu großen Abweichung der Atomvolumen der correspondirenden Bestandtheile im isolirten Zustande, doch die Ab-

weichung der Atomvolumen ihrer analogen Verbindungen für Isomorphismus hinlänglich klein seyn kann.

I. Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten; aber der eine correspondirende Bestandtheil hat in seiner Verbindung ein anderes Atomvolumen im isolirten Zustand.

II. Jeder der correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolumen wie im isolirten Zustand; aber der gemeinsame Bestandtheil hat in jeder der beiden analogen Verbindungen ein besonderes Atomvolumen.

III. Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten, und jeder der beiden correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolumen wie im isolirten Zustand; aber der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Verbindungen das überwiegende.

Diese Fälle kommen alle drei in der Wirklichkeit vor, so weit wir bis jetzt über die Zusammensetzung der Verbindungen nach Atomvolumen urtheilen können, und ich will noch in einigen Beispielen dieses Vorkommen nachweisen.

I. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu große Verschiedenheit der Atomvolumen, als daß Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie bilden als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen, in welchen der gemeinsame Bestandtheil mit demselben Atomvolumen enthalten ist; die Verschiedenheit der Atomvolumen wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, daß der eine correspondirende Bestandtheil mit einem geänderten Atomvolumen in seine Verbindung eingeht.*

Silbersalze sind mit Natriumsalzen isomorph. Aber Silber ist gewiß nicht mit Natrium isomorph; das Atom-

volum des Silbers ist $=130$, das des Natriums, nach Gay-Lussac und Thénard, $=299$; die Verschiedenheit der Atomvolumen, also $D=0,79$, offenbar viel zu groß, als dass an Isomorphismus gedacht werden könnte.

Ich habe in dem oben citirten Schriftchen gezeigt, dass das Silber, wie alle schweren Metalle, in seinen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten ist, welches ihm auch im isolirten Zustande angehört, und habe eben da auseinandergesetzt, dass die leichten Metalle in ihren Verbindungen ein anderes Atomvolumen haben, als im isolirten Zustand; das Atomvolumen des Natriums in seinen Salzen bestimmt sich zu 130 , so dass dieses Metall darin dasselbe Atomvolumen hat, wie das Silber in den seinigen. Die analogen isomorphen Salze von Silber und Natrium haben also gleiches Atomvolumen, ohne dass man daraus auf die Gleichheit der correspondirenden Metalle im isolirten Zustand schliessen dürfte.

II. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu große Verschiedenheit der Atomvolumen, als dass Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie gehen als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen ein, und zwar jeder mit demselben Atomvolumen wie im isolirten Zustande; die Verschiedenheit der Atomvolumen wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, dass der gemeinsame Bestandtheil in beiden Verbindungen nicht mit demselben Atomvolumen enthalten ist.*

Zinnoxid ist mit Titansäure isomorph. Das Atomvolumen des Zinns ist $=101$, das des Titans $=57$; D ist also für diese Metalle $=0,557$, so groß, dass Isomorphismus derselben in keiner Weise angenommen werden kann.

Doch sind die Oxyde isomorph. Der Sauerstoff geht aber in verschiedene Oxyde mit dem Atomvolumen $O=16$, in viele mit dem Atomvolumen $O=32$; mit dem ersteren ist er im Zinnoxid, mit dem letzteren in

der Titansäure enthalten. Man hat so die Zusammensetzung dieser Verbindungen:

Zinnoxid.	Titansäure.
1 A. V. (Sn=101) = 101	1 A. V. (Ti=58) = 57
2 A. V. (O = 16) = 32	2 A. V. (O = 32) = 64
<hr/> 1 A. V. SnO ² = 133	<hr/> 1 A. V. TiO ² = 121

und die Verschiedenheit der Atomvolumen für die Oxyde wird so nur $D=0,095$, klein genug, daß Isomorphismus möglich ist.

Dieselbe Betrachtung bietet der Isomorphismus zwischen Chromoxyd und Eisenoxyd. Da das Atomvolumen des Chroms = 69, das des Eisens = 44, die Verschiedenheit der Atomvolumen bei beiden Metallen = 0,44 ist, so können die Metalle selbst nicht isomorph seyn. Aber im Chromoxyd ist wieder der Sauerstoff mit dem Atomvolumen O=16, im Eisenoxyd mit dem O=32 enthalten; die Zusammensetzung ist:

Chromoxyd.	Eisenoxyd.
2 A. V. (Cr=69) = 138	2 A. V. (Fe=44) = 88
3 A. V. (O = 16) = 48	3 A. V. (O = 32) = 96
<hr/> 1 A. V. Cr ² O ³ = 186	<hr/> 1 A. V. Fe ² O ³ = 184

und die Verschiedenheit der Atomvolumen für die Oxyde wird beinahe verschwindend; D ist = 0,0108.

Dies ist die zweite Möglichkeit, wie nicht isomorphe correspondirende Bestandtheile doch isomorphe analoge Verbindungen bilden können. Hinsichtlich der Zulässigkeit der verschiedenen Annahmen für das Atomvolumen des Sauerstoffs, so wie hinsichtlich der Bedeutsamkeit, welche eine Verschiedenheit der Zusammensetzung, wie die eben erwähnte, in theoretischer Beziehung hat, verweise ich auf das oben citirte Schriftchen.

III. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu große Verschiedenheit der Atomvolumen, als daß*

Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie bilden als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen, und zwar behalten beide darin dasselbe Atomvolum, welches ihnen im isolirten Zustande angehört, und der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten; die Verschiedenheit der Atomvolumen wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, dafs der gemeinsame Bestandtheil in überwiegender Menge vorherrscht.

Auf diese Weise scheinen besonders oft isomorphe Verbindungen, welche nicht isomorphe correspondirende Bestandtheile enthalten, zu entstehen.

Ob Titan und Eisen isomorph seyen, steht dahin; das Atomvolum des ersteren ist 57, das des letzteren = 44; die Verschiedenheit der Atomvolumen ist = 0,257, gröfser, als dies gewöhnlich bei isomorphen Körpern der Fall ist. Aber Eisenoxyd und Ilmenit sind sicher isomorph. Aus 1 Atom Titan wird Ilmenit und aus 1 Atom Eisen Eisenoxyd, indem zu 1 Atom jedes Metalls 1 Atom Eisen und 3 Atome Sauerstoff treten, ersteres mit seinem Atomvolum 44, letzterer mit dem Atomvolum O=32. Durch dies Hinzutreten einer beträchtlichen Menge gemeinsamen Bestandtheils mit demselben Atomvolum wird die Verschiedenheit der Atomvolumen der entstehenden Verbindungen sehr klein. Es ist:

Ilmenit.	Eisenoxyd.
1 A. V. (Ti=57) = 57	1 A. V. (Fe=44) = 44
1 A. V. (Fe=44) = 44	1 A. V. (Fe=44) = 44
3 A. V. (O=32) = 96	3 A. V. (O=32) = 96
1 A. V. (Fe+Ti) O ³ = 197	1 A. V. Fe ² O ³ = 184

Die Verschiedenheit der Atomvolumen dieser Oxyde beträgt nun nur noch 0,068, sie ist sehr klein, namentlich im Vergleich mit der zwischen Titan und Eisen im isolirten Zustand.

Der Isomorphismus von metallischem Zink (A. V.

=58) mit metallischem Nickel (A. V. =44) ist gleichfalls zu bezweifeln; D ist dafür =0,274. Das krystallisirte schwefelsaure Zink ist aber nahe vollkommen isomorph mit dem krystallisirten schwefelsauren Nickel. Zu jedem Metall tritt nämlich SO^4 mit dem Atomvolum 236 und 7 Atome Wasser mit dem Atomvolum H^2O =84. So wird;

krystall. schwefels. Zink.

krystall. schwefels. Zink.

1 A. V. (Zn= 58) = 58	1 A. V. (Ni=44) = 44
1 A. V. (SO^4 =236) =236	1 A. V. (SO^4 =236) =236
7 A. V. (H^2O =84) =588	7 A. V. (H^2O = 84) =588
<u>1 A. V. (ZnSO^4+7H^2O)=882</u>	<u>1 A. V. (NiSO^4+7H^2O)=868</u>

und die Verschiedenheit der Atomvolumme dieser Verbindungen wird so durch die große Menge des in beiden enthaltenen gemeinsamen Bestandtheils bis zu 0,016 verringert.

Je größer nun die Atomvolumverschiedenheit zweier Körper ist, um so mehr gemeinsame Bestandtheile müssen zu jedem derselben treten, damit die so entstehenden analogen Verbindungen dadurch isomorph seyn können. Kadmium (A. V. =81) ist mit einem Metall, wie Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt (A. V. =44) gewiß nicht isomorph, da die Atomvolumverschiedenheit 0,592 beträgt. Analoge Kadmium- und Kupferverbindungen können indess isomorph seyn, aber nur wenn eine große Menge gemeinsamen Bestandtheils in jeder vorhanden ist. Wenn z. B. zu jedem dieser Metalle das Radical SO_4 , außerdem schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd, und noch sechs Atome Wasser treten, so entstehen Verbindungen, in welchen der gemeinsame Bestandtheil so überwiegend vorherrscht, daß die Verschiedenheit der Atomvolumme der correspondirenden Bestandtheile dagegen verschwindet.

Ich habe hier die Bedingungen darzulegen versucht, unter welchen analoge Verbindungen isomorph seyn können, ohne dafs daraus Isomorphismus der correspondirenden Bestandtheile im isolirten Zustand folgt. Diese Bedingungen habe ich einzeln und abgesondert durchgegangen; es ist aber auch möglich, dafs manchmal zwei derselben zugleich wirksam sind.

Da man bisher auf das Eintreten dieser Bedingungen keine Rücksicht nahm, vielmehr aus dem Isomorphismus analoger Verbindungen mit Sicherheit auf den Isomorphismus der correspondirenden Bestandtheile schließen zu können glaubte, so ist es natürlich, dafs Folgerungen hieraus hervorgingen, welche nun als unsicher oder unstatthaft zu berichtigen sind. Ich zähle hierzu die Eintheilung der Elemente in *isomorphe Gruppen*, wie sie darauf hin oft versucht wurde, dafs analoge Verbindungen der in Eine Gruppe gehörigen Körper isomorph sind. Man stellte Chlor und Mangan in eine, Kadmium und Kupfer in eine andere Gruppe zusammen, und nannte sie isomorph, wegen des Isomorphismus einiger ihrer analogen Verbindungen. Eine solche Eintheilung ist falsch; weder sind die so in dieselbe Gruppe gestellten Körper alle unter sich isomorph, noch sind es alle ihre analogen Verbindungen. Kupferoxyd (A. V. = 76) kann nicht mit Kadmiumoxyd (A. V. = 113) isomorph seyn, da die Verschiedenheit der Atomvolumen dafür 0,392 beträgt.

Ich mußte auf die Unsicherheit solcher Folgerungen hier um so mehr eingehen, als die Ansichten, welche ihnen zu Grunde liegen, sehr verbreitet zu seyn scheinen. Nennt man allgemein diejenigen Körper isomorph, welche im Stande sind, analoge isomorphe Verbindungen zu bilden, so existiren kaum zwei Körper, deren Isomorphismus sich nicht auf diese Art indirect nachweisen ließe. Wir werden weiter unten sehen zu welchen Resultaten solche Beweise auf Umwegen führen können.

Das Bestreben, bei gleicher Krystallform analoge Zusammensetzung zu finden, hat in der letzten Zeit Veranlassung gegeben, Aenderungen in dem Atomgewicht mehrerer Elemente vorzunehmen, indem man den Isomorphismus als einen überall zuverlässigen Leitfaden ansah. Es ist von Wichtigkeit zu untersuchen, welche Sicherheit eigentlich die Betrachtungen gewähren, auf welchen diese Vorschläge zur Aenderung einiger Atomgewichte beruhen.

Aus verschiedenen bekannten Gründen glaubte man sich veranlaßt, das Atomgewicht des Silbers, wie es Berzelius angenommen hat, zu halbiren. Man dehnte zuletzt diese Aenderung auch auf das Natrium aus, und setzte das Atomgewicht des Natriums zu $\frac{1}{2}\text{Na}$ (unter Na, Ca, K u. s. w. verstehe ich die von Berzelius angenommenen Atomgewichte); theils stützte man sich dabei auf den Isomorphismus der analogen Silber- und Natriumverbindungen, theils darauf, daß Natronsalpeter mit Kalkspath gleiche Krystallform theilt, und daß vollkommen analoge Zusammensetzung für beide Körper nur dadurch möglich ist, wenn man das Atomgewicht des Natriums halbird, und Natronsalpeter nicht mehr als NaN^2O^6 betrachtet, sondern als $(\frac{1}{2}\text{Na})^2\text{N}^2\text{O}^6$ oder $(\frac{1}{2}\text{Na})\text{NO}^3$, analog CaCO^3 . Aber ganz analoge Betrachtungen führten bekanntlich andere Gelehrte dahin, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln. Die gleiche Krystallform von schwefelsaurem Natron und übermangansaurem Baryt veranlaßte das schwefelsaure Natron nicht als NaSO^2 , sondern als $(2\text{Na})\text{S}^2\text{O}^8$, analog BaMn^2O^8 , zu betrachten.

Eine Betrachtungsweise muß da, wo sie zu sich widersprechenden Resultaten führt, aufhören als Leitfaden zu gelten. Zur Halbierung wie zur Verdopplung des Atomgewichts des Natriums liegen scheinbar Gründe vor. Aenderungen im Atomgewicht der Elemente, welche sich auf derartige Beweise stützen und wie sie jetzt von einigen

ausgeführt werden, sind also sehr gewagt; sie müssen zu einer großen Verwirrung in der Chemie führen, ohne Nutzen zu bringen.

Die gleiche Krystallform des Natronsalpeters mit dem Kalkspath, des Kalisalpeters mit dem Witherit, des schwefelsauren Natrons mit dem übermangansauren Baryt scheint jedoch zu der Annahme zu berechtigen, daß es Fälle giebt, wo zwei Atome eines Körpers mit Einem Atom eines andern in isomorphen Verbindungen zu correspondiren im Stande sind. Dies zugegeben, werden Verbindungen, welche an und für sich nicht analog zusammengesetzt sind, doch isomorph seyn können, indem zwei Atome der einen Verbindung mit Einem Atom der andern analoge Zusammensetzung haben.

Die erstere Annahme erscheint begründet. Der Isomorphismus der analogen Kalium- und Ammonium-Verbindungen zeigt, daß die sich correspondirenden Bestandtheile nicht immer absolut gleiche Anzahl der Atome in sich zu schliessen brauchen.

Es wäre also nicht allgemein Natronsalpeter mit Kalkspath, Kalisalpeter mit Witherit u. s. f. isomorph, sondern 1 Atom Natronsalpeter mit 2 Atomen Kalkspath; 1 Atom Kalisalpeter mit 2 Atomen Witherit; 2 Atome schwefelsaures Natron mit 1 Atom übermangansaurem Baryt. Der Isomorphismus dieser Verbindungen in dieser Art wird auch vollkommen dadurch bestätigt, daß ihre Atomvolumen sehr genähert gleich sind. Diejenigen dieser Verbindungen, deren Atomvolumen bekannt ist, geben folgende Zusammenstellung:

		Atomvolum.
salpeters. Natron	NaN^2O^6	488
kohlens. Baryt $2(\text{CaCO}^3)$	$=\text{Ca}^2\text{C}^2\text{O}^6$	464
salpeters. Kali	KN^2O^6	592
kohlens. Baryt $2(\text{BaCO}^3)$	$=\text{Ba}^2\text{C}^2\text{O}^6$	588

Die eben besprochenen Körper geben übrigens ein-
der deutlichsten Beispiele von der Unsicherheit der Vor-
aussetzung, daß Isomorphismus von Verbindungen noth-
wendig den Isomorphismus der entsprechenden Bestand-
theile bedingt. Wäre dem also, so folgte aus dem Iso-
morphismus des salpetersauren Natrons mit dem Kalk-
spath der Isomorphismus von $\frac{1}{2}$ Na mit Ca; aus dem Iso-
morphismus mehrerer analoger Kalk- und Barytverbin-
dungen der Isomorphismus von Ca mit Ba; aus dem Iso-
morphismus des übermangausauren Baryts mit schwefel-
saurem Natron endlich der Isomorphismus von Ba mit
2Na, und es wäre so der Isomorphismus von $\frac{1}{2}$ Na mit
2Na bewiesen, eine Absurdität, welche ihren Grund in
der erwähnten Voraussetzung hat, und die Unsicherheit
derselben auf's Klarste darthut.

IV. Ueber die theoretische Erklärung einer schein- bar neuen Polarität des Lichts;

von G. B. Airy.

(*Philosoph. Transact. f. 1840, pt. II p. I.*)

In den Berichten von der siebenten und achten Ver-
sammlung britischer Naturforscher hat Sir David Brew-
ster einen kurzen Abriss von Versuchen gegeben, die ihn
veranlafsten eine, nur in der Folge der Farben sich äu-
ßernde Polarität der homogenen Lichtstrahlen anzuneh-
men ¹⁾. Ich weiß, daß Sir David die Absicht ausgespro-

1) Da diese Beobachtungen Brewster's bisher noch nicht in den An-
nalen mitgetheilt wurden, so mögen sie hier eine Stelle finden. P.

Ueber eine neue Eigenschaft des Lichts.

(*Report of the seventh Meeting of the British Association etc.*
(1837) *Notices etc. p. 12.*)

Dr. Brewster bemerkte, daß seine Aufmerksamkeit kürzlich auf
eine sehr sonderbare und neue Eigenschaft des Lichts hingelenkt wor-

chen hat, einen ausführlicheren Aufsatz über diese Versuche zu veröffentlichen; allein, da die Hauptthatsachen nun schon seit beinahe zwei Jahren dem Publicum be-

den sey. Bei Untersuchung des nach Fraunhofer's Art im Brennpunkt eines achromatischen Fernrohrs gebildeten Sonnenspectrums stellte er eine dünne Glasplatte solchergestalt vor sein Auge, daß die Hälfte der Pupille bedeckt wurde, und demgemäß die Hälfte des in das Auge dringenden Lichtbündels aufgefangen und verzögert werden mußte. Zu seinem Erstaunen fand er, daß wenn der Rand der verzögernden Glasplatte dem *rothen* Ende des Spectrums zugekehrt war, intensive schwarze Linien erschienen, in so regelmäßigen Zwischenräumen, daß sie die genaueste mikrometrische Anordnung von Drähten vorstellten. Als er der Platte eine halbe Umdrehung gab (doch immer in senkrechter Ebene gegen die Augenaxe), so daß der Rand, neben welchem die Strahlen in das Auge traten, dem *violetten* Ende zugekehrt war, verschwanden diese dunklen Linien gänzlich. In den intermediären Lagen jenes Randes erschienen sie mehr oder weniger deutlich, je nachdem der Rand mehr dem rothen oder dem violetten Ende des Spectrums zugewandt war. Diese Linien wurden mit einer Glasplatte von $\frac{1}{30}$ Zoll Dicke erhalten; je dünner indeß die Platte war, desto schwärzer und deutlicher waren die Linien. Sie bildeten sich in jedem Theil des Spectrums, waren aber am besten zu sehen, wenn Strahlen aufgefangen wurden, die zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und *D* lagen. Eine Untersuchung dieser Linien liefert das beste Mittel zur Bestimmung des Dispersionsvermögens einer Substanz; denn ihr gegenseitiger Abstand nimmt zu oder ab, genau wie die gesammte Länge des Spectrums vergrößert oder verringert wird; und die Anzahl von ihnen in demselben Theile zweier Spectra von verschiedener Länge ist immer die nämliche.

Ueber eine neue Art von Polarität des homogenen Lichts.
(*Report of the eighth Meeting of the British Association etc.*
(1838) *Notices* p. 13.)

Auf der letzten Versammlung gab Sir D. Brewster Nachricht von einer *neuen Eigenschaft des Lichts*, welche sich durchaus nicht erklären ließ. Seit der Zeit hat er Gelegenheit gehabt, die Versuche zu wiederholen und vermannigfaltigen, und da er dabei die nämliche Eigenschaft in einer Reihe analoger, obwohl anderer Erscheinungen, ebenfalls gefunden, so nimmt er keinen Anstand, diese Eigenschaft des Lichts als Anzeige einer neuen Art von Polarität in den einfachen, gleichviel ob *polarisirten* oder *unpolarisirten* Elementen

kannt sind, die Beschreibung derselben Jeden hinreichend in den Stand setzt, die Versuche zu wiederholen, mehre Personen sie auch bereits wiederholt haben, so

des Lichts zu betrachten. Bei dem ursprünglichen Versuche interferirten von demselben Theil eines wohl gebildeten Spectrums ausgehende Bündel eines vollkommen homogenen Lichts, nachdem das eine durch eine dünne Glasplatte verzögert worden war. Die Fransen waren außerordentlich schwarz, zeigten aber keine Farbenerscheinungen. Er war nun begierig zu sehen, was sich ereignen würde, wenn er das verzögerte Lichtbündel durch die Ränder mehrer, in Dicke sehr wenig verschiedener Platten gehen liefs, so dafs verschiedene Theile desselben eine Verzögerung in verschiedenem Grade erleiden mußten, denn der frühere Versuch berechtigte ihn, eine Reihe übergreifender Streifen und Linien von verschiedener Gröfse zu erwarten.

Bei Anstellung eines solchen Versuchs stiefs er aber auf große Schwierigkeiten, und jeder Versuch, eine derartige Reihe dünner Ränder zu combiniren, schlug fehl. Er nahm daher seine Zuflucht zu blättrigen Krystallen, und in einer zufälligen Spaltung von *Gyps* erhielt er die gewünschte Combination von Rändern. Als er durch diese Platte ein vollkommenes Spectrum auf die in der früheren Mittheilung beschriebene Weise betrachtete, sah er zu seinem Erstaunen eine glänzende Reihe von *Streifen* und *Linien* das ganze Spectrum durchkreuzen, welche, bei der leisesten Neigung der Platte, ihren Ort verrückten und ihren Charakter veränderten. Am meisten überraschte ihn aber die Wahrnehmung, dafs das Spectrum dieselben Erscheinungen zeigte, wie wenn absorbirende Mittel darauf eingewirkt hätten; wir haben hier also *dunkle Linien* und die Effecte localer Absorptionen, die durch Interferenz eines unverzögerten Bündels mit andern, denselben Weg gehenden und in verschiedenem Grade verzögerten Bündeln hervorgebracht werden. Den Zusammenhang dieses unerwarteten Resultats mit einigen der dunkelsten Fragen in der physischen Optik, wird Dr. B. bei einer anderen Gelegenheit erklären. Für jetzt will er die Aufmerksamkeit der Versammlung nur auf einen andern Theil des Versuchs hinlenken.

Wir haben gesehen, dafs die Interferenzeffecte sich bei einer gewissen Lage der verzögernden Platten deutlich entfalten. Die Lage, bei welcher die Effecte am deutlichsten sind, ist die, bei welcher die Ränder der Platten dem *rothen* Ende des Spectrums zugewandt und dessen festen Linien parallel sind. Drehen wir die Platte in ihrer eigenen Ebene, so werden die Streifen, Linien und Absorptionsercheinungen in dem Maafse undeutlicher, als der Winkel zwischen den Rändern der Platten und den Linien des Spectrums zunimmt.

wird eine experimentelle und theoretische Auseinandersetzung des Gegenstandes nicht unpassend erscheinen.

Da die von mir beobachteten Thatsachen von denen Sir David Brewster's abweichen, in einem Grade, welcher, in Bezug auf das Experiment, zwar unbedeutend ist und leicht übersehen werden kann, in Bezug auf die Theorie aber wichtig ist, so halte ich für nöthig, die folgende geschichtliche Notiz voranzuschicken. Die erste Wiederholung des Versuchs durch mich geschah im October 1839, als einer meiner Freunde mich um meine Meinung über die theoretische Erklärung derselben befragt hatte. Unmittelbar darauf theilte ich diesem Freunde die Resultate meiner Versuche mit, und forderte ihn auf sich selbst von denselben zu überzeugen; das that er denn auch, so weit der ihm zu Gebote stehende Appa-

Wenn dieser Winkel 90° ist, verschwinden die Streifen gänzlich, und während der nächsten 90 Grade der Drehung bleiben sie unsichtbar. Bei dem Azimuth 270° fangen sie aber an wieder zu erscheinen, und bei 360° , wenn die Ränder zu ihrer ursprünglichen Lage zurückgekehrt sind, erreichen sie das Maximum der Deutlichkeit. Hier haben wir also gewisse Phänomene der Interferenz und auch der Absorption am deutlichsten entfaltet, wenn die wenigst brechbare Seite des verzögerten Strahls dem *brechbarsten* Ende des Spectrums oder der brechbarsten Seite des unverzögerten Strahls zugewandt ist, dagegen verschwinden sie gänzlich, wenn die *brechbarste* Seite des verzögerten Strahls gegen die *wenigst* brechbare Seite des unverzögerten Strahls gekehrt ist; und zwischen diesen zwei entgegengesetzten Lagen haben wir Erscheinungen von einem intermediären Charakter.

Hieraus schließt Dr. B., daß die homogenen Lichtstrahlen, wenn sie durch prismatische Refraction oder durch Diffraction mittelst gefurchter Flächen oder Gitter getrennt sind, an ihren verschiedenen Seiten verschiedene Eigenschaften, d. h. *Polarität*, besitzen. Wenn Licht durch Absorption möglichst homogen gemacht, oder, wenn es von gewissen farbigen Flammen im homogensten Zustand ausgesandt worden ist, zeigt es keine Spur von der erwähnten Polarität. Der Grund hievon ist, daß dann die mehr oder weniger brechbaren Seiten der Strahlen in jeglicher Richtung liegen; sobald aber diese Seiten durch Refraction oder Diffraction in eine und dieselbe Neigung gebracht werden, entfaltet das Licht dieselben Eigenschaften, wie wenn es einen Theil von einem Spectrum ausgemacht hätte.

rat es erlaubte. Diese Resultate ließen mich den allgemeinen Gang der theoretischen Erklärung erkennen, und ich übergab daher die zu ihrer detaillirten Verfolgung nöthigen numerischen Rechnungen sogleich einem Calculator. Unaufhörliche Amtsgeschäfte hinderten mich indess die berechneten Zahlen eher als im Mai 1840 anzusehen, als ein anderer Freund meine Aufmerksamkeit auf den Gegenstand zurückrief. Ich erwähne dieser Umstände bloß, um deutlich zu zeigen, daß meine Beobachtungen lange vor der Erklärung angestellt wurden, und daß daher, bei der Wahrnehmung von Thatsachen, die nicht ganz mit den Angaben Sir David Brewster's übereinstimmen, mein Urtheil nicht von der Theorie bestochen seyn konnte. In der That würde ich niemals unternommen haben, in einem Gegenstande der Beobachtung dem Vater der neueren experimentellen Optik zu widersprechen, wenn nicht die Gründe dazu, meines Erachtens, nicht bloß wohl begründet, sondern auch unvernichtet und unabhängig wären.

Die Thatsachen nun, welche ich beobachtet habe, sind folgende:

1) Wenn ein prismatisches Spectrum, *aufserhalb des Focus (der Weite des deutlichen Sehens)*, betrachtet wird, so bilden sich Streifen, wenn man mit einem Glimmerblatt von der geeigneten (innerhalb weiter Grenzen, unbestimmten) Dicke, diejenige Hälfte der Pupille des Auges bedeckt, welche mit dem violetten Ende des Spectrums auf derselben Seite liegt.

2) Dagegen bilden sich keine Streifen, bei jeglicher Dicke des Glimmers, wenn dieser auf Seite des rothen Endes des Spectrums angebracht ist.

3) Ist das Auge zu fern, um das Spectrum deutlich zu sehen, und man schiebt dann von dem violetten Ende des Spectrums her das Glimmerblatt vor das Auge, so erblickt man Streifen, die in derselben Richtung über das Spectrum fortrücken.

4) Ist das Auge zu nahe, um das Spectrum deutlich zu sehen, und man schiebt nun ein Glimmerblatt vom violetten Ende des Spectrums vor das Auge, so erblickt man Streifen, die in entgegengesetzter Richtung über das Spectrum fortrücken.

5) Ist das Auge zu entfernt, und wird demgemäfs das Spectrum so undeutlich gesehen, dafs die rothen Theile sich fast mit den blauen vermischen, und man bedeckt nun mit dem Glimmer diejenige Pupillenhälfte, welche dem violetten Ende des Spectrums entspricht, so erblickt man wohl begränzte, aber schmale Streifen.

6) Wenn Auge und Glimmer sich der Lage des deutlichen Sehens des Spectrums nähern, so werden die Streifen etwas breiter, und nahe bei der Lage des deutlichen Sehens verschwinden sie zuweilen. Bei fernerer Annäherung zum Spectrum erscheinen die Streifen wieder und werden schmaler, doch sind sie, scheint mir, nicht so deutlich, wie wenn das Auge zu entfernt für das deutliche Sehen ist. Ich weifs jedoch nicht, ob dies von der practischen Schwierigkeit dieses Theils des Versuchs abhängt.

7) Dafs man Streifen sieht, wenn der Glimmer am violetten Ende ist, und nicht sieht, wenn er sich am rothen Ende befindet, geschieht nie, wenn das Spectrum rein ist.

8) Häufig werden Streifen gesehen, wenn das Spectrum rein ist; allein dann sind sie gleich gut zu sehen, der Glimmer mag von dem violetten oder von dem rothen Ende her vorgeschoben werden.

Die in No. 8 erwähnten Streifen sind längst von Hrn. Talbot beobachtet und erklärt¹⁾, von diesen werde ich also nicht weiter reden.

Die Umrisse der Erklärung dieser Streifen, wenn das Spectrum aufserhalb der Weite des deutlichen Sehens liegt, ist folgende:

1) Durch Verzögerung des Lichts, welches auf ein Stück der Pupille fällt, entstehen Streifen in dem undeut-

1) S. Annalen, Bd. XXXII S. 234.

lichen Bilde, welches von irgend einer Art homogenen Lichtes erzeugt wird.

2) Diese Streifen liegen nicht symmetrisch in Bezug auf den Mittelpunkt des undeutlichen Bildes; und die Ausdehnung der Asymmetrie hängt von der Verzögerung ab.

3) Wenn also Licht von mehren leuchtenden Punkten von solchem Charakter ausgeht, daß der Werth der Verzögerung sich von einem zum andern allmähig ändert, so werden die Streifen, gemessen vom Mittelpunkt des undeutlichen Bildes eines jeden Lichtpunkts, sich allmähig ändern von dem einen zum andern.

4) Wenn diese Lichtpunkte spectrisch getrennt sind in Einer Richtung, so werden die Mittelpunkte der undeutlichen Bilder in einer entsprechenden Weise getrennt seyn, und die von allen diesen Lichtpunkten erzeugten Streifen können in dem verworrenen Spectrum, das aus dem Aggregat sämtlicher undeutlicher Bilder entsteht, zur Coincidenz, und folglich zur Erzeugung starker Streifen gebracht werden.

5) Wenn aber die Lichtpunkte in entgegengesetzter Richtung spectrisch getrennt sind, werden die Streifen noch weiter als zuvor aus der Coincidenz gerückt, und in dem aus dem Aggregat gebildeten verworrenen Spectrum wird alle Spur von ihnen verloren gehen.

6) Mag nun die Netzhaut, für das deutliche Sehen der Lichtpunkte, der Pupille zu nahe oder zu fern liegen, so muß doch die spectrische Trennung eine solche seyn, daß die Punkte, von denen das verzögerbarste Licht ausgeht, auf der Seite liegen, auf welcher sich die verzögernde Platte befindet.

Der übrige Theil dieses Aufsatzes enthält die mathematische Entwicklung dieser Erklärung.

Die von einem leuchtenden Punkt ausgehende Lichtwelle habe, nach dem Durchgang durch die Linse des

Auges, die Form einer Kugelfläche, die zum Centro der Kugel convergire (*converging to the centre of the sphere*). Es sey der Radius der Kugelfläche $=c$ und der Abstand der Netzhaut von der Linse $=c+a$ (was der Voraussetzung entspricht, daß der Lichtpunkt zu entfernt für das deutliche Sehen ist); nun soll untersucht werden: die Licht-Intensität eines Punktes der Netzhaut, dessen Abstand von dem Punkt, der durch eine Linie, gezogen von der Lichtquelle durch den Mittelpunkt der Kugel, bestimmt wird, gleich b ist. Sey x gemessen von dem Mittelpunkt der Kugelfläche längs dieser Linie, und y gemessen parallel mit b , so daß also x und y dazu dienen, einen Punkt auf der Wellenfläche zu bestimmen. Dann ist $x^2 + y^2 = c^2$. Es ist nicht nöthig eine andere Coordinate der Wellenfläche einzuführen, da dieß nur die Folge haben würde, einen constanten Factor in das Resultat zu bringen.

Der Abstand des Punktes x, y von dem Punkte auf der Netzhaut ist:

$$\sqrt{(x+a)^2 + (y-b)^2} = \sqrt{c^2 + 2ax - 2by + a^2 + b^2}$$

Setzt man für x seinen Werth $c - \frac{y^2}{2c}$ (bis zur zweiten Potenz von y gehend), so wird dieser Ausdruck:

$$\sqrt{\left\{ (c+a)^2 + b^2 - by - \frac{a}{c}y^2 \right\}},$$

und entwickelt man ihn bis zur zweiten Potenz von y , dabei e^2 für $(c+a)^2 + b^2$ setzend, so wird er:

$$e - \frac{b}{e}y - \left(\frac{b^2}{2e^3} + \frac{a}{2ce} \right) y^2.$$

Bei kleinen Werthen von b , mit welchen wir es zu thun haben werden, wird b^2 viel geringer seyn als $\frac{ae^2}{c}$. Vernachlässigen wir daher den ersten Coëfficienten von y^2 , und setzen ρ für den Abstand des Punktes x, y von dem Punkt der Netzhaut, so ist:

$$\begin{aligned} \rho &= e - \frac{b}{e}y - \frac{a}{2ce}y^2 \\ &= e + \frac{cb^2}{2ea} - \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 \\ &= f - \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2, \end{aligned}$$

worin:

$$f = e + \frac{cb^2}{2ea}.$$

Nehmen wir nun an (wie bei Diffractionen überhaupt), daß jeder Theil der großen Welle, nachdem sie die Linse verlassen, gleichzeitig der Ursprung einer kleinen Welle werde, die, wenigstens innerhalb einer großen Winkelweite, in allen Richtungen divergire, so kann man die Verschiebung des Aethers, die an dem Punkt der Netzhaut durch das kleine Stück δy der großen Welle erzeugt wird, ausdrücken durch:

$$\delta y \times \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - \rho)$$

$$\text{oder: } \delta y \times \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \nu t - f + \frac{a}{2ce} \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right\}$$

oder:

$$\begin{aligned} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \cdot \delta y \cos \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{2ce} \cdot \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2 \\ + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \cdot \delta y \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{2ce} \cdot \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2, \end{aligned}$$

und folglich wird an dem Punkte der Netzhaut die von der ganzen Welle bewirkte Verschiebung des Aethers seyn:

$$\begin{aligned} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda ce} \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2 \\ + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \int_y \sin \frac{\pi a}{\lambda ce} \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2. \end{aligned}$$

Die Grenzen von y in dem Integral müssen die Gränzwerte seyn, welche die Ausdehnung der großen Welle, wo sie unter den angenommenen Umständen

die Linse verläßt, bedingen, d. h. in so weit daselbst keine neue Ursache zur Verzögerung der Welle da ist.

Wenn aber durch Dazwischensetzung einer brechenden Substanz mit parallelen Gränzflächen ein Stück der Welle um die Phase R (ausgedrückt als Winkel) verzögert wird, so wird der zu integrirende Ausdruck:

$$\int_y \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}\left\{\nu t - f + \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2\right\} - R\right)$$

oder:

$$\begin{aligned} & \sin\frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \int_y \cos\left\{\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 - R\right\} \\ & + \cos\frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \int_y \sin\left\{\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 - R\right\} \end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned} & \sin\frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \left\{ \cos R \cdot \int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 \right. \\ & \quad \left. + \sin R \cdot \int_y \sin\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 \right\} \\ & + \cos\frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \left\{ \cos R \cdot \int_y \sin\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 \right. \\ & \quad \left. - \sin R \cdot \int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 \right\} \end{aligned}$$

wo die Gränzen von y in dem Integrale die Werthe seyn müssen, welche die Ausdehnung des von der Einschaltung der brechenden Substanz afficirten Theils der großen Welle bedingen.

Gesetzt nun, man bedecke mit einem Blatt von Glimmer oder einer andern brechenden Substanz einen Theil der Pupille an derjenigen Seite, an welcher y als positiv betrachtet wird. Gesetzt ferner, es gehen dessen Gränzen, gemessen in derselben Weise, von $y = +g$ bis $y = \infty$, und die Gränzen der Pupille seyen $y = -h$ und $y = +h$, dann muß das Integral, welches unabhängig ist von R , genommen werden von $y = -h$ bis $y = +g$, und dasjenige, welches von R abhängt, muß von $y = +g$ bis $y = +h$ genommen werden, und die Integrale müs-

sen addirt werden, um die ganze Verschiebung des Aethers an dem Punkt der Netzhaut zu erhalten.

Unsere Ausdrücke hängen also gänzlich ab von den beiden Integralen:

$$\int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda c e} \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2 \quad \text{und} \quad \int_y \sin \frac{\pi a}{\lambda c e} \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2.$$

Zur Berechnung dieser verweisen wir auf Fresnel's unschätzbare Tafel von $\int_s \cos \frac{1}{2} \pi s^2$ und $\int_s \sin \frac{1}{2} \pi s^2$ ¹⁾. Wenn:

$$s = \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e}} \left(y + \frac{cb}{a} \right),$$

so ist, wie leicht zu ersehen:

$$\int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda c e} \left(y + \frac{cb}{a} \right)^2 = \sqrt{\frac{\lambda c e}{2a}} \int_s \cos \frac{\pi}{2} s^2$$

und die Gränzwerte von s werden gefunden aus denen von y durch die Gleichung:

$$s = \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e}} \left(y + \frac{cb}{a} \right).$$

Läßt man den constanten Factor $\sqrt{\frac{\lambda c e}{2a}}$ fort (wo- bei nur zu bemerken, dafs, da er unendlich wird, wenn $a=0$, und unmöglich, wenn a negativ ist, alsdann andere Untersuchungen gemacht werden müssen) und setzt $C(s)$ für $\int_s \cos \frac{1}{2} \pi s^2$ und $S(s)$ für $\int_s \sin \frac{1}{2} \pi s^2$, bemerkt ferner, dafs, da Fresnel's Integrale verschwinden, wenn $s=0$, und da, für negative und positive Werthe von s , die Differential-Coëfficienten dieselben Werthe mit demselben Zeichen haben, die Integrale gleiche Werthe, aber entgegengesetzte Zeichen für negative und positive Werthe von s haben müssen, oder $C(-s) = -C(s)$ und $S(-s) = -S(s)$ seyn muß; so finden wir, dafs das Integral in dem vorliegenden Fall folgendermassen ausgedrückt werden kann:

1) *Mémoire sur la Diffraction.* (S. Ann. Bd. XXX S. 176.)

$$\begin{aligned}
& \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \{ C(J') + C(G) \} \\
& + \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \{ S(J') + S(G) \} \\
& + \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \cos R \{ C(H) - C(G) \} \\
& + \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \sin R \{ S(H) - S(G) \} \\
& + \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \cos R \{ S(H) - S(G) \} \\
& - \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \sin R \{ C(H) - C(G) \}
\end{aligned}$$

worin Kürze halber:

$$\begin{aligned}
J' &= \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} h - \frac{cb}{a}}; \quad H = \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} h + \frac{cb}{a}} \\
G &= \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} g + \frac{cb}{a}}
\end{aligned}$$

In dieser allgemeinen Gestalt ist der Ausdruck etwas weitschichtig. Nimmt man aber an, a sey nicht außerordentlich klein, so daß $\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} h}$ gleich mehrern Einheiten ist; und bemerkt man, daß die Werthe von $C(s)$ und $S(s)$ sich rasch der Gränze $\frac{1}{2}$ nähern, so sieht man, daß (für alle Werthe von g , die nicht sehr nahe gleich h sind) kein merklicher Fehler begangen wird, wenn man setzt $\frac{1}{2}$ für:

$$S(H), S(J'), C(H), C(J').$$

Macht man diese Substitution, so kann unser Integral unter die Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}
& \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \left[\frac{1}{2} + C(G) + \cos R \left\{ \frac{1}{2} - C(G) \right\} \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. + \sin R \left\{ \frac{1}{2} - S(G) \right\} \right] \\
& + \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \left[\frac{1}{2} + S(G) + \cos R \left\{ \frac{1}{2} - S(G) \right\} \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. - \sin R \left\{ \frac{1}{2} - C(G) \right\} \right]
\end{aligned}$$

Da die Intensität des Lichts, wie gewöhnlich in der Undulationstheorie, durch die Summe der Quadrate der Coëfficienten von $\sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f)$ und $\cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f)$ gemessen wird, so findet man für die Intensität des Lichts an dem Punkt der Netzhaut den folgenden Ausdruck:

$$1 + 2 \{ C(G) \}^2 + 2 \{ S(G) \}^2 \\ + \cos R [1 - 2 \{ C(G) \}^2 - 2 \{ S(G) \}^2] \\ + \sin R [2 C(G) - 2 S(G)].$$

Ehe wir in eine detaillirte Betrachtung des numerischen Werthes dieses Ausdrucks eingehen, wollen wir eine ähnliche Untersuchung für den Fall machen, daß der Lichtpunkt zu nahe sey für das deutliche Sehen.

Der Abstand der Netzhaut von der Linse sey $c - a'$. Der Abstand ρ eines Punkts der Welle, dessen Ordinate y ist, von dem Punkt der Netzhaut, dessen Ordinate b , ist:

$$\rho = \sqrt{(x - a')^2 + (y - b)^2} \\ = \sqrt{c^2 - 2a'x - 2by + a'^2 + b^2} \\ = \sqrt{(c - a')^2 + b^2 - 2by + \frac{a'}{c}y^2}$$

Setzt man $e^2 = (c - a')^2 + b^2$ und entwickelt wie zuvor, so wird:

$$\rho = e - \frac{b}{e}y + \frac{a'}{2ce}y^2 \\ = f + \frac{a'}{2ce} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2,$$

worin:

$$f = e - \frac{cb^2}{2ea'}.$$

Das Integral, welches die Verschiebung des Aethers an dem Punkt der Netzhaut ausdrückt, ist nun

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \int_y \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \\ - \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \int_y \sin \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2,$$

genommen von $y = -h$ bis $y = +g$. Und:

$$\begin{aligned} & \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \left\{ \cos R \int_y \cos \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right. \\ & \quad \left. - \sin R \int_y \sin \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right\} \\ & - \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \left\{ \cos R \int_y \sin \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right. \\ & \quad \left. + \sin R \int_y \cos \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left(y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right\}, \end{aligned}$$

genommen von $y = +g$ zu $y = +h$.

Verfährt man genau wie zuvor, läßt den constanten Coëfficienten $\sqrt{\frac{\lambda c e}{2a'}}$ fort, nimmt h als groß in dem Integral an, und bestimmt die Licht-Intensität an dem Punkt der Netzhaut wie zuvor, so bekommt man den Ausdruck:

$$\begin{aligned} & 1 + 2 \{ C(K) \}^2 + 2 \{ S(K) \}^2 \\ & \quad + \cos R [1 - 2 \{ C(K) \}^2 - 2 \{ S(K) \}^2] \\ & \quad + \sin R [2 S(K) - 2 C(K)] \end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned} & 1 + 2 \{ C(L) \}^2 + 2 \{ S(L) \}^2 \\ & \quad + \cos R [1 - 2 \{ C(L) \}^2 - 2 \{ S(L) \}^2] \\ & \quad + \sin R [2 C(L) - 2 S(L)], \end{aligned}$$

worin:

$$K = \sqrt{\frac{2a'}{\lambda c e} \cdot g - \frac{cb}{a'}}; \quad L = \sqrt{\frac{2a'}{\lambda c e} \cdot \frac{cb}{a'} - g}.$$

In folgenden sehr wichtigen Umständen ist dieser Ausdruck genau demjenigen ähnlich, der im Fall, daß der Lichtpunkt für das deutliche Sehen zu fern war, gefunden wurde. Erstlich ist die allgemeine Formel dieselbe; zweitens hat, in beiden Ausdrücken, das Argument der Functionen C und S die Größe b mit dem positiven Zeichen, und daher wächst das Argument, in beiden Ausdrücken, so wie b wächst. Auch ist die Bemerkung nicht unwichtig, daß, in beiden Ausdrücken, in

die Argumente der Functionen die Größe g mit verschiedenen Zeichen eintritt.

Unsere Ausdrücke hängen nun gänzlich ab von den drei Functionen:

$$1 + 2(C(s))^2 + 2(S(s))^2$$

$$1 - 2(C(s))^2 - 2(S(s))^2$$

$$2C(s) - 2S(s),$$

welche wir $A(s)$, $D(s)$ und $E(s)$ nennen wollen. Mit Annahme der Fresnel'schen Werthe von $C(s)$ und $S(s)$ habe ich die folgenden Werthe von $A(s)$, $D(s)$ und $E(s)$ berechnet²⁾:

s .	$A(s)$.	$D(s)$.	$E(s)$.
0,0	+1,000	+1,000	0,000
0,1	+1,020	+0,989	+0,199
0,2	+1,080	+0,920	+0,391
0,3	+1,180	+0,820	+0,571
0,4	+1,318	+0,682	+0,728
0,5	+1,493	+0,507	+0,856
0,6	+1,700	+0,300	+0,942
0,7	+1,929	+0,071	+0,976
0,8	+2,169	-0,169	+0,949
0,9	+2,401	-0,401	+0,852
1,0	+2,601	-0,601	+0,685
1,1	+2,743	-0,743	+0,457
1,2	+2,802	-0,802	+0,186
1,3	+2,758	-0,758	-0,093
1,4	+2,609	-0,609	-0,339
1,5	+2,371	-0,371	-0,502
1,6	+2,084	-0,084	-0,545
1,7	+1,814	+0,186	-0,449
1,8	+1,630	+0,370	-0,233
1,9	+1,591	+0,409	+0,043
2,0	+1,713	+0,287	+0,291
2,1	+1,957	+0,043	+0,416

1) Die Zahlenwerthe von $A(s)$, $D(s)$ und $E(s)$ sind für negative Werthe von s dieselben wie für positive Werthe von s . Die Zeichen von $A(s)$ und $D(s)$ sind gleich für positive und negative Werthe von s ; allein die Zeichen von $E(s)$ sind verschieden.

$s.$	$A(s).$	$D(s).$	$E(s).$
2,2	+2,225	-0,225	+0,363
2,3	+2,398	-0,398	+0,149
2,4	+2,385	-0,385	-0,128
2,5	+2,186	-0,186	-0,322
2,6	+1,908	+0,092	-0,321
2,7	+1,719	+0,281	-0,120
2,8	+1,744	+0,256	+0,153
2,9	+1,969	+0,031	+0,306
3,0	+2,227	-0,227	+0,220
3,1	+2,308	-0,308	-0,039
3,2	+2,139	-0,139	-0,253
3,3	+1,869	+0,131	-0,226
3,4	+1,754	+0,246	+0,019
3,5	+1,912	+0,088	+0,236
3,6	+2,176	-0,176	+0,193
3,7	+2,249	-0,249	-0,064
3,8	+2,042	-0,042	-0,234
3,9	+1,809	+0,192	-0,105
4,0	+1,850	+0,150	+0,157
4,1	+2,111	-0,111	+0,197
4,2	+2,221	-0,221	-0,042
4,3	+2,018	-0,018	-0,208
4,4	+1,812	+0,189	-0,047
4,5	+1,930	+0,070	+0,184
4,6	+2,176	-0,176	+0,103
4,7	+2,126	-0,126	-0,150
4,8	+1,870	+0,130	-0,125
4,9	+1,879	+0,122	+0,131
5,0	+2,133	-0,133	+0,130
5,1	+2,132	-0,132	-0,124
5,2	+1,879	+0,121	-0,115
5,3	+1,903	+0,097	+0,135
5,4	+2,149	-0,149	+0,087
5,5	+2,070	-0,070	-0,150
∞	+2,000	0,000	0,000

Die erste Bemerkung, die sich bei Anschauung dieser Tafel darbietet, ist: dafs, bei wachsenden Werthen von s , die Zahlen $D(s)$ und $E(s)$ zu- und abnehmen,

dann das Zeichen wechseln, wachsen und abnehmen, daß das Maximum der einen immer nahe zusammenfällt mit dem Verschwindungspunkt der andern; und daß die Maximum-Werthe fast gleich sind in beiden (mit Rücksicht auf die allgemeine Abnahme der Zahlen bei Zunahme von s), so daß diese Zahlen durch den Cosinus und Sinus eines und desselben Bogens, dessen Radius sich langsam verändert, vorgestellt werden können. Um dies zu erweisen setze man $D(s) = G(s) \cdot \cos \varphi(s)$; $E(s) = G(s) \cdot \sin \varphi(s)$, und bestimme die Werthe von $G(s)$ s und $\varphi(s)$ für jeden Werth von der Tafel. Dies geschieht leicht durch die Formeln:

$$G(s) = \sqrt{(D(s))^2 + (E(s))^2}; \quad \text{tang } \varphi(s) = \frac{E(s)}{D(s)}$$

Auf diese Weise ist die folgende Tafel gebildet, in welcher zur deutlicheren Wahrnehmung des Fortschreitens der Werthe von $\varphi(s)$ die Unterschiede derselben angegeben sind ¹⁾:

s .	$G(s)$.	$\varphi(s)$.	Unterschied.
0,0	1,000	0° 0'	
0,1	1,000	11 28	11° 28'
0,2	1,000	23 5	11 37
0,3	0,999	34 52	11 47
0,4	0,997	46 52	12 0
0,5	0,993	59 21	12 29
0,6	0,988	72 15	12 54
0,7	0,979	85 51	13 36
0,8	0,963	100 8	14 17
0,9	0,943	115 15	15 7
1,0	0,909	131 15	16 0
1,1	0,869	148 26	17 11
1,2	0,822	166 53	18 27
1,3	0,762	187 2	20 9
1,4	0,696	209 7	22 5
1,5	0,622	233 31	24 24

Die Zahlenwerthe von $G(s)$ und $\varphi(s)$ sind gleich für positive und für negative Werthe s ; das Zeichen von $G(s)$ ist immer positiv; allein $\varphi(s)$ hat gleiches Zeichen mit s .

s .	$G(s)$.	$\varphi(s)$.	Unterschied.
1,6	0,552	261° 12'	27° 41'
1,7	0,490	292 31	31 19
1,8	0,441	327 45	35 14
1,9	0,413	360° + 6 3	38 18
2,0	0,424	45 15	39 12
2,1	0,419	84 4	38 49
2,1	0,428	121 47	37 43
2,3	0,424	159 30	37 43
2,4	0,404	198 23	38 53
2,5	0,372	239 57	41 34
2,6	0,335	285 59	46 2
2,7	0,309	*336 53	50 54
2,8	0,300	720° + 30 52	53 59
2,9	0,307	84 14	53 22
3,0	0,316	135 43	51 29
3,1	0,311	187 10	51 27
3,2	0,288	241 11	54 1
3,3	0,263	300 7	58 56
3,4	0,249	1080° + 4 22	64 15
3,5	0,252	69 30	65 8
3,6	0,261	132 30	63 0
3,7	0,256	194 31	62 1
3,8	0,235	259 52	65 21
3,9	0,218	331 16	71 24
4,0	0,217	1440° + 46 16	75 0
4,1	0,226	119 15	72 59
4,2	0,225	190 39	71 24
4,3	0,209	265 8	74 29
4,4	0,195	345 59	80 51
4,5	0,198	1800° + 69 14	83 15
4,6	0,204	149 37	80 23
4,7	0,195	230 0	80 23
4,8	0,180	316 15	86 15
4,9	0,180	2160° + 47 13	90 58
5,0	0,186	135 38	88 25
5,1	0,180	223 17	87 39
5,2	0,169	316 32	93 15
5,3	0,169	2520° + 54 25	97 53
5,4	0,173	149 33	95 8
5,5	0,166	244 55	95 22
∞	0,000		

Die Gleichförmigkeit im Fortschreiten der Werthe sowohl von $G(s)$ als von $\varphi(s)$ ist sehr merkwürdig, und macht es wahrscheinlich, dafs, obwohl die Functionen $D(s)$ und $E(s)$ auf so verschiedenem Wege aus $C(s)$ und $S(s)$ gebildet worden sind, und die Entstehungsweise von $C(s)$ und $S(s)$ kaum eine einfache Relation zwischen ihnen erlaubt, dennoch zwischen $G(s)$ und $\varphi(s)$ ein einfacher Ausdruck vorhanden seyn müsse. Macht man $\varphi(s)$ successiv gleich 0° , 90° , 180° , 270° u. s. w., nimmt die entsprechenden Werthe von s und die Quadrate dieser Werthe, so erhält man die folgende Reihe:

Quadrant von $\varphi(s)$	Werth von s .	Werth von s^2 .	Quadrant v. $\varphi(s)$.	Werth von s .	Werth von s^2 .
0	0,00	0,00	16	3,94	15,5
1	0,73	0,53	17	4,06	16,6
2	1,27	1,61	18	4,18	17,5
3	1,63	2,56	19	4,31	18,6
4	1,88	3,53	20	4,42	19,6
5	2,12	4,50	21	4,53	20,6
6	2,36	5,60	22	4,64	21,5
7	2,57	6,60	23	4,75	22,5
8	2,74	7,50	24	4,85	23,5
9	2,91	8,49	25	4,95	24,5
10	3,09	9,5	26	5,06	25,5
11	3,25	10,6	27	5,15	26,6
12	3,40	11,6	28	5,24	27,5
13	3,53	12,5	29	5,34	28,5
14	3,67	13,5	30	5,44	29,6
15	3,81	14,5			

Die Werthe von s^2 , welche den successiven Quadranten von $\varphi(s)$ entsprechen, wachsen recht gleichförmig um 1, ausgenommen in dem ersten Fall, wo der Anwuchs 0,5 beträgt. Diese Unterbrechung des Gesetzes ist nicht ohne Beispiel in der Physik. Ich erinnere nur an den Ausdruck für die Licht-Intensität, die durch ein

Gitter vor einer Linse erzeugt wird, nämlich $\left(\frac{\sin n\vartheta}{\sin \vartheta}\right)^2$, dessen erstes und größtes Maximum eintritt, wenn $\delta=0$, und dessen folgende Maxima nahezu eintreten, wenn $\vartheta = \frac{\pi}{2n}, \frac{3\pi}{2n}, \frac{5\pi}{2n}, \text{ u. ff.}$

Die kleinen Unregelmäßigkeiten in dem Fortschreiten dieser verschiedenen Zahlen entspringen, wie ich glaube, vermuthlich aus Unregelmäßigkeiten in Fresnel's Berechnung der ursprünglichen Integrale. Vor einigen Jahren habe ich Fresnel's Tafel geprüft, und dabei ersehen, daß man sich dieser zwar mit voller Sicherheit bedienen kann, doch aber eine abermalige vollständige Berechnung derselben nützlich seyn würde.

Setzt man nun für $1-2(C(s))^2-2(S(s))^2$ und $2C(s)-2S(s)$ die Ausdrücke $G(s)\cos\varphi(s)$ und $G(s)\sin\varphi(s)$, und erwägt, daß $1+2(C(s))^2+2(S(s))^2=2-G(s)\cos\varphi(s)$, so wird der Ausdruck für die Licht-Intensität an dem Punkt der Netzhaut, dessen Ordinate b ist, im Fall das Auge zu weit vom Lichtpunkt absteht, ihn deutlich sehen zu können, folgender:

$$\begin{aligned} & 2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & + G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos R \cdot \cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & + G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cc}{a} + g}\right) \cdot \sin R \cdot \sin\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & = 2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & + G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) - R\right\} \end{aligned}$$

Und ähnlicherweise wird, im Fall das Auge zu nahe für das deutliche Sehen jenes Punktes ist, der Ausdruck:

$$2 - G \left(\sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \cos \varphi \left(\sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \\ + G \left(\sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \cos \left\{ \varphi \left(\sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda cb \cdot a} - g} \right) - R \right\}$$

wobei zu bemerken, dafs in dieser ganzen Untersuchung vorausgesetzt wird, man nehme die Quadratwurzel mit dem positiven Zeichen.

(Schluss im nächsten Heft.)

V. *Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;*
von Michael Faraday.

(Fortsetzung von S. 335.)

V. *Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft.*

1969) **E**ine andere Art, auf die chemische Verwandtschaft dieser Elemente der Volta'schen Kette, der Metalle und Säuren, zu wirken, besteht darin, dafs man das Verhältnifs des anwesenden Wassers verändert. Eine solche Veränderung wirkt, wie es aus den einfachsten chemischen Versuchen bekannt ist, sehr mächtig auf die erfolgende Action, und daher war es, nach der chemischen Theorie, natürlich zu erwarten, dafs sie eine entsprechende Veränderung in der Volta'schen Säule hervorbringen werde. Die von Avogadro und Oersted i. J. 1823 beobachteten Erscheinungen stimmen mit einer solchen Erwartung; denn diese fanden, dafs wenn ein und dasselbe Metallpaar nach einander in starke und verdünnte Säure getaucht ward, in gewissen Fällen eine Umkehrung des Stromes stattfand ¹⁾. Im J. 1828 führte

1) *Ann. de chim.* 1823, T. XXII p. 361.

De la Rive diese und ähnliche Fälle viel weiter, besonders bei Volta'schen Combinationen von Kupfer und Eisen mit Blei ¹⁾. Im J. 1827 experimentirte Becquerel mit Einem Metall, Kupfer, getaucht mit seinen beiden Enden in eine Lösung von gleicher Substanz (Salz), aber *verschiedener Concentration* ²⁾; und i. J. 1828 machte De la Rive viele solche, meiner Meinung nach, sehr wichtige Versuche mit Einem Metall und Einer Flüssigkeit in verschiedenem Verdünnungszustande ³⁾.

1970) Die aus Erscheinungen dieser Art herzuleitenden Schlüsse schienen mir so kräftig, dafs ich die Thatsachen bis zu einer gewissen Ausdehnung verfolgte, und ich glaube, die allgemeinen Resultate sind wohl der Anführung werth. Verdünnung erhöht in den meisten Fällen die vorhandene Action; wie sie aber die elektromotorische Kraft des *blofsen Contacts* erhöhen könnte, scheint mir nicht einleuchtend, wenn man nicht, wie zuvor (1874), in den verschiedenen Fällen, an den Contactpunkten genau diejenigen Einflüsse *vorsetzen* will, welche die früheren, durch Versuche ausgemittelten Resultate erforderlich machen.

1971) Die Form des angewandten Apparats war die schon beschriebene (1915) gebogene Röhre, Fig. 9 Taf. III (Bd. LII). Die zuvor für die Drähte, Röhre u. s. w. angegebenen Vorsichtsmafsregeln sind auch hier nützlich. Allein aufserdem sind noch andere nothwendig, wegen des aus der Verbindung des Wassers mit der Säure entstehenden Stroms, der lange zuvor von Becquerel beschrieben ward ⁴⁾, dessen Einfluss aber hier eine Erläuterung verlangt.

1972)

1) *Ann. de chim.* 1828, T. XXXII p. 234. (Ann. Bd. XV S. 122 ff.)

2) *Ibid.* 1827, T. XXXV p. 120.

3) *Ibid.* 1828, T. XXXVII p. 240. 241.

4) *Traité de l'électricité*, II. p. 81.

1972) Fig. 11 und 12 stellen die beiden angewandten Vorrichtungen von Flüssigkeiten dar. Der Theil unter m , in den Röhren, ist concentrirte Säure, der darüber, verdünnte. Wenn die Flüssigkeit Salpetersäure war und die Platindrähte wie in der Figur standen, und man zog das Ende des Drahts D über m herauf, oder schob ihn bis unter m hinein, so zeigten sich grofse Bewegungen am Galvanometer. Hielt man sie aber ruhig an irgend einen Ort, so verschwand der Strom ganz oder beinahe. Wenn ein Strom vorhanden war, ging er, durch die Flüssigkeit hin, von der schwachen zur starken Säure.

1973) War die Röhre wie Fig. 11 vorgerichtet, blofs mit Wasser oder verdünnter Säure an einer Seite, und die Drähte wurden nicht mehr als ein Drittel-Zoll eingetaucht, so waren die Wirkungen sehr schwach, besonders, wenn, durch eine kleine Bewegung des einen Platindrahts, die Säuren bei m mit einander vermischt wurden, so dafs der Uebergang von der schwachen zur starken ein allmäliger war, statt ein plötzlicher. In solchen Fällen war, selbst wenn die Drähte horizontal in der Säure bewegt wurden, die Wirkung so schwach, dafs sie sich kaum wahrnehmen und nicht mit dem später zu beschreibenden chemischen Effect verwechseln liefs. Um noch sicherer eine solche Strömung zu vermeiden, wurde statt des Wassers eine verdünnte Säure angewandt. Auch wurden nach jedem Versuche die Röhren geleert, gewaschen und wieder mit frischer Säure vorgerichtet, damit nicht das bei einem Versuch gelöste Metall das nächstfolgende Resultat verunreinige.

1974) Zuweilen gebrauchte ich die Röhre mit der verdünnten Säure blofs an einer Seite, Fig. 11, und zuweilen die mit der verdünnten Säure an beiden Seiten, Fig. 12, die erste will ich No. 1, die andere No. 2 nennen.

1975) Zur Erläuterung des allgemeinen Resultats will ich einen besonderen Fall beschreiben. Bei Anwendung der Röhre No. 1 mit starker und verdünnter Salpetersäure ¹⁾ und zwei Kupferdrähten war der Draht in der verdünnten Säure sehr positiv gegen den in starker, sowohl anfangs als hernach. Bei Anwendung der Röhre No. 2 konnte die Galvanometer-Nadel dauernd in jeder der beiden Richtungen erhalten werden, blofs indem man gleichzeitig den einen Draht hob und den andern senkte, so dafs ersterer in die schwache, letzterer in die starke Säure kam, der erstere war immer der positive.

1976) Bei Wiederholung des Versuchs mit Platin, Gold oder selbst Palladium, statt des Kupfers, war kaum eine Wirkung sichtbar (1973).

1977) *Starke und verdünnte Salpetersäure.* — Folgende Metalle geben in dieser Säure die oben (1975) beim Kupfer beschriebenen Resultate in sehr starkem Grade: Silber, Eisen, Blei, Zinn, Kadmium, Zink. Das Metall in der schwachen Säure ist positiv gegen das in der starken. Silber ist sehr veränderlich, und oft kehrt sich nach einiger Zeit der Strom plötzlich um, so dafs der Draht in der starken Säure positiv wird; dieser Zustand geht wieder in den früheren zurück, so dafs der Draht in der schwachen Säure positiv wird. Mit Zinn, Kadmium und Zink tritt rasch eine heftige Wirkung ein, die alles durch einander mischt. Eisen und Blei zeigen die Abwechslungen des Zustandes in der Röhre No. 2 so schön als Kupfer (1975).

1978) *Starke und verdünnte Schwefelsäure.* — Ich mischte 49 Gwth. Vitriolöl mit 9 Gwth. Wasser, was eine Schwefelsäure mit 2 At. Wasser giebt, und schick-

1) Die verdünnte Salpetersäure bestand aus 3 Vol. starker und 2 Vol. Wasser.

tete diese in der Röhre No. 1 (1974) mit der starken Säure. Allein da dieser Verdünnungsgrad im Vergleich mit einem höheren eine sehr geringe Wirkung mit dem Eisen gab, so gofs ich starke Säure in die Röhre und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, mit der Vorsicht, es vor dem Versuch umzurühren und erkalten zu lassen (1973).

1979) Beim Eisen war der Draht in der schwächeren Säure stark positiv gegen den in der stärkeren. Mit Kupfer war, was Richtung des Stroms betrifft, das Resultat dasselbe, der Betrag desselben aber gering. Beim Silber, Kadmium oder Zink war der Unterschied entweder sehr klein oder unstät oder Null, so dafs im Vergleich zu den früheren Fällen die elektromotorische Action der starken und schwachen Säure aufgewogen zu seyn schien. Beim Blei und Zinn war der Draht in der *starken* Säure *positiv* gegen den in der schwachen, die Wirkung also umgekehrt wie beim Eisen oder Kupfer.

1980) *Starke und schwache Salzsäure.* — Ich gofs von der stärksten Salzsäure in die Röhre No. 1 und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, dasselbe ein wenig umrührend (1973). Beim Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in der *stärkeren* Säure *positiv* und der Strom in den meisten Fällen kräftig. Beim Eisen war der Draht in der stärkeren Säure anfangs positiv; allein kurz darauf wurde der in der schwachen Säure positiv und blieb es. Mit Palladium, Gold und Platin erfolgten kaum merkbare Wirkungen.

1981) *Starke und schwache Aetzkalilösung.* — Beim Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in starker Lösung positiv, beim Eisen schwach, beim Kupfer ziemlich stark (30° bis 35° Ablenkung) und bei den übrigen Metallen sehr stark. Silber, Palladium, Gold und Platin geben blofse Anzeigen (1973).

So stehen also Kali und Salzsäure in mehren Be-

ziehungen im Gegensatz zur Salpetersäure und Schwefelsäure. In Bezug auf die Salzsäure und vielleicht selbst auf die Kalilösung muß jedoch eingeräumt werden, daß sie, selbst im concentrirtesten Zustande, nicht ganz vergleichbar sind mit der Salpeter- und Schwefelsäure im concentrirten Zustande, sondern mehr mit diesen Säuren in etwas verdünnterem Zustande (1985).

1982) In Bezug auf die vielen Umkehrungen (*changes*) bei starker und schwacher Säure, weiß ich, kann man sagen, sie seyen Folge entsprechender Veränderungen in der Contactkraft; allein dieß heißt wegen der Theorie mit den Erscheinungen und mit der chemischen Kraft tauschen (1874. 1956. 1985. 2006. 2014. 2063). Oder es könnte auch behauptet werden, die Contactkraft zwischen den Lösungen und Metallflächen bringe, als verschieden, auch verschiedene Wirkungen hervor; allein dieß heißt, die Wirkung, der *Zeit* nach, vor die Ursache setzen. Bei der Willkühr, den Punkt der Wirksamkeit von den Metallen auf die Flüssigkeiten, oder von einem Ort auf einen andern erforderlichen zu verlegen, ist es jedenfalls hohe Zeit, eine scharfe Bestimmung hinsichtlich der wirksamen Punkte (1808) zu geben. Für jetzt ist es, wegen dieser Unsicherheiten und Veränderlichkeiten schwierig, die Contacttheorie durch ein aus der Erfahrung entlehntes Argument zu ergreifen, und in dieser Beziehung steht sie im sonderbaren Widerspruch mit dem bestimmten Ausspruch, welchen die chemische Theorie über den Ort der Wirkung giebt.

1983) Alle vorhin beschriebenen Veränderungen sind vereinbar mit der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der chemischen Action unter verschiedenen Umständen, scheinen mir aber äußerst unverträglich mit der Einfachheit, die eine Contactkraft haben müßte; sie gestatten überdieß eine sogar größere Variation, welche die Gründe

für die eine Ansicht und gegen die andere noch blünder machen.

1984) Wenn sonach ein Contact-Physiker sagte, es seyen nur die stärksten Säuren, welche die Metalle negativ machten, und darum sey dieß der Fall bei Salpetersäure und Schwefelsäure (1977. 1978), nicht aber bei Salzsäure und Kali (1980. 1981), so ist das folgende Resultat die Antwort darauf. Eisen in *verdünnter Salpetersäure*, bestehend aus einem Volum starker Säure und zwanzig Wasser, ist *positiv* gegen Eisen in starker Säure oder in einer Mischung von einem Volum starker Säure mit einem, oder mit drei und selbst mit fünf Volumen Wasser. Auch Silber ist in der schwächsten dieser Säuren positiv gegen Silber in einer der vier concentrirten.

1985) Oder wenn man, die Hinstellung dieser Resultate abändernd, sagte, die Verdünnung der Säure an dem einen Contact strebe *immer* dahin, diesem eine gewisse, *verhältnißmäßige* elektromotorische Kraft zu geben, und daher komme diese Kraft in Thätigkeit, sobald man an der einen Seite mehr als an der anderen verdünne: wie geschähe es denn, daß der Effect der Verdünnung bei Salzsäure und Kalilösung der umgekehrte von dem ist, der bei Salpetersäure und Eisen oder Silber eintritt (1977. 1984). Oder wenn man, um *diese Schwierigkeit* zu vermeiden, annähme, daß jeder Electrolyt für sich betrachtet werden müsse, die Salpetersäure für sich und die Salzsäure für sich, damit jede, in der Richtung der durch die Verdünnung bewirkten Veränderung, verschieden sey: wie lassen sich denn die folgenden Resultate mit einer einzelnen Säure erklären?

1986) Ich bereitete mir vier Salpetersäuren, *A* eine sehr starke, *B* aus einem Volum von *A* und einem Volum Wasser, *C* aus einem Volum von *A* und drei Volumen Wasser, *D* aus einem Volum von *A* und zwanzig Volumen Wasser. Mit diesen Säuren und einem Me-

talle experimentierend, fand ich, daß Kupfer in *C* positiv gegen Kupfer in *A* oder *D* war. Es war nicht der erste Zusatz des Wassers zu der starken Säure, welche diese sonderbare Erscheinung hervorbrachte, denn Kupfer in der *B*-Säure war positiv gegen Kupfer in der starken *A*-Säure, allein negativ gegen die schwache *D*-Säure. Die Negativität dieses Metalls in der stärkeren Salpetersäure hängt also nicht von deren Concentrationsgrad ab.

1987) Blei bietet dieselben schönen Erscheinungen dar. In der *C*-Säure ist es positiv gegen Blei in der *A*- oder der *B*-Säure; in der *B*-Säure ist es positiv gegen Blei in der stärksten und negativ gegen Blei in der schwächsten Säure.

1988) Ich nahm auch drei Schwefelsäuren, *E* starkes Vitriolöl, *F* aus einem Volum von *E* und zwei Volumen Wasser, *G* aus einem Volum von *E* und zwanzig Volumen Wasser.

Blei in *F* war gut negativ gegen Blei in *E* oder *G*. Auch Kupfer in *F* war negativ gegen Kupfer in *E* oder *G*; allein in geringerem Grade. So haben wir also zwei Fälle, in denen ein Metall in Säuren von gewisser Stärke negativ ist gegen dasselbe Metall in derselben, aber schwächeren oder stärkeren Säure. Zuletzt gebrauchte ich Platindrähte in allen diesen Fällen, um die aus der Verbindung der Säure mit dem Wasser entspringende Störung zu vermeiden (1973); allein die Resultate waren dann sogleich Null, zeigend, daß die Erscheinungen nicht so erklärt werden konnten.

1989) Um die Verwicklung noch verwickelter für die Contacttheorie zu machen, haben wir fernere Beispiele, wo bei derselben Säure im concentrirten und verdünnten Zustand einige Metalle positiv sind in der starken Säure, und andere in der schwachen. So war Zinn in der stärksten Schwefelsäure *E* (1988) positiv gegen Zinn in der mäfsigen *F*- und schwachen *G*-Säure; und

Zinn in der mäßigen Säure F war positiv gegen Zinn in G . Eisen dagegen war in der starken Säure E negativ gegen Eisen in den schwächeren Säuren F und G , und in der mittleren Säure F war es negativ gegen dasselbe Metall in G .

1990) Um deutlicher einzusehen, was die Contacttheorie hier zu thun habe, will ich den Fall durch eine Figur erläutern. Es sey Fig. 13 eine Kette von Metall und Schwefelsäure. Ist A ein Bogen von Kupfer oder Eisen und BC starkes Vitriolöl, so wird kein Strom statthaben, auch wenn BC schwache Säure ist, wird dieß der Fall seyn; wenn aber bei B starke und bei C schwache Säure, wird ein Strom durch ACB kreisen. Ist das Metall A Silber, so ist es eben so indifferent gegen starke und gegen schwache Säure als Eisen, in Bezug auf Erzeugung eines Stroms; allein überdieß ist es indifferent mit starker Säure bei B und schwacher bei C . Wenn nun die Verdünnung des Elektrolyten an einer Stelle, z. B. C , die elektromotorische Contactkraft daselbst, bei Anwesenheit von Eisen oder Kupfer, so erhöht hat, daß der durch Versuch gefundene Strom erzeugt wird, so müßte man doch (übereinstimmend mit einer vernünftigen Beschränkung der Voraussetzungen bei der Contacttheorie) erwarten, daß Silber dieselbe Wirkung gebe; allein es war keine vorhanden. Besteht das Metall A aus Blei oder Zinn, so wird die Schwierigkeit noch größer; denn wiewohl bei starker oder schwacher Säure für sich kein Strom vorhanden ist, so entsteht doch einer auf Verdünnung bei C ; allein nun muß man voraussetzen, daß Verdünnung die Contactkraft nicht *verstärke*, sondern *schwäche*, denn der Strom hat umgekehrte Richtung.

1991) Diese successiven Veränderungen können auch nicht einer von der *Ordnung der Metalle* abhängigen allmäligen Progression in dem Effect der Verdünnung zugeschrieben werden. Denn gesetzt, Verdünnung wäre

für die elektromotorische Kraft des Contacts einer Säure mit einem Metall *günstiger* in *dem Maafse*, als die Metalle in einer gewissen Ordnung, z. B. der ihrer Wirksamkeit in der Volta'schen Säule, ständen, so würde zwar eine solche Annahme die stufenweise Abnahme des Effects vom Eisen zum Kupfer, und vom Kupfer zum Silber, zu erklären scheinen; allein man würde nicht erwarten, daß die umgekehrten oder die an der andern Seite von Null liegenden Effecte erscheinen, wenn man zu solchen Metallen, wie Blei und Zinn (1979. 1989) zurückgeht, vielmehr diese beim Platin und Gold vermuthen, die indess keine Resultate der Art geben (1976. 1988). Um die Verwicklung noch mehr zu erhöhen, scheint es, nach dem, was zuvor angegeben wurde, daß bei einem Wechsel der *Säuren* die Ordnung wieder verändert werden müßte (1981), ja, daß bei derselben Säure, bei bloßer Veränderung des Verhältnisses der Verdünnung, eine solche Veränderung in der Ordnung vorgenommen werden müßte (1986. 1988).

1992) So erhellt demnach, wie zuvor bemerkt (1982), daß die Theorie der elektromotorischen Contactkraft, wenn sie auf die Thatsachen angewandt werden soll, sich nach jeder Aenderung der chemischen Action biegen und schmiegen muß; und überdiess zeigen sich, bei jeglicher Varietät von chemischer Action, activer oder inactiver, in keinem Fall Erscheinungen, die von activer Ausübung chemischer Kraft unabhängig wären.

1993) Da Verdünnung und Concentration auf die Beziehung verschiedener Theile desselben Metalls zu einer Säure so mächtig einwirkt, indem sie den einen Theil entweder positiv oder negativ gegen den andern macht, so hielt ich es für wahrscheinlich, daß eine bloße Aenderung in der Concentration des Elektrolyten die Ordnung, welche die Metalle in Säuren oder anderen Lösungen von gleichmäßiger Concentration befolgen, verändern könnte. Ich schritt daher zu Versuchen über die-

sen Gegenstand, indem ich zwei Metalle, Zinn und Blei, durch das Galvanometer combinirte (1915), die elektrolytische Lösung in die Röhre No. 1 that, stark in den einen, und schwach in den andern Schenkel, die Drähte gleichzeitig eintauchte, Zinn in die starke, Blei in die schwache Lösung, und, nach Beobachtung des Effects, die Drähte wieder säuberte, die Flüssigkeit wieder vorrichtete und die Drähte wieder eintauchte, das Zinn in der schwachen, das Blei in der starken Lösung. Schon De la Rive hat angegeben ¹⁾, dafs bei Anwendung starker und schwacher Schwefelsäure Umkehrungen vorkommen. Ich konnte dieselben nicht erhalten, wenn dafür gesorgt war, die Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit zu vermeiden (1918). Im Allgemeinen ist jedoch die Angabe richtig, wenn man sie auf eine andere Säure anwendet, und ich glaube der Beweis ist in Bezug auf die grofse Frage vom Contact oder chemischer Action sehr wichtig.

1994) *Zwei Metalle in starker und schwacher Kalilösung.* — Zink war positiv gegen Zinn, Kadmium oder Blei, es mochte in der starken oder schwachen Lösung seyn. Zinn war positiv gegen Kadmium, sowohl in schwacher als starker Lösung. Kadmium war positiv gegen Blei, in beiden Fällen, am meisten jedoch in starkem Alkali. So brachte also zwar die Concentration der Lösung *Unterschiede im Grade* aber keine *Umkehrung* in der Ordnung der Metalle hervor.

1995) *Zwei Metalle in schwacher und starker Schwefelsäure.* — Kadmium war positiv gegen Eisen und Zinn in beiden Fällen. Zinn war auch positiv gegen Eisen, Kupfer und Silber; und Eisen war positiv gegen Kupfer und Silber, auf welcher Seite die Metalle auch seyn mochten. So konnte keins der geprüften Metalle dahin gebracht werden, eine andere Stelle einzunehmen, als es in der Säure von gleichmäfsiger Stärke besafs. Jedoch

1) *Ann. de chim.* 1828, XXXVII p. 240.

fanden sich große Unterschiede in dem Grade; so war Eisen in starker Säure nur wenig positiv gegen Silber in schwacher Säure; allein in schwacher Säure war Eisen sehr positiv gegen Silber in starker Säure. Gewöhnlich war das sogenannte positive Metall am positivsten in der schwachen Säure; doch war dies nicht der Fall mit Blei, Zinn und Zink.

1996) *Zwei Metalle in schwacher und starker Salpetersäure.* — Hier brachte die Concentration der Säure eine so große Veränderung hervor, daß nicht bloß Unterschiede im Grade, sondern auch die auffallendsten Umkehrungen in der Ordnung der Metalle eintreten. Wenn z. B. Eisen und Silber sich in der Röhre No. 2 befanden, so war das Metall in der schwachen Säure, was für eins es auch seyn mochte, immer positiv gegen das in der starken. Man braucht nur das eine zu heben und das andere zu senken, um jegliches nach Belieben positiv zu machen (1975). Kupfer in der schwachen Säure war positiv gegen Silber, Eisen, Blei oder Zinn in starker Säure. Eisen in schwacher Säure war positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Zink oder Zinn in starker Säure. Blei in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Zink und Eisen in starker Säure. Silber in schwacher Säure war positiv gegen Eisen, Blei, Kupfer und, obwohl schwach, selbst gegen Zinn in starker Säure. Zinn in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Silber, und entweder neutral oder wenig positiv gegen Kadmium in starker Säure. Kadmium in schwacher Säure ist, wie sich erwarten liefs, sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zinn und, obwohl mäßig, gegen Zink in starker Säure. In der starken Säure ist das Kadmium schwach positiv gegen Silber, Kupfer und Eisen in schwacher Säure. Zink in schwacher Säure ist sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen Zinn und Kadmium in starker Säure; in star-

ker Säure ist es etwas positiv gegen Silber und Kupfer in schwacher Säure.

1997) So erfolgen demnach in Ketten mit dieser Säure, blofs vermöge der Verdünnung derselben, wundervolle Umkehrungen in der Reihe der Metalle, so dafs von den fünf Metallen: Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, ein jedes positiv oder negativ gegen die andern gemacht werden kann, ausgenommen Silber positiv gegen Kupfer. Die Ordnung dieser fünf Metalle kann demnach in derselben Säure blofs durch die Verdünnung auf hundertfältige Weise verändert werden.

1998) Gleiches gilt von den beiden Gruppen aus vier Metallen: Zink, Zinn, Kadmium, Blei, und Zinn, Eisen und Blei. Jedes Metall kann, durch Verdünnung der Säure, positiv oder negativ gegen die drei andern derselben Gruppe gemacht werden.

1999) Allein die Beispiele von Veränderungen lassen sich rücksichtlich der widerstreitenden Theorien noch mehr verstärken als bisher; denn man kann *dieselben* Metalle in *derselben* Säure von *derselben Stärke an beiden Seiten* in ihrer Ordnung versetzen, so wie die chemische Action der Säure auf jedes besondere Metall durch Verdünnung in gröfserem oder geringerem Grade abändert wird.

2000) Eine Volta'sche Combination von Eisen und Silber wurde, mit beiden Metallen zugleich, in dieselbe starke Salpetersäure getaucht. Im ersten Augenblick war das Eisen positiv, im Moment hernach wurde das Silber positiv und blieb es. Eine ähnliche Combination von Eisen und Silber wurde in schwache Salpetersäure getaucht; das Eisen war sogleich positiv und blieb es. Mit Eisen und Kupfer wurden dieselben Resultate erhalten.

2001) Diefs sind also Fälle *letzlich* eintretender Um-

kehrungen dieser Art (1999); allein da das Eisen kurz nach seiner Eintauchung in die starke Salpetersäure einen Zustand erlangt, welchen es wahrscheinlich in der schwachen Säure nicht annimmt (1843. 1951. 2033), und man sagen kann, die Wirkung auf das Eisen in seinen *gewöhnlichen* Zustand gehe dahin, es, sowohl in starker als schwacher Säure, positiv gegen Silber und Kupfer zu machen, so wollen wir nicht auf diese Thatsache pochen, sondern uns nach andern Metallen umsehen.

2002) Bei Combination von *Silber* und *Nickel* in schwacher Salpetersäure war das Nickel positiv; in starker war das Nickel im ersten Moment auch noch positiv; allein zuletzt ward das Silber positiv. Das Nickel verlor seine Ueberlegenheit durch den Einfluß der einhüllenden Schicht (1918). Wegen dieses Umstandes, der leicht übersehen werden kann, erfüllt dieser Fall nicht die (1999) aufgestellte Bedingung.

2003) *Kupfer* und *Nickel*, in starke Salpetersäure getaucht, ergaben im ersten Moment das Kupfer positiv. Bei Kupfer und Nickel in verdünnter Salpetersäure war das Nickel schwach, doch deutlich positiv gegen Kupfer. Bei *Zink* und *Kadmium* in starker Salpetersäure war das Kadmium stark positiv gegen Zink; in verdünnter Salpetersäure war dagegen das Zink sehr positiv gegen Kadmium. Diese Fälle halte ich für sehr schön und untadelhaft (1999).

2004) So liefert die Salpetersäure, wenn sie als elektrolytischer Leiter in Volta'schen Ketten angewandt wird, eine höchst wundervolle Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, und ihre Verschiedenheit, in den Verdünnungs-Erscheinungen, von Schwefelsäure (1995) oder Kali (1994), verbunden mit vielen früheren Thatsachen und Argumenten, strebt zu zeigen, daß die elektromotorische Kraft in einer Kette nicht hervorgeht aus einer allgemeinen

Kraft, welche den Körpern mehr klassenweise, denn als Individuen angehörte, und die für die Contactkraft angenommene Einfachheit besäße, sondern aus einer, welche alle die *bekannt* Verschiedenartigkeiten der chemischen Kraft besitzt.

2005) Die Thatsache, daß von vier oder fünf Metallen ein jedes, selbst Silber und Zinn, die doch so verschieden sind, positiv oder negativ gegen die übrigen gemacht werden kann (1997. 1998) scheint mir die Wahrscheinlichkeit auszuschließen, daß der Contact dieser Metalle irgend einen Antheil daran habe, und wenn dem so ist, so kann er auch in keiner andern Combination wirksam seyn, und was in dieser Beziehung aus früheren Versuchen gefolgert worden (1829. 1833) wird durch die gegenwärtigen bestätigt.

2006) Oder wenn man die Scene verändert und sagt, es sey der *Contact* der Säuren oder Lösungen, die, durch Verdünnung an der einen Seite, diese mannigfaltigen Veränderungen hervorbringen (1874. 1982. 1991. 2014): wie *äußerst unwahrscheinlich* müßte dann ein solcher Contact für die zahlreiche Klasse von starren Leitern seyn (1869. 1867); und, um der Voraussetzung einen Schein von Stütze zu geben, wo ist ein Fall, daß solcher Contact (gesondert von chemischer Kraft) solche Ströme hervorbringe?

2007) Daß durch die bloße Verdünnung an der einen Seite keine Aenderung der Contactkraft erfolge (2006), zeigt sich auch, wenn man eine solche Veränderung macht; allein Metalle anwendet, die in dem angewandten Elektrolyten unwirksam sind. Wenn z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure an der einen Seite verdünnt, und die starke oder schwache Seite durch Platin oder Gold (1976) verknüpft werden, so ist kein Strom merklich, oder ein so schwacher, daß er nicht zu beachten ist.

2008) Einen noch strengeren Beweis liefert folgendes Resultat. Ich füllte die Röhre Fig. 11 (1972) von

A bis *m* mit starker Lösung von gelben Schwefelkalium (1812) und von *m* bis *B* mit einem Gemisch von einem Volum der starken Lösung und sechs Volumen Wasser. Die Enden wurden dann mit Platin oder Eisen in verschiedener Weise verknüpft; und wenn man sie gegen den Effect der ersten Eintauchung schützte, auch die erste kurze Negativität des Eisens (2049) aufser Acht liefs, waren die Effecte folgende. Als Platin sich in *A* und *B* befand, war das in *A* oder der starken Lösung sehr schwach positiv, eine bleibende Ablenkung von 2° hervorbringend. Mit Eisen in *A* und *B* wurde dasselbe Resultat erhalten. Platin in *A* und Eisen in *B* machte das Platin positiv gegen das Eisen, etwa 2°. Nicht also blofs der Contact zwischen Eisen und Platin bedeutete nichts, sondern auch der Contact der starken und schwachen Lösung dieses Elektrolyten mit Eisen oder Platin war unwirksam einen Strom zu erregen. Der Strom war constant, aber sehr schwach, und entsprach offenbar der gegenseitigen Lage der starken und schwachen Lösung; wahrscheinlich rührt er von deren allmäligen Vermischung her.

2009) Die Resultate bei der Verdünnung eines Elektrolyten, der fähig ist, auf die mit ihm zur Bildung einer Volta'schen Kette angewandten Metalle zu wirken, können in einigen Fällen davon abhängen, dafs die Säure ein besserer Elektrolyt wird. Es scheint und läfst sich nach der chemischen Theorie erwarten, dafs jeglicher Umstand, der die Flüssigkeit zum kräftigeren chemischen Agens und besseren Elektrolyten macht (was letzteres eine rein chemische und keine Contact-Relation ist), die Entstehung eines bestimmten Stroms begünstigt. Was auch die Ursache der Verdünnungswirkung sey, so zeigen doch die Resultate, wie werthvoll die Volta'sche Kette als Erforscherin der Natur der chemischen Verwandtschaft ist (1959).

VI. Verschiedenheiten in der Reihenfolge der metallischen Elemente der Volta'schen Ketten.

2010) Eine andere Klasse experimenteller Beweise in Betreff der großen Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie liefert die Betrachtung der verschiedenen Reihenfolge, in welcher die Metalle als Elektromotore erscheinen, wenn sie mit verschiedenen erregenden Elektrolyten verknüpft werden. Die Metalle werden gewöhnlich in eine gewisse Reihe gestellt, und man pflegt zu sagen, daß in solcher Reihe ein jedes Metall gegen alle darüberstehenden negativ und gegen alle darunter befindlichen positiv sey, wie wenn (und in der That man ist davon überzeugt) sie eine gewisse directe Kraft mit einander besitzen. Allein i. J. 1812 hat Davy Umkehrungen dieser Reihe beim Eisen und Kupfer nachgewiesen (943) ¹), und i. J. 1828 zeigte De la Rive viele Umkehrungen in verschiedenen Fällen (1877) ²), namentlich einen starken Gegensatz in der Reihenfolge gewisser Metalle in starker und verdünnter Salpetersäure ³), auch bestätigte er Marianini's Resultat auf's Deutlichste, indem er sagt, jede Reihenfolge gelte nur für die zu den Versuchen angewandte Flüssigkeit ⁴).

2011) Ich habe diesen Gegenstand bei mehren Lösungen verfolgt, mit Beachtung der zuvor angeführten Vorsichtsmaßregeln (1917 etc.), und finde, daß keine einfache Reihenfolge der bezeichneten Art haltbar ist. So ist, in starker Salpetersäure, Nickel negativ gegen Antimon und Wismuth, in verdünnter Salpetersäure aber positiv gegen beide. In starker Salzsäure ist es positiv gegen Antimon und negativ gegen Wismuth; in verdünnter

1) *Elements of chemical philosophy*, p. 149.

2) *Annales de chimie*, 1828, XXXVII. p. 292.

3) *Ibid.* p. 235.

4) *Ibid.* p. 243.

ter Schwefelsäure positiv gegen Antimon und Wismuth; in Kalilösung negativ gegen Wismuth und Antimon; in farbloser und in gelber Schwefelkaliumlösung sehr negativ gegen Wismuth und Antimon.

2012) Zur fernerer Erläuterung dieses Gegenstandes gebe ich hier die Reihenfolge von zehn Metallen in sieben Lösungen.

Verdünnte Salpetersäure.	Verdünnte Schwefelsäure	Salzsäure.	Starke Salpetersäure.
1) Silber	1) Silber	3) Antimon	5) Nickel
2) Kupfer	2) Kupfer	1) Silber	1) Silber
3) Antimon	3) Antimon	5) Nickel	3) Antimon
4) Wismuth	4) Wismuth	4) Wismuth	2) Kupfer
5) Nickel	5) Nickel	2) Kupfer	4) Wismuth
6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen
7) Zinn	8) Blei	8) Blei	7) Zinn
8) Blei	7) Zinn	7) Zinn	8) Blei
9) Kadmium	9) Kadmium	9) Kadmium	10) Zink
10) Zink	10) Zink	10) Zink	9) Kadmium

Atzkalilösung.	Farblose Schwefelkalium-Lösung.	Gelbe Schwefelkalium-Lösung.
1) Silber	6) Eisen	6) Eisen
5) Nickel	5) Nickel	5) Nickel
2) Kupfer	4) Wismuth	4) Wismuth
6) Eisen	8) Blei	3) Antimon
4) Wismuth	1) Silber	8) Blei
8) Blei	3) Antimon	1) Silber
3) Antimon	7) Zinn	7) Zinn
9) Kadmium	2) Kupfer	9) Kadmium
7) Zinn	10) Zink	2) Kupfer
10) Zink	9) Kadmium	10) Zink

2013 Die verdünnte Salpetersäure bestand aus einem Volum starker Säure und sieben Volumen Wasser; die verdünnte Schwefelsäure aus einem Volum starker Säure und einem Volum Wasser. Die starke Salpetersäure war rein und vom spec. Gewicht 1,48. Starke und schwa-

schwache Kalilösung gaben dieselbe Ordnung. Das gelbe Schwefelkalium bestand aus einem Volum starker Lösung (1812) und fünf Volumen Wasser. Die Metalle sind nach der Ordnung numerirt, welche sie in der verdünnten Salpetersäure befolgen, um durch den Vergleich dieser Zahlen in den andern Kolumnen zu zeigen, wie stark sie von dieser gemeiniglich angenommenen Ordnung abweichen. Eisen ist mit eingeschlossen, aber nur in seinem gewöhnlichen Zustand. Die für dasselbe in Salpetersäure angegebene Stelle ist die, welche es bei erster Eintauchung besitzt, nicht die, welche es späterhin erlangt.

2014) Die Versetzungen scheinen höchst außerordentlich, so außerordentlich, wie die durch Verdünnung erfolgenden (2005). Sie zeigen, daß für flüssige Leiter, oder selbst für Säuren, Alkalien u. s. w., als besondere Klassen solcher Leiter, abgesehen von deren rein chemischen Beziehungen, keine allgemeine Regel (*general ruling influence*) vorhanden ist. Wie kann aber die Contacttheorie diese Resultate erklären? Um solchen Thatsachen zu begegnen (*meet*) muß sie sich in der ungewöhnlichsten Weise schmiegen, allen Windungen der Schnür von Thatsachen folgen (1874. 1956. 1992. 2006. 2063), und dennoch kann sie niemals einen Fall zeigen, wo durch Contact allein, d. h. ohne chemische Action, ein Strom erzeugt wird.

2015) Wie einfach repräsentirt andererseits die chemische Theorie von der Erregung des Stroms die Thatsachen; so weit wir sie bis jetzt verfolgen können gehen sie Hand in Hand. Ohne chemische Action ist kein Strom; während der Einfluß der strengsten Fälle von *Contact*, wie von Silber und Zinn mit einander (1997), nichts bedeutet in dem Resultat. Zur ferneren Bestätigung steigt nicht, sondern sinkt die durch den Contact der Körper erzeugte erregende Kraft, so wie die chemischen Actionen abnehmen oder sich erschöpfen. Das erfolgende

Resultat ist in der Wirkung der erzeugten einhüllenden Flüssigkeit deutlich sichtbar (1918. 1953. 1966.).

2016) Sonach sollte, wie schon De la Rive gesagt, jede Reihefolge der Metalle, nur für die angewandte erregende Flüssigkeit construiert werden. Ferner sollte ein Nullpunkt in der Reihe angegeben werden; denn da die elektromotorische Kraft sowohl an der Anode als an der Kathode (2040. 2052), als an beiden liegen kann, so müßte diejenige Substanz (wenn es eine giebt) welche durchaus ohne erregende Kraft ist, den Nullpunkt bilden. Folgende Reihe von einigen Metallen und an deren Substanzen, in Bezug auf Salzsäure, kann als Erläuterung dienen:

{ *Bleihyperoxyd*
 { *Manganhyperoxyd*
 { *Eisenoxyd*
 GRAPHIT
 Rhodium
 Platin
 Gold
 Antimon
 Silber
 Kupfer
 Zink.

Hierin ist Graphit die neutrale Substanz. Die mit schrägen Lettern angeführten Substanzen sind thätig an der Kathode, die mit stehenden Lettern sind es an der Anode. Die oberen sind daher negativ gegen die unteren. Um solche Reihen so vollständig zu machen als im Kurzen erforderlich seyn wird, müßten Zahlen, welche vom Nullpunkt abgerechnet, die relative erregende Kraft ausdrückten, den Substanzen hinzugefügt werden.

(Schluss im nächsten Heft.)

VI. Thermochemische Untersuchungen; von H. Hefs.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus dem *Bullet. scientif. de l'acad. de St. Petersb.*)

(Fortsetzung von Bd. LII S 114.)

78) Außer der so eben erörterten Frage über die Constitution des sauren schwefelsauren Kalis giebt es eine andere, die, glaube ich, hier am Platz ist. Es fragt sich nämlich, ob die Sauerstoffsäuren, welche sich im Hydratzustande befinden, als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen. Zuzufolge dieser Theorie, die man Davy verdankt, und die Dulong zuerst auf die Constitution einer organischen Säure ausgedehnt hat, wird die Schwefelsäure $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ zu $\text{H}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ und das schwefelsaure Kali $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ zu $\text{K} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Es würde unnütz seyn, mich über diese beiden Alternativen auszulassen; in allen guten Lehrbüchern der Chemie schenkt man ihnen ganz die Beachtung, die sie verdienen. Alle Chemiker ersten Ranges kommen, nachdem sie alle Gründe dafür und dawider erschöpft haben, darin überein, die Frage als nicht entschieden zu betrachten, aber alle sind zugleich darüber eins, daß die Formel $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ die meisten Analogien für sich habe.

Sehen wir also, ob nicht das Studium der Interposition des Wärmestoffs uns zur Lösung des so oft und so vergeblich versuchten Problems führen könne.

79) Aus dem in den früheren Paragraphen Gesagten leuchtet ein, daß es eine wesentliche Bedingung ist, die Wärmemenge zu kennen, die von jedem, als Bestandtheil irgend einer Verbindung sich einordnenden wägbaren Atom verdrängt wird. Da die Schwierigkeiten des Versuchs nicht gleich sind für alle Verbindungen, so muß man diejenigen auswählen, welche am handlichsten sind.

Es scheint gleichgültig für die Wissenschaft zu seyn, ob die Frage für das schwefelsaure Wasser oder für das schwefelsaure Kali entschieden werden könne. Allein da das schwefelsaure Wasser uns mehr bekannte thermische Elemente liefert, so werde ich diesem den Vorzug geben. Die beiden Alternativen sind also, zu wissen, ob dieß Sulfat als $\text{H}+\ddot{\text{S}}$ oder als $\text{H}+\ddot{\ddot{\text{S}}}$ zusammengesetzt ist. Nehmen wir zuvörderst an, die Summe der entwickelten Wärmemengen sey gleich in beiden Fällen. Dann kommt die Frage darauf zurück, ihre Vertheilung zu kennen, und was die Summe betrifft, so wird sie offenbar zusammengesetzt seyn: 1) aus der Wärme, die durch Oxydation des Wasserstoffs zur Bildung des Wassers entwickelt wird, 2) aus der Wärme, die durch Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser verdrängt wird, 3) aus der Wärme, die durch Oxydation des Schwefels oder durch Bildung der Schwefelsäure entbunden wird.

80) Was die durch die Wasserbildung entwickelte Wärme betrifft, so kann sie als beinahe bekannt angesehen werden. Dulong hat gefunden, daß ein Liter Sauerstoff, bei 0° C. und $0^{\text{m}},76$ Druck, 6213 Wärme-Einheiten (d. h. die zur Erwärmung von 62,13 Grm. Wasser um 1° C. nöthige Wärme) liefert. Ich fand für dieselbe Gasmenge, im Mittel aus fünf Versuchen, 6229,2. Bezieht man diese Wärmemenge auf 1 Grm. Sauerstoff, das wir als Ausdruck für ein Atom nehmen wollen, so hat man 4337 und 4356. Nehmen wir 4350.

81) Wir haben früher gesehen, daß die wasserfreie Schwefelsäure, für die Einheit ihrer Menge, bei Verbindung mit dem ersten Atom Wasser, 310 Wärme entwickelt. Allein das Aequivalent der Schwefelsäure ist 5,01, wenn das des Sauerstoffs = 1. Beziehen wir also die angezeigte Wärmemenge auf 1 Grm. Sauerstoff, so haben wir 1550.

Die durch Oxydation des Schwefels entwickelte Wärmemenge ist schwer zu bestimmen. Ich glaubte anfangs

ohne Schwierigkeit dazu gelangen zu können. Dulong fand, im Mittel aus drei Versuchen, daß ein Gramm Schwefel bei Umwandlung in wasserfreie Schwefelsäure, 2601 Wärme liefere ¹⁾). Man brauchte also nur diese Zahl zu verdoppeln, um die Wärme von der Bildung eines Aequivalents Schwefel zu erhalten. Allein dieses würde die Summe der Wärme von drei Aequivalenten Sauerstoff seyn.

Um zu erfahren, welcher Theil dieser Summe von jedem der Sauerstoff-Aequivalente herrühre, glaubte ich zunächst, die bei Bildung der Schwefelsäure entstehende Wärme bestimmen zu müssen. Als ich indess die Verbrennung des Schwefels in einem Calorimeter ²⁾) mittelst eines Luftstroms vornehmen wollte, gelangte ich nicht zum Ziel. Ich fügte also der Luft so viel Sauerstoff zu, daß die Verbrennung unterhalten, doch aber keine Schwefelsäure gebildet wurde. In drei Versuchen erhielt ich für 1 Grm Schwefel.

1) 2744,3	Dulong	{	2719,5
2) 2532			2452
3) 2437			2632.

Man sieht, daß die Zahlen beider Reihen zwischen denselben Gränzen schwanken. Ich glaubte anfangs, es hätte sich Schwefelsäure gebildet. Ich machte also den zweiten Versuch, indem ich die Producte der Verbrennung mit dem Ueberschuß der Luft durch eine Reihe von zehn, halb mit Wasser gefüllter Condensatoren streichen ließ. Es ist klar, daß alle, oder wenigstens die meiste Schwefelsäure, die sich durch die Verbrennung gebildet haben mochte, in dem Wasser des ersten Condensators befinden mußte. Allein dieses enthielt nicht mehr Schwefelsäure als das Wasser des letzten Condensators, d. h.

1) *Compt. rend. T. VII p. 876.* (Annal. Bd. XXXV S. 466.)

2) Von ähnlicher Einrichtung wie der von Dulong, dessen Princip übrigens, so viel ich weiß, zuerst von J. Watt angegeben ist. S. Crell's Annalen, 1786, Bd. I S. 138.

es enthielt nur eine Spur; denn Chlorbarium erzeugte darin einen Niederschlag, der bis auf eine Spur unlöslichen Sulfats in Säuren löslich war. Ich wiederholte also den Versuch mit reinem Sauerstoff, erhielt aber dasselbe Resultat, d. h. diese Verbrennung erzeugte nur schweflige Säure. Wir haben also für die Erzeugung eines Aequivalents schwefliger Säure 5202.

83) Ich habe mehre Versuche gemacht, um die vom dritten Sauerstoffatom der Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge kennen zu lernen, aber ohne Erfolg. Ich werde nur summarisch davon sprechen. Die schweflige Säure übt auf die Salpetersäure eine instantane Wirkung aus, die zugleich heftig ist, so das man sich genöthigt sieht, sie zu mälsigen, durch Verdünnung der Salpetersäure bis zu einem gewissen Grad. Ich mußte dies Verfahren aufgeben: 1) weil man bei einer etwas beträchtlichen Menge Salpetersäure zu lange operiren muß, und dies die Angaben des Calorimeters unsicher macht, indem zu bedeutende Berichtigungen erforderlich werden; 2) weil selbst, wenn man vollkommen übereinstimmende Zahlen erhielte, sie doch nur Werth haben würden, wenn man die thermochemische Constitution der Salpetersäure vollkommen kennte, und so weit sind wir noch nicht.

Die schweflige Säure verwandelt das Bleihyperoxyd (Pb) augenblicklich in schwefelsaures Bleioxyd. Um daraus die gesuchte Zahl abzuleiten, muß man kennen: die Wärmemenge, welche bei Verbindung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd frei wird, und die Wärmemenge, welche das zweite Sauerstoffatom bei der Bildung des braunen Oxyds entwickelt. Die erstere Menge ist nicht schwierig zu erhalten; allein die zweite fehlte mir. — Ein anderes Mittel zu versuchen war: die Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff und schwefliger Säure mit Sauerstoff; allein das Zerplatzen eines meiner Gasometer, nöthigte mich, diesen Weg zu ver-

lassen, um ihn, nachdem einige Abänderungen an den Apparaten angebracht worden, wieder aufzunehmen.

84) Für den Augenblick wollen wir uns also mit einer Voraussetzung begnügen. Offenbar würde die Annahme abgeschmackt seyn, daß das letzte Atom mehr Wärme entwickle als das erste und zweite; wahrscheinlich ist, daß es weniger entwickelt; allein, nehmen wir an, die drei Atome entwickeln eine gleiche Wärmemenge, dann haben wir für die Summe der entwickelten Wärme:

aus der	}	S	mit 2O	=	5202	
Verbin-		SO ²	-	O	=	2601
dung		H ²	-	O	=	4350
von		H	-	S̄	=	1550
						13703.

Sehen wir jetzt die Vertheilung der Wärme in der Hypothese, daß die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $H + \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$ vorgestellt werde. Auch hier nehme ich an, daß jedes der vier Atome eine gleiche Wärmemenge entwickle und die Summe constant bleibe. Dann haben wir: Wärme aus der Verbindung

von S	mit 2O	5202
- SO ²	- O	2601
- SO ³	- O	2601
- SO ⁴	- H	3298
		13702.

Wir sehen, daß selbst in der so wahrscheinlichen Voraussetzung ein jedes der vier Sauerstoffatome gleichviel Wärme entwickle, diese Formel zu einer offenbaren Ungereimtheit führt, zu der Annahme nämlich, daß der Wasserstoff zu $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$ eine Verwandtschaft hätte größer als die, welche die Elemente dieser hypothetischen Substanz unter einander verknüpfte, und daß, ungeachtet dieser großen Verschiedenheit, der Sauerstoff mit der wasserfreien Schwefelsäure ($\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$) verbunden bliebe, und nicht zum Wasserstoff (H) überginge, obwohl er mit

diesem letzteren 4350 und mit \ddot{S} blofs 2601 Wärme entwickelt.

Um recht die Unmöglichkeit der Annahme dieser Hypothese einzusehen, braucht man nur zu bedenken mit welcher Leichtigkeit der Wasserstoff, der schon verbunden ist, d. h. der seinen Wärmestoff zum Theil verloren hat, der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht. Man darf z. B. nur Schwefelwasserstoffgas durch eine mit Schwefelsäurehydrat ($H\ddot{S}$) befeuchtete Röhre treiben, um sogleich eine Ablagerung von Schwefel zu sehen, deren Ursprung nicht zweifelhaft seyn kann, da man fast zu gleicher Zeit am andern Ende der Röhre einen sehr starken Geruch nach schwefliger Säure verspürt. Hr. A. Vogel giebt sogar an, dafs diese Wirkung erst aufhöre, wenn die Säure mit drei Atomen Wasser verdünnt ist ¹⁾. Noch mehr, man erwähnt sogar, dafs der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure Sauerstoff entziehe.

Noch gröfser würden die Schwierigkeiten, wenn man das Kalium in Gegenwart von \ddot{S} voraussetzt. Da das Kalium weit mehr Wärme mit dem Sauerstoff entwickelt als der Wasserstoff, so müfste man voraussetzen, dafs die Verbindung \ddot{S} neben ihm bestehe, während wir wissen, dafs schon $K\ddot{S}$ Sauerstoff an das Kalium abtritt.

Es bleibt also den Vertheidigern der Theorie, welche die wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren ansehen, nur eine Hypothese, die: dafs die Summe des entwickelten Wärmestoffs nicht constant wäre. Wenn man ein wenig nachdenkt, so sieht man bald, dafs dies darauf hinausläuft, zu sagen, die Elemente behalten in diesen Verbindungen einen Theil ihres Wärmestoffs, der, unserer Annahme nach, entwickelt werden mufs. Allein da dies nur von Verbindungen angenommen werden kann, die eine wenig stabile Constitution besitzen, und, unter

1) Handbuch der theoretischen Chemie, von L. Gmelin, 1827, Bd. I S. 318.

Wärme-Entwicklung, leicht zu der andern Ordnung übergehen, so glaube ich, daß der partheiischste Vertheidiger der Theorie von den Wasserstoffsäuren Anstand nehmen werde, diese Theorie auf das schwefelsaure Kali anzuwenden.

Man sieht aus dem oben Gesagten, daß jede aus einem andern Zweige der Wissenschaft geschöpfte Betrachtung, die zur Annahme der Formel $K\overset{\cdot\cdot}{S}$ (*Oxysulphion of potassium*, Daniell; *Sulphatoxide*, Graham) führen würde, zu einem ungereimten Resultate führt, folglich entweder im Princip oder in der Anwendung auf falschen Schlüssen beruht.

85) In der letzten Zeit ist eine sehr merkwürdige Arbeit von Hrn. Daniell erschienen ¹⁾. In dieser Arbeit, die ich für ein Muster wissenschaftlicher Unpartheillichkeit halte, hat Hr. Daniell, mittelst einer constanten Säule, die Wirkung eines Volta'schen Stromes auf Salzlösungen untersucht. Er schaltete in die Kette zwei Zersetzungs-Apparate ein, von denen der eine ein bloßes Voltameter voll Schwefelsäure war, der andere aber ein Voltameter mit zwei Zellen, die durch eine gekrümmte Röhre verbunden und mit einer Salzlösung gefüllt waren. Der Verfasser fand, daß beide Voltameter eine gleiche Menge Gas lieferten, d. h. daß die Menge des zersetzten Wassers in beiden gleich war. Als er aber aus einer der Zellen des Voltameters mit Scheidewand die Salzlösung herausnahm, fand er, daß eine Zersetzung des Salzes und Fortführung seiner Bestandtheile stattgefunden hatte. Die zur Zinkode hingeführte Menge Säure war äquivalent (oder beinahe) der entwickelten Sauerstoffmenge, und die zur Platinode hingeführte Menge Base entsprach dem entwickelten Wasserstoff. Um sich über diesen Versuch aufzuklären, ersetzte der Verfasser das einfache Voltameter durch eine Glasröhre, in der Chlor-

1) F. Daniell, *on the electrolysis of secondary compounds*. *Philosoph. Transact.* 1839, p. 99, et 1840, p. 209.

blei schmelzend erhalten wurde. Es setzte sich Blei an der Platinode ab, während sich an der mit Graphit bewaffneten Zinkode Chlor entwickelte. Die Menge des abgelagerten Bleis fand sich äquivalent [der in dem Zellen-Voltmeter, welches die Salzlösung enthielt, entwickelten Wasserstoffmenge.

Aus diesem Versuche schließt er, daß, da eine und dieselbe Kraft, wenn sie unter gleichen Umständen wirkt, nicht eine einfache Wirkung auf einen Punkt und eine doppelte auf einen andern ausüben könne, das Erscheinen des Gases in dem Zellen-Voltmeter nur eine sekundäre Wirkung sey, die sich nur folgendermaßen erklären lasse: das schwefelsaure Kali ist eigentlich $K+S$. Der Strom führt K zur Platinode, wo es Wasser zersetzt und Wasserstoff entbindet, und S zur Zinkode, wo sich unter Sauerstoff-Entwicklung wasserhaltige Schwefelsäure bildet. Diefs Resultat steht, wie man sieht, in offenem Widerspruch mit dem, zu welchem man durch die Thermochemie geführt wird. Diefs zwingt mich, seine Haltbarkeit näher zu prüfen.

86) Offenbar ist der eben angeführte Schluß nur zulässig in der Annahme, daß das Voltmeter ein absolutes Maafs der Wirkung des Volta'schen Stromes liefere. Meines Wissens berechtigt aber nicht nur nichts zu dieser Voraussetzung, sondern diese beruht sogar auf einer andern noch weit gewagteren Hypothese ¹⁾, die

1) Die Deutlichkeit, mit der Hr. Daniell sich ausdrückt, kann keinen Zweifel bei dem Leser zurücklassen. Man liest in seiner Abhandlung p. 108: *Indeed, we must lay it down as a fundamental principle, in discussing the results of all these experiments, that the force which we have measured by its definite action, at any one point of a circuit cannot perform more than an equivalent proportion of work at any other point of the same circuit etc.*

The sum of the forces which held together any number of ions in a compound electrolyte could, moreover, only have been equal to the force which held together the elements of a

nämlich, *dafs die Kraft, welche die Elemente irgend eines zusammengesetzten Körpers verbunden hält, durchaus gleich sey der Kraft, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyten vereinigt hält.* Hier ist eine *Petitio principii*.

Wenn die sonach zur Basis des ganzen Systems angenommene Hypothese wahrscheinlich wäre, so könnte man sich noch einer Täuschung hingeben; allein sie hat alle Analogien der Chemie gegen sich. Wir wissen fast noch nichts über die Verwandtschaft; wenn es aber erlaubt ist, aus allen dahin gehörigen Thatsachen einen einzigen Schluss zu ziehen, so ist es der, *dafs sie sicherlich ihre Wirkung nicht in gleichem Grade auf alle Substanzen ausübt.*

Die nothwendige Folge hievon ist, *dafs alle Versuche, welche man als Beweise angeführt hat, eine ganz andere Auslegung erleiden werden, als man von ihnen machte.* Ich will nur ein einziges Beispiel auswählen, dieselben Versuche, welche Hr. Daniell anführt. Der nämliche Strom liefert in einem der Apparate ein Atom Blei und ein Atom Chlor, und in dem andern ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, nebst einem Atom Kali und einem Atom Schwefelsäure. Hier haben wir also zwei Atome an einer Seite und vier an der andern, und man versichert, *dafs zwei und vier eine Gleichheit bilden!* — Um diese Behauptung zu rechtfertigen sagt man, *das Atom Sauerstoff und das Atom Wasserstoff seyen secundäre Producte.* Offenbar liegt in dem Ausdruck *secundäres Product* die Auflösung des Räthsels. Man nimmt ihn in einer Bedeutung, welche die Chemie nicht anerkennt. Gesetzt, um nichts unbestimmt zu lassen, *das Chlorblei wäre vollkommen löslich in Aether*

single electrolyte, electrolyzed at the same moment in one circuit. We cannot admit that after the decomposition of the water there was any excess of force applicable to the decomposition of the salt.

oder einer anderen Flüssigkeit, welche der Strom nicht zersetzt. Es setzt sich Blei ab, und das frei gemachte Chlor wird von der Flüssigkeit absorbirt; statt des Chlors wird sich ein gleiches Volum Chlorwasserstoff zersetzen. Hier würde man mit Recht sagen: die Chlorwasserstoffsäure ist ein secundäres Product. Allein man bemerke wohl, dieß secundäre Product hat sich nicht umsonst gebildet. Die Hälfte des Chlors ist in der Flüssigkeit geblieben, und hat ein gleiches Volum Wasserstoff ausgeschieden. Die Summe der entwickelten (in Freiheit gesetzten) Elemente bleibt durchaus dieselbe; es fand nur eine Substitution statt. Wenn die Kraft, welche, unserer Voraussetzung nach, nur zwei Atome zersetzen kann, ihre ganze Wirkung ausübt, so wird sie auf keine Weise vier Atome zersetzen. Dieß versteht die Chemie unter secundärer Action; sie läßt eine Transformation zu, aber keineswegs eine Verdopplung der Wirkung, die mit den best begründeten Principien der Theorie der Aequivalente im Widerspruch stände.

87) Könnten noch einige meiner Leser, die vielleicht die Wichtigkeit der schönen Substitutionstheorie, die wir Hrn. Dumas verdanken, nicht ganz eingesehen hätten, Zweifel hegen an der Triftigkeit meiner Argumentation, und an diese Theorie appelliren, wie es geschehen ist, so bemerke ich, daß die Substitutionstheorie vermöge ihrer Natur mit der der Aequivalente zusammenfällt und niemals mit dieser in Widerspruch treten kann. — Allein kehren wir zur Abhandlung des Hrn. Daniell zurück.

Dieser geschickte Beobachter, der nichts versäumt hat, um sich aufzuklären, erwähnt, daß ein Thermometer in dem Zellen-Voltmeter, worin die Zersetzung des Salzes geschah, eine Temperatur von 130° F. (54°,4 C.) anzeigte, während ein Thermometer in dem einfachen Voltmeter nur 67° F. (19°,4 C.) angab. Erinnet man sich nun der nothwendigen Folgerungen aus meinen thermochemischen Untersuchungen, so sieht man, daß die

Ausscheidung der Schwefelsäure an der einen Seite und des Kalis an der andern nicht geschehen konnte, ohne dafs nicht eine bestimmte Wärmemenge gebunden und dadurch für die Beobachtung unwahrnehmbar wird; daraus folgt, dafs die scheinbare Wärme-Entwicklung noch unterhalb der wahren blieb. Es ist also ganz klar, dafs die *Summe der ausgeübten Wirkung* nicht gleich war in beiden Apparaten.

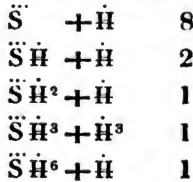
88) Eine nothwendige Folge von diesem Resultat ist: dafs ein Theil des Stroms den einen Apparat durchlief, ohne darin eine merkliche Wirkung zu erzeugen. Dieses Resultat wird durch die ersten Versuche des Hrn. Faraday bestätigt, da derselbe fand, dafs die Zersetzung nicht eher begann ehe der Strom nicht einen gewissen Grad von Intensität erlangt hatte, so wie noch durch viele andere, die der berühmte Verfasser anders auslegt. So lange man einem Schriftsteller nur eine *Petitio principii* vorwerfen kann, giebt es für ihn eine Alternative, die: die Wahrheit geahnet zu haben. Sobald aber seine Schlüsse mit andern Thatsachen in Widerspruch stehen, muß man erstere einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen. Die Versuche unseres Kollegen Hrn. Jacobi ¹⁾, welche eine Beziehung zwischen der Ablenkung der Magnetsnadel und der vom Voltmeter gelieferten Gasmenge aufstellen, verlieren dadurch nichts von ihrem Werth; allein sie geben nicht besser ein absolutes Maafs als das Voltmeter, welches (wenn man nur diesen Vergleich erlauben will) für den Strom nichts mehr als ein Thermometer für die Wärme ist; diess giebt die Temperatur, aber nicht die absolute Wärmemenge.

Hoffentlich begreift man leicht, dafs es nicht meine Absicht ist, einen Gegenstand zu verfolgen, dessen sich schon so geschickte Hände bemächtigt haben, und dafs es für mich hinreicht, die Gründe anzugeben, weshalb ich nicht den Schluß für gültig halten kann, den man geglaubt hat auf die Constitution der Salze ausdehnen zu können, und der im Widerspruch steht mit den thermochemischen Untersuchungen, die mich beschäftigen.

89) Ich hatte früher (§. 12) gefunden, dafs, wenn Schwefelsäure von der durch die Formel angezeigten Zusammensetzung verbunden wurde mit einer eben so angezeigten Zahl von Atomen (Wasser), das Verhältniß

1) *Bullet. scient. T. V p. 353. (Annal. Bd. XXXVIII S. 26.)*

der entwickelten Wärmemengen folgendermassen durch die daneben gesetzten Zahlen ausgedrückt werden könne.



Hieraus sieht man, dafs das dritte hinzugefügte Wasseratom eine Wärme-Einheit entwickelt. Allein, wie verhält sich diese Einheit, für welche wir früher die Zahl 38,9 gefunden haben, wenn man fortfährt die Säure zu verdünnen? Wir sehen, dafs es gerade drei Atome Wasser bedarf, um diese Wärmemenge zu entwickeln, wenn wir uns der Säure $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{H}}^3$ bedienen. Es fragt sich nun, wie viel das vierte, fünfte, sechste Wasseratom entwickle. Man könnte anfangs meinen, das vierte Atom entwickle halb so viel als das dritte, und so fort die übrigen. Allein die feste Gränze von drei Atomen Wasser für die Wärme-Einheit oder 38,9 beweist, dafs dem nicht so seyn könne. Nur die Erfahrung kann also die Frage entscheiden. Da indess die Wärmemenge sehr schwach wird, so steigen die Unsicherheiten des Versuchs in demselben Verhältnifs als die Zahl abnimmt. Ich habe erhalten:

im Calorimeter:	durch die Mengungsmethode:
21,8	21,44
21,2	20,48
20,08	21,20
Mittel <u>21,02</u>	Mittel <u>21,04.</u>

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs diese Ziffer sehr von der Wahrheit abweicht. Allein wie auslegen? darf man voraussetzen, sie sey $\frac{1}{2}$, dann würde die Einheit 42, eine offenbar zu hohe Zahl. Bei Fortsetzung derselben Untersuchung für das fünfte und sechste Atom erhielt ich Zahlen, von denen ich mir keine klare Rechenschaft geben konnte; allein da die Wärme-Entwicklung zu schwach wird, um, bei der angewandten Methode, gute Resultate zu geben, so wollen wir für den Augenblick diese Untersuchung fallen lassen und beim vierten Wasseratom stehen bleiben. Es nähert sich genugsam der Hälfte, um

vorauszusetzen, daß die Abweichung davon von Beobachtungsfehlern herrührt. Allein, auf welcher Seite lagen die Fehler?

Es war natürlich zu meinen, daß die Zahl 38,9, als nach der ganzen, von der Säure gelieferten Wärmemenge bestimmt, zu klein sey, weil die Beobachtung an größeren Temperatur-Erhöhungen gemacht wurde, und sich wohl voraussetzen liefs, daß dabei nicht jeder Verlust vermieden worden. Ich hielt es daher für nöthig diese Zahl zu prüfen. Früher bereitete und versuchte ich nach und nach die Säuren $\text{H}\ddot{\text{S}}$, dann $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$, dann $\text{H}^3\ddot{\text{S}}$ u. s. w. Schon die Bereitung einer Säure von festgesetztem Wassergehalt konnte eine Fehlerquelle seyn. Ich hatte nicht mehr nöthig zu diesem Mittel zu greifen. Um jede Umschreibung zu vermeiden, will ich die Zahl 38,9 ein Wärme-Aequivalent nennen. Die Anzahl der Wärme-Aequivalente, welche jede Säure entwickelt, kann als sicher bekannt angesehen werden; es bleibt nur übrig, dieses Aequivalent selber zu verificiren. Ich konnte also eine Säure von irgend einer Dichte nehmen, sobald nur ihre Zusammensetzung bekannt war. Diefs ist besonders vortheilhaft für eine Säure von der Dichte 1,84, welche sich der Zusammensetzung $\text{H}\ddot{\text{S}}$ nähert. Bei dieser Dichte sind die Angaben des Aräometers sehr unsicher; das Beste ist, die Säure mit einer bekannten Menge Wasser zu verdünnen, dann ihre Dichtigkeit zu nehmen und ihre Zusammensetzung zu berechnen.

Gesetzt also wir hätten gefunden, die angewandte Säure enthalte a wasserfreie Säure im Zustand von $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$, so ist klar, daß $\text{H}\ddot{\text{S}}$, wenn es mit so viel Wasser verdünnt worden, um $\text{H}^6\ddot{\text{S}}$ zu geben, vier Wärme-Aequivalente entwickeln wird, während $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$, bis zur selben Gränze verdünnt, nur zwei giebt. Wir haben also zur Herleitung des Werthes des Wärme-Aequivalents:

$$x = \frac{Mt'}{4a + 2b},$$

worin M die Masse des Calorimeters mit seinem Inhalt, berichtet wegen der specifischen Wärme, und t' die Temperatur-Erhöhung ist. Wesentlich ist zu bemerken, daß man die größte Sorgfalt darauf verwenden muß,

dafs die Säure beim Ausgang aus dem Versuch möglichst genau die Zusammensetzung $\dot{H}^6 \ddot{S}$ oder $\dot{H}^4 \ddot{S}$ habe. Ich habe mehrmals diese letztere Alternative gewählt, weil sie der Zahl einen etwas gröfseren Werth zu geben trachten mußte. Die so erhaltenen Werthe von x waren:

38,88

38,28

38,09

38,83

39,23

39,23

Mittel 38,85.

Diese Versuche wurden in einem weit gröfseren Calorimeter, als ich früher benutzte, gemacht, und die angewandte Säure ($\dot{H} \ddot{S}$) ging von 1,5 bis 2 Kilogrammen. Ich glaubte hier der Anführung der Details überhoben zu seyn, weil die oben auseinandergesetzten Gründe mir die Pflicht auflegen, die absolute Bestimmung des Aequivalents mit aller möglichen Strenge wieder vorzunehmen. Die für das Aequivalent erhaltene Zahl ist also fast dieselbe, welche ich früher erhalten hatte. Mehre Versuche, denen ich nicht ganz die gewünschte Genauigkeit geben konnte, liefsen mich vermuthen, dafs die Theilung dieses Aequivalenten nicht über die Hälfte hinaus getrieben werden konnte, was darauf zurückkommt zu sagen, 38,85 sey das einfache oder doppelte Aequivalent, ohne dafs es mir möglich ist, mich für die eine oder die andere Alternative zu entscheiden. Diefs ist ein Fall, der bei der Bestimmung des Aequivalentes wägbarer Stoffe vorkommt. Wenn es aber ein untheilbares Aequivalent giebt, kann es nicht von einer zur andern Substanz variiren, sondern muß für alle dasselbe seyn. Um mich über diese wichtige Frage aufzuklären, wandte ich mich zu der Salpetersäure.

(Fortsetzung im nächsten Hest.)

I. *Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze;*
von A. Schrötter,

Professor der Chemie und Physik am Joanneum zu Grätz.

Das Verhalten des Chromoxyds zur Schwefelsäure ist bisher nicht näher untersucht worden, obwohl beide Körper sowohl für die Theorie der Chemie, als für die Praxis von großer Wichtigkeit sind. Alles darüber Bekannte beschränkt sich darauf, daß sich das Hydrat dieses Oxydes sehr leicht in der Schwefelsäure löst, und damit eine grüne, nicht krystallisirbare, nach dem Abdampfen bis zur Trockenheit gummiartige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse bildet, welche, der Analogie mit den andern schwefelsauren Salzen gemäß, die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ haben soll ¹⁾.

Als ich mich mit der Untersuchung des Chromstickstoffs beschäftigte ²⁾ war ich genöthigt, manche etwas ferner liegende Verbindungen dieses Metalles zu studiren, wobei ich Gelegenheit hatte, einige Erscheinungen zu beobachten, die mich schliessen ließen, daß die Zusammensetzung des in der wässrigen Lösung enthaltenen Salzes nicht immer dieselbe sey, sondern, daß die Schwefelsäure mit dem Chromoxyde verschiedene Salze bilde, gleich wie mit den Oxyden anderer Metalle.

Diejenige Erscheinung, durch welche ich zuerst zur näheren Untersuchung dieses Gegenstandes veranlaßt

1) Berzelius, Lehrbuch, Bd. IV S. 746. — C. Gmelin, Handbuch, Bd. I S. 851.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie, von Wöhler und Liebig, Bd. XXXVII S. 129.

wurde, war, daß eine viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung von Chromoxyd beim fortgesetzten Erhitzen bis zu einer Temperatur, bei welcher bereits die Säure entweicht, plötzlich die grüne Farbe gänzlich verliert, und ein blaß pürsichblüthrothes Pulver fallen läßt, während die darüberstehende klare Flüssigkeit reine Schwefelsäure ist, die keine Spur Chromoxyd aufgelöst enthält. Eine mit Chromoxyd gesättigte Säure hingegen zeigt diese Erscheinung nicht, indem sie unter gleichen Umständen nur eine grüne Masse giebt, die, ohne weiter ihre Farbe zu verändern, bei schwacher Rothglühbitze vollständig zerlegt wird und Chromoxyd zurückläßt. Nach diesem Verhalten war es zu vermuthen, daß im letzteren Falle eine basische Verbindung gebildet werde.

Um hierüber Gewißheit zu erhalten, wurde so viel noch feuchtes Chromoxydhydrat in Schwefelsäure gelöst, als diese bei starker Eindickung der Flüssigkeit durch längeres Kochen noch aufzunehmen vermochte; die so erhaltene, dunkelgrüne, immer noch sauer reagirende Flüssigkeit wurde nun analysirt, und zu diesem Behufe Chlorwasserstoffsäure zu derselben gesetzt, um die Bildung eines Doppelsalzes bei der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak zu verhindern; es ergab sich, daß in derselben auf

50,685 Chromoxyd

49,315 Schwefelsäure

kommen, welchen resp. 15,15 und 29,52 Sauerstoff entsprechen, dessen Menge sich also in Basis und Säure wie 1 : 2 verhält.

Daß diese Zusammensetzung nicht etwa zufällig, sondern constant dieselbe ist, geht daraus hervor, daß ein zweiter Versuch mit einer auf die oben angegebene Weise aufs Neue bereiteten Lösung genau dieselben Resultate gab, nämlich

Chromoxyd	50,19	15,00 Sauerstoff
Schwefelsäure	49,81	29,82 -

Es entspricht also das in einer Lösung, wo die Schwefelsäure so viel Chromoxyd als möglich aufgenommen hat, enthaltene schwefelsaure Chromoxydsalz der Formel:



und kann demnach als eine basische Verbindung, welche dem ersten Hydrate der Schwefelsäure, nämlich $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ analog ist, betrachtet werden, wo das eine Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Chromoxyd ersetzt wurde.

Ich will hier noch bemerken, dafs das bei 100°C . getrocknete Chromoxydrat nach mehreren damit vorgenommenen Analysen genau 6 At. Wasser enthält, also durch die Formel



dargestellt wird.

Krystallisirt konnte dieses basische Salz nicht erhalten werden, es giebt sowohl beim langsamen als schnellen Eintrocknen immer nur eine grüne nicht krystallinische Masse.

Wird zu der concentrirten Lösung des hier beschriebenen basischen schwefelsauren Chromoxyds, das in Zukunft immer mit (a) bezeichnet werden soll, genug Wasser gesetzt, so entsteht eine Trübung, welche die Folge einer Zerlegung ist, indem sich aus der dunkelgrünen Flüssigkeit ein lichtgrünes Pulver ausscheidet, das sich leicht absetzt. Bei stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit erfolgt dieselbe Zerlegung auf's Neue, während die unzerlegt bleibende Flüssigkeit immer klarer und durchsichtiger erscheint. Ganz wie die Verdünnung wirkt auch die Erwärmung; denn eine klare Flüssigkeit wird beim Concentriren trübe, und es scheidet sich dasselbe grüne Pulver, wie bei der Verdünnung mit Wasser, ab. Dampft man eine, entweder durch Erwärmung oder durch Ver-

dünnung mit Wasser zersetzte Flüssigkeit ab, so löst sich bei einer gewissen Concentration derselben, der abgetrennte Theil wieder auf, und die Flüssigkeit kehrt in den ursprünglichen Zustand zurück.

Man sieht, daß sich die Lösung des basischen schwefelsauren Chromoxyds (*a*) ganz so verhält, wie die des basischen schwefelsauren Eisenoxyds, bei welchem Scheerer¹⁾ diese Erscheinungen näher untersucht hat.

Das bei der Erwärmung der obigen Lösung (*a*) sich abscheidende grüne Pulver wurde bei 100° getrocknet, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann auf die gewöhnliche Weise untersucht; zwei Analysen gaben:

Chromoxyd	53,476	52,559
Schwefelsäure	18,539	18,042
Wasser	27,985	28,429.

Nach diesen beiden Analysen verhält sich der Sauerstoffgehalt des Chromoxyds zu dem der Schwefelsäure sehr nahe wie 3 : 2; das wasserfreie Salz ist demnach nach der Formel



zusammengesetzt. In Betreff des Wassergehalts findet indess einige Ungewißheit statt, da das Salz sehr hygroskopisch ist, und sich daher nicht genau abwiegen läßt. Aus den meisten der hier angestellten Versuche kann man jedoch mit vieler Wahrscheinlichkeit schließen, daß das bei 100° sorgfältig getrocknete Salz 12 Aeq. Wasser enthält. Die oben angeführten Analysen geben etwas mehr. Bei stärkerer Erhitzung giebt das Salz dieses Wasser vollständig ab, ohne vorher zu schmelzen oder sich sonst zu verändern. Bei schwacher Glühhitze wird es ganz zerlegt, und hinterläßt ein ziemlich dunkel gefärbtes Chromoxyd.

Im Wasser ist das Salz unlöslich, von den meisten Säuren wird es jedoch gelöst, dies erfolgt aber um so schwieriger, je schärfer dasselbe getrocknet wurde. Aetz-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIV S. 453.

kali sowohl als kohleensaures Kali entziehen ihm nach längerer Digestion die Säure.

Da, wie vorher angegeben wurde, die Dichte der Lösung des Salzes (*a*) in einem bestimmten Verhältnisse mit der Temperatur steht, bei welcher sie zerlegt wird, so schien es der Mühe werth diesen Zusammenhang näher auszumitteln. Zu diesem Behufe wurde ein Theil der concentrirten Lösung des Salzes (*a*) mit viel Wasser verdünnt, und die so erhaltene, ziemlich licht gefärbte, von dem unlöslichen Theile abgesonderte Flüssigkeit zum Verdünnen des noch concentrirten Theiles gebraucht, wobei keine Zersetzung erfolgte. Auf diese Weise war es möglich, klare Lösungen von beliebiger Dichte zu erhalten, deren Zersetzungstemperatur sich bestimmen liefs. Diefs war aber schwieriger als es auf den ersten Blick erscheinen mag, indem der erste Moment der Trübung sehr leicht zu übersehen ist, was bedeutende Fehler in den Temperaturbestimmungen veruursachen konnte. Bei einiger Uebung kann man indess Beobachtungen erhalten, die selten um 2° C. divergiren. Es ergab sich auf diese Weise, dafs wenn die Flüssigkeit eine Dichte von 1,219 hat, sie ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzt werden kann. Die übrigen Beobachtungen enthält die folgende Tabelle, deren erste Spalte die Dichten, und deren zweite die Temperaturen, bei welchen die Zersetzung derselben erfolgt, angiebt.

1,166	57° C.	1,031	64° C.
1,077	59	1,028	63
1,050	59	1,025	60
1,043	60	1,022	57
1,037	64	1,002	45
1,034	64	1,001	55.

Obwohl diese Beobachtungen weder an Zahl noch an Genauigkeit genügend sind, um daraus den Zusammenhang zwischen Dichten und Zersetzungstemperaturen durch eine Gleichung darstellen zu können, so reichen

sie doch hien zu zeigen, daß anfangs mit der Abnahme der Dichte die Temperatur der Zerlegung wächst, bis bei einer Dichte von 1,034 diese ihr Maximum, d. i. 64°, erreicht. Bei weiterer Abnahme der Dichte nimmt diese Temperatur wieder ab, und sinkt endlich bis 45°, wenn die Flüssigkeit die geringe Dichte von 1,002 hat. Bei noch stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit, wo die Differenzen der Dichten bereits zu gering werden, um sich mit Sicherheit bestimmen zu lassen, nimmt die Zersetzungstemperatur wieder zu, so daß es eine sehr concentrirte und eine sehr verdünnte Flüssigkeit giebt, die beide durch Erhitzung bis zum Sieden nicht zerlegt werden.

Ich muß hier noch, ehe ich weiter gehe, die Farbenverhältnisse der grünen Lösung des basischen schwefelsauren Chromoxyds (*a*) erwähnen, da dieselben für die Kenntniß der hier zu besprechenden Chromoxydsalze wie die Folge lehren wird, von Wichtigkeit sind.

Wird nämlich die grüne Lösung in einem dunklen Orte vor eine Kerzenflamme gehalten, oder im direct durchscheinenden Sonnenlichte, d. h. also in einem Lichte das viel Gelb enthält, besehen, so zeigt sie ganz die Farbe einer Lösung des gewöhnlichen Chromalauns unter gleichen Umständen, nämlich rubinroth. Die Farbe ändert sich aber durch Erhitzung nicht wie beim Chromalaun, wenn die Lösung so concentrirt ist, daß sie dabei nicht zerlegt wird. Ist letzteres der Fall, so erscheint die wieder klar gewordene Flüssigkeit wie zuvor im durchgelassenen Lichte rubinroth, nur ist sie wegen der großen Verdünnung weniger intensiv gefärbt.

Bemerkenswerth ist der Umstand, daß selbst das noch feuchte Chromoxydhydrat dieselbe Erscheinung zeigt. Bringt man nämlich etwas davon zwischen zwei Glasplatten, und drückt diese, um die dazwischen befindliche Schicht genug dünn zu machen, an einander, so sieht man sie beim durchgelassenen Lichte deutlich roth ge-

färbt. Diefs ist aber nach Entfernung des Wassers nicht mehr der Fall.

Untersuchen wir nun den Fall, wo das Chromoxyd mit mehr Schwefelsäure, als zu dessen Lösung nothwendig ist, in Berührung kommt. Es wurde schon oben erwähnt, dafs wenn man einer Lösung des schwefelsauren Chromoxyds einen hinreichenden Ueberschufs von Schwefelsäure hinzufügt, und dieselbe so weit erhitzt, dafs letztere zu entweichen anfängt, die breiartige Masse, welche bis dahin grün war, sich plötzlich blafs pflirsichblüthroth zu färben beginnt. Hat man einen so bedeutenden Ueberschufs an Schwefelsäure genommen, dafs die Flüssigkeit nicht breiartig werden kann, so fängt plötzlich an die grüne Farbe derselben zu verschwinden, und ein blafs pflirsichblüthrother Niederschlag setzt sich zu Boden, während die darüberstehende ganz klare Schwefelsäure kein Chromoxyd aufgelöst behält.

Der so erhaltene rothe Körper, dessen Farbe beim Erkalten viel blasser, fast grau wird, ist im Wasser, selbst bei längerem Kochen mit demselben, unlöslich. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wirken auf denselben gar nicht, eben so wenig Ammoniakflüssigkeit. Wird dieser Körper aber mit kohlen-saurem Kali gekocht, so scheidet sich Chromoxyd unter Bildung von schwefelsaurem Kali ab; diefs erfolgt indefs sehr langsam und unvollständig. Bei Anwendung von Aetzkalilösung geschieht diefs aber leicht, so wie beim Schmelzen mit demselben. Aehnliches erfolgt mit Natron.

Bei anhaltendem Glühen über der Spirituslampe wird dieser Körper in Chromoxyd verwandelt, während die Schwefelsäure entweicht.

Aus allem diesen geht hervor, dafs der hier beschriebene Körper, wie zu erwarten war, aus Schwefelsäure und Chromoxyd bestehe, und es bleibt nur noch auszu-

mitteln übrig, in welchem Verhältnisse dieß der Fall ist. Zu diesem Behufe wurde derselbe so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr auf Schwefelsäure reagierte, und dann vollkommen bei 100° C. getrocknet.

1,34 Grm. desselben wurden nun mit einer Kalilauge längere Zeit gekocht, und nachdem die oben angeführte Zersetzung erfolgt war, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Alles zu einer klaren grünen Flüssigkeit löste. Diese wurde nun nach einander mit Ammoniak, und dann mit Chlorbarium zerlegt, wodurch sich ergab, daß 100 Th. des Salzes

Chromoxyd	40,081	Sauerstoff	11,98
Schwefelsäure	59,394	-	35,55
	<hr/>		
	99,475		

enthielten. Die Sauerstoffmengen dieser beiden Bestandtheile verhalten sich genau wie 1 : 3, und die Formel für das Salz ist:



es ist also *neutrales schwefelsaures Chromoxyd im wasserfreien Zustande*. Es theilt somit auch das schwefelsaure Chromoxyd die Eigenschaft so vieler anderer Körper, z. B. des Chromchlorids, einmal seines Wassers beraubt, in allen Flüssigkeiten unlöslich geworden zu seyn.

Interessant ist das Farbenverhältniß des wasserfreien schwefelsauren Chromoxyds (c).

In directem Sonnenlichte erscheint dasselbe nämlich sehr blafsgrün (das graulichweiße der Mineralogen mit einer sehr schwachen Beimengung von Grün). Das Grün ist jedoch nicht jedem Auge bemerklich, indem Viele es für rein Grau halten. An einem nicht von directem Sonnenlichte getroffenen Orte verschwindet das schwache Grün, und es erscheint dafür ein eben so blasses Roth, das von den Meisten bemerkt wird. Kerzenlicht bringt dieselbe Erscheinung in noch viel höherem Grade und

noch unzweideutiger hervor; denn bringt man das Pulver in einen finstern, blofs von einer Kerze erleuchteten Ort, so erscheint es jedem Auge sehr schön spahngrün. Bei jedesmaligem Erwärmen wird das Salz schön pflirsichblüthroth, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder vollkommen an. Es ist merkwürdig, dafs fast alle Chromverbindungen, wie z. B. die Chromsäure, das einfache chromsaure Kali und Natron, das chromsaure Bleioxyd u. s. w., eine ganz ähnliche Farbenveränderung bei der Erwärmung zeigen.

Erhitzt man das Salz (*c*) in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum schwachen Glühen, so erhält man, während Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel entweichen, Chromoxyd. Es verhält sich also das schwefelsaure Chromoxyd bei der Erwärmung sowohl für sich, als in Wasserstoffgas, wie die schwefelsaure Thonerde.

Obwohl man durch das eben beschriebene neutrale wasserfreie Salz (*c*) keine wässrige Lösung von derselben Zusammensetzung erhalten kann, so ist dies doch auf directem Wege durch Auflösen der nöthigen Menge von Chromoxydhydrat in Schwefelsäure möglich. Es enthält nämlich, wie schon oben angezeigt wurde, ein bei 100° C. getrocknetes Chromoxydhydrat 6 At. Wasser; man darf daher nur 8 Th. desselben in 9 Th. englischer Schwefelsäure lösen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, in welcher der Sauerstoff der Schwefelsäure den des Chromoxyds drei Mal übertrifft. Man erhält auf diese Weise eine grüne Flüssigkeit, die mehrere Eigenthümlichkeiten darbietet. Hat man nämlich bei Darstellung derselben Wärme zu Hülfe genommen, so erscheint sie auch beim durchfallenden Kerzenlichte nicht rubinroth, und man kann aus derselben weder durch Abdampfen, noch durch Zusatz von Alkohol irgend ein krystallisirbares Salz abscheiden. Ueberläfst man jedoch diese Lösung in einer leicht bedeckten Schale sich selbst, so findet man sie nach mehreren Wochen ganz verän-

dert; sie ist nun zu einer grünlichblauen krystallinischen Masse erstarrt, die, in Wasser aufgelöst, eine dunkelblaue, beim durchscheinenden Kerzenlichte aber schön rubinrothe Flüssigkeit giebt, kurz, deren Farbenerscheinungen ganz die des Chromkaliaalauns sind. Setzt man nun zu der so ungeänderten Flüssigkeit Alkohol, so erhält man einen blafs violetten, krystallinischen Niederschlag, und zwar, bei einiger Concentration der Flüssigkeit, in so reichlicher Menge, dafs sie davon ganz breiartig wird. Bringt man diesen Niederschlag aufs Filter, so ist das Filtrat ganz wasserhell, wenn die Menge der Schwefelsäure genau getroffen war; hat man etwas zu viel oder zu wenig davon angewendet (und man mufs immer lieber Ersteres als Letzteres thun), oder man hat die Flüssigkeit nicht lange genug stehen lassen, so ist das Filtrat grün gefärbt.

Die Unlöslichkeit des hier beschriebenen Salzes in Weingeist bietet ein sehr gutes Mittel dar, dasselbe rein zu erhalten, auch ist es leicht sich zu überzeugen, dafs man nicht zu wenig Schwefelsäure genommen hat. Dampft man nämlich einen Tropfen der Lösung auf einem Platinblech bis zur Trockenheit ab, so mufs derselbe in dem Augenblick, in welchem die weissen Dämpfe der Schwefelsäure erscheinen, durch die stattfindende Bildung des wasserfreien Salzes *c* pfirsichblüthroth werden.

Es ist schwierig, das Salz aus der blauen Lösung krystallisirt zu erhalten. Diefs gelingt noch am besten, wenn man zu einer nicht allzu concentrirten Lösung desselben nur so viel wäfsrigen Weingeist setzt, dafs dadurch kein Niederschlag erfolgt, dann das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas mit einer Blase verbindet und lange genug stehen läfst. Es krystallisirt in seiner blauen Modification in schönen Octaëdern, die in ihrer Farbenwandlung viele Aehnlichkeit mit dem Chromalaun haben, und gewöhnlich so gruppirt sind, dafs an jeder pyramidalen Ecke eines Octaëders ein anderes mit ersterem in

paralleler Stellung sich befindet. Die Dichte des mit Alkohol gefällten Salzes beträgt bei 22° C. 1,696; es ist leicht in Wasser löslich, indem 120 Th. desselben nur 100 Th. Wasser von 20° zur Lösung bedürfen.

Aus den so eben beschriebenen Thatsachen geht nun hervor:

a) Dafs es zwei verschiedene Modificationen der wässrigen Lösung des neutralen schwefelsauren Chromoxyds giebt. Die eine ist unter allen Umständen nur grün, die andere ist blau, im durchscheinenden directen Sonnen- oder Kerzenlichte aber schön rubinroth; die erste soll in der Folge nur die grüne, die zweite die blaue Modification genannt werden. Die grüne Modification könnte man auch füglich die amorphe nennen, da das neutrale schwefelsaure Chromoxyd, so lange es sich in derselben befindet, weder selbst krystallisirt, noch andere krystallisirbare Verbindungen eingeht.

b) Dafs die grüne Modification nach und nach von selbst in die blaue übergeht, und dafs diese durch eine Erhitzung, die zwischen 65° und 70° liegt, in die erste zurückgeführt werden kann, dafs also eigentlich nur in der blauen Modification die Anordnung der Molecüle eine stabile ist.

Was ist nun die Ursache dieses merkwürdigen, dem des Chromkalialauns ganz analogen Verhaltens? Die auf ähnliche Fragen so oft gegebene Antwort — eine Veränderung in der Lage der Molecüle — ist so allgemein, dafs dadurch unsere Einsicht in die Natur dieser Körper um gar nichts gefördert wird. Um der Lösung derselben etwas näher zu kommen, war vor Allem die Kenntnifs der Zusammensetzung des Salzes in der blauen Modification nothwendig. Ich nahm zu diesem Behufe das durch Alkohol gefällte, wohl ausgewaschene Salz, das so lange bei 35° C. getrocknet war, bis es nichts mehr an Gewicht verlor, und fand, dafs 100 Th. desselben enthalten:

Chromoxyd	24,415	enthalten	Sauerstoff	7,3
Schwefelsäure	35,472	-	-	21,3
Wasser	40,113	-	-	35,6
				<hr/>
	100,00.			

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen dieser Körper, respectiv wie 1 : 3 : 5, und die Formel für das Salz ist:



Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung des Salzes ist:

Chromoxyd	23,94
Schwefelsäure	35,84
Wasser	40,22
	<hr/>
	100,00.

Wird das trockne Salz erwärmt, so geht es erst bei 100° in die grüne Modification über, indem es zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, die später eine grüne gummiartige Masse bildet. Bei diesem Uebergange verliert es 10 Aeq. Wasser, welche nach Graham's Ansicht Krystallwasser sind, während das Constitutionswasser nur 5 Aeq. beträgt. Die letzten Antheile Wasser können erst bei einer Temperatur entfernt werden, die über dem Siedpunkt des Leinöls liegt; dabei wird das Salz pfsichblüthroth, und ist in die wasserfreie Verbindung (c) übergegangen. Es muß bemerkt werden, daß die Analyse mit einem Salz angestellt wurde, das durch Fällung und Auswaschen mit Alkohol erhalten war. Es wäre daher sehr möglich, daß demselben durch den Alkohol etwas Wasser entzogen worden, und daß daher die Menge desselben etwas zu klein gefunden wurde. Ich konnte bisher noch nicht so viele Krystalle erhalten, um eine genaue Bestimmung des Wassergehaltes derselben vornehmen zu können. Indefs gab die Analyse eines Salzes, das nicht mit Alkohol ausgewaschen war, Zah-

len, die nahe einem Wassergehalt von 16 Atomen entsprechen, in welchem Falle das Constitutionswasser 6 At. betrüge.

Der Umstand, daß das Salz in der grünen Modification nicht krystallisirbar ist, während es in der blauen Krystalle mit einer bestimmten Anzahl von Atomen Wasser bildet; ferner die Thatsache, daß das trockne Salz bei der Temperatur, bei welcher es anfängt Wasser zu verlieren, in die grüne Modification übergeht, können auf den Gedanken führen, daß diese beiden Modificationen nur darin ihren Grund haben, daß in der einen, nämlich in der blauen, sich eine gewisse Anzahl von Wasseratomen in chemischer Verbindung mit dem Salze befindet, während sie in der grünen diese Verbindung wieder verlassen haben, und daß diese Trennung, wenn das Salz gelöst ist, schon durch eine Temperaturerhöhung bis zu 65° C. verfolgt. In der That fehlt es nicht an ähnlichen Vorgängen in der Chemie, so z. B. wird das mit Aetzkali gefällte Kupferoxydhydrat, seines Hydratwassers, obwohl in Wasser vertheilt, schon vor dem Sieden beraubt. Aehnliches findet bei den phosphorsaurer Salzen und vielen organischen Verbindungen statt.

Der folgende Versuch scheint mir indess die oben ausgesprochene Ansicht direct zu beweisen. Bringt man in eine gewöhnliche Proberöhre eine etwa 8 Linien hohe Säule einer nicht zu concentrirten Lösung des Salzes in der blauen Modification, und gießt darauf vorsichtig eine 4 bis 5 Zoll hohe Schicht von absolutem Alkohol, so erfolgt die Mischung der beiden Flüssigkeiten nur innerhalb eines schmalen Streifens, ohne daß dabei eine Fällung eintritt, und die noch unveränderte Salzlösung am unteren Theile der Röhre erscheint im durchfallenden Kerzenlichte rubinroth, wie vorher. Nach einiger Zeit verschwindet aber diese Farbe immer mehr, und zwar von oben herab, bis nach einiger Zeit die Flüssigkeit unter allen Umständen rein grün erscheint. Das Salz

ist nun wirklich in die grüne Modification übergegangen; denn schüttelt man beide Flüssigkeiten jetzt durch einander, so scheidet sich das Salz (*d*) nicht ab. Offenbar wurde hier die Umwandlung nur durch wasserentziehende Kraft des Alkohols bewirkt.

Wahrscheinlich finden dieselben Verhältnisse auch bei anderen Verbindungen statt; es sind jedoch bei keinem so auffallende Farbenercheinungen damit verknüpft, weswegen sie uns entweder entgehen, oder wir sie andern Kräften zuschreiben.

Man wird bemerken, daß die Kerzenflamme ein vortreffliches Reagens für diese verschiedenen Zustände ist, und in der Folge werden wir uns derselben noch öfter bedienen.

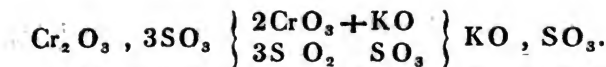
Es ist bekannt, daß eine wäßrige Lösung des Chromkaliauns, dieses schönen, von Fischer ¹⁾ im Jahre 1819 zuerst dargestellten, Doppelsalzes, dessen Zusammensetzung Cr_2O_3 , $3\text{SO}_3 + \text{KO}$, $\text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ ist, beim Erwärmen dieselbe Erscheinung zeigt, wie das so eben beschriebene Salz, und wirklich kann man die Auflösung beider weder durch ihre Farbe, sowohl vor als nach der Erwärmung, von einander unterscheiden. Die Aehnlichkeit beider Verbindungen geht aber noch weiter. Nach Fischer krystallisirt aus der Lösung dieses Alauns, wenn sie durch Kochen grün geworden ist, schwefelsaures Kali, dieß geschieht jedoch nur beim Erkalten einer sehr concentrirten Lösung desselben, und immer nur in geringer Menge. Das Salz ist aber, wie man bisher geglaubt hat, nicht für immer zerstört; denn wenn man die Lösung desselben durch Kochen grün macht, und sie dann sich selbst überläßt, so kehrt sie, wie dieß beim Salze (*d*) der Fall ist, in die blaue Modification zurück, und es schießt wieder der Chromalaun in schönen Octaëdern, wie vorher, an. Ein Theil der Flüssigkeit bleibt jedoch grün, und trocknet zu einer nicht

1) Kastner's. Archiv, Bd. XIV S. 164.

krystallisirbaren Masse ein, die beim abermaligen Auflösen auf's Neue Alaun giebt, so dafs man fast die ursprüngliche Menge desselben wieder erhalten kann. Es stimmt also auch hierin der Chromkalialaun mit dem Salze (*d*) überein, und es ist nicht zu bezweifeln, dafs er sein Verhalten gegen das Licht und die Wärme diesem Salze verdankt, welchem also auch die nämliche Ursache zu Grunde liegen mufs. In der That zeigt eine Auflösung dieses Alauns, mit Alkohol übergossen, ganz dieselben, oben beim Salze (*d*) beschriebenen Erscheinungen; und was die chemische Zusammensetzung beider Salze betrifft, so sieht man, aus derselben ebenfalls, dafs der Chromkalialaun eine Verbindung von 1 Aeq. des Salzes (*d*) mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kali und 8 Aeq. Wasser ist; denn man erhält denselben unmittelbar, wenn man einer concentrirten Auflösung des Salzes (*d*) (es versteht sich in der blauen Modification, d. h. mit 16 At. chemisch gebundenen Wassers) Kali und Schwefelsäure in gehöriger Menge hinzusetzt.

Eine zweckmäßigere, besonders im Grofsen anwendbare Bereitungsart des Chromkalialauns ist aber die, in eine Auflösung des zweifach chromsauren Kalis, der man 1 At. Schwefelsäure zugesetzt hat (eine Flüssigkeit, die bekanntlich Persoz zur Absorption der schwefligen Säure braucht, wozu sie auch vortrefflich dient), so lange schweflige Säure zu leiten, als diese noch absorhirt wird, dabei aber zu sorgen, dafs sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärme ¹⁾. Der hiebei stattfindende Procefs ist folgender:

- 1) Ich kann es nicht unterlassen, schon hier vorläufig von einem interessanten Salze zu sprechen, das sich bei dieser Gelegenheit bildete. Es schieden sich nämlich, nachdem die Mischung des zweifach chromsauren Kalis und der Schwefelsäure längere Zeit mit schwefliger Säure behandelt war, blafsgrüne haarförmige, gleichsam in einander gefilzte Krystalle aus, deren Zusammensetzung merkwürdig zu seyn scheint. Sie enthalten nämlich nebst Chromoxyd und Kali eine Kohlenwasser-



Noch einfacher aber kostspieliger ist die bekannte von Fischer ¹⁾ angegebene Methode mittelst Alkohol, nur muß man zu 3 Th. doppelt chromsauren Kali 4 Th. englische Schwefelsäure setzen, nämlich auf 1 At. doppelt chromsaurer Kali 4 At. Schwefelsäure, und durch gehörige Verdünnung der Flüssigkeit einer zu starken Erhitzung derselben vorbeugen. Vom Weingeist wird nach und nach so lange hinzugefügt, als noch eine Reaction erfolgt. Wollte man einfach chromsaurer Kali anwenden, so käme auf 2 At. desselben 5 At. Schwefelsäure, d. h. auf 4 Th. des Salzes 5 Th. englische Schwefelsäure. Hierbei wird jedoch 1 At. schwefelsaurer Kali gebildet, weswegen es nicht vortheilhaft ist, sich des letzteren Salzes zu bedienen.

Aus allem diesen gehen nun die Bedingungen klar hervor, unter welchem der Chromkalialaun gebildet werden kann. Sie bestehen nicht nur in einer hinreichenden

stoffverbindung, und scheinen denen von Zeise und Gros dargestellten Platinsalzen nicht unähnlich zu seyn. Die Gegenwart von Kohlenstoff in einem Salze, das sich mit Körpern abgeschieden hatte, in welchen dieser Stoff anscheinend nicht enthalten war, setzte mich in nicht geringe Verwunderung, die Betrachtung aber, daß sich Kohlenoxyd-Kali so wie kromsaurer, rhodizonsaurer und kleesaurer Kali u. dergl. bilden, wenn kohlenaurer Kali bei höherer Temperatur mit desoxydirenden Körpern in Verbindung komme, wie dieß bei der Bereitung des Kaliums der Fall ist, halfen mir auf die Spur, da es sehr leicht der Fall seyn konnte, daß bei der Bereitung des zweifach chromsauren Kalis ganz etwas Aehnliches mit der Kohlensäure des dabei verwendeten kohlenaurer Kalis vor sich gehe. Ich verbrannte daher zweifach chromsaurer Kali mit Kupferoxyd, und erhielt wirklich nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure. Da mir die hier angeführten Thatsachen in mancher Beziehung Beachtung zu verdienen scheinen, so bin ich so eben mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

1) Kastner's Archiv, Bd. 164.

den Menge von Schwefelsäure, um das Chromoxyd in neutrales, schwefelsaures Chromoxyd und das Kali in schwefelsaures Kali umzuwandeln; sondern es ist noch erforderlich, dafs mit ersterem Salze auch die nothwendige Menge Wasser chemisch verbunden sey, das heifst, dafs es in der blauen Modification angewendet werde.

Es war nun auch sehr wahrscheinlich, dafs sich unter denselben Bedingungen ähnliche Doppelsalze bilden werden, was auch wirklich der Fall ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Um das Doppelsalz mit Ammoniak zu erhalten, wurde eine concentrirte Auflösung des Salzes (*d*) mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, es entstand sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bedeutend vermehrte. Derselbe wurde von der übrigen Flüssigkeit abgesondert, in Wasser gelöst, durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, und auf diese Weise schöne, dunkel violette, im durchgelassenen Lichte rubinrothe Octaëder, die in Combination mit dem Hexaëder und dem einkantigen Tetragonaldodecaëder sich befinden, erhalten, und die überhaupt ganz dem Chromkali-Alaun gleichen.

Eine mit 2,429 Grm. angestellte Analyse dieses Salzes gab folgendes, der Bequemlichkeit wegen mit 10 multiplicirtes Resultat:

Schwefelsäure	8,04
Chromoxyd	3,95
Verlust	12,30.

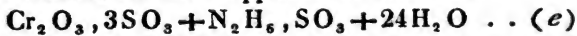
Dieser Verlust besteht aus dem Ammoniak und dem Wasser, welche in dem Salze enthalten sind. Da die Schwefelsäure so in die beiden Basen vertheilt seyn muß, dafs 3 Aeq. derselben an das Chromoxyd, 1 Aeq. hingegen an das Ammoniak gebunden ist, so ergiebt sich hiebei folgende Zusammensetzung des Chromammoniakalauns:

Chromoxyd	3,980 =	1,18 Sauerstoff
Schwefelsäure	5,916 =	3,54 -
Ammoniak	0,909	
Schwefelsäure	2,124 =	1,17 -
Wasser	11,391 =	10,12 -
	<hr/>	
	24,290.	

Die Sauerstoffmengen der einzelnen Bestandtheile verhalten sich also resp. wie:

$$3 : 9 : 3 : 24$$

und die Formel für das Doppelsalz ist demnach:



Berechnet man die Zusammensetzung desselben sowohl nach dieser Formel als nach den Analysen auf 100 Th., so findet man:

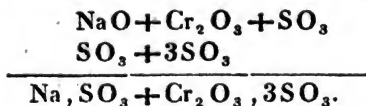
	Berechnet.	Gefunden.
Chromoxyd	16,94	16,26
Schwefelsäure	25,33	24,36
Ammoniak	3,66	3,74
Schwefelsäure	8,46	8,74
Wasser	45,61	46,90
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Die Dichte des Chromammoniakalauns beträgt bei 21° C. 1,738. Derselbe verwittert an der Luft langsam, und überzieht sich dabei mit einem licht perlgrauen Pulver; erwärmt schmilzt er bei 100° C. zu einer grünen, keinen Dichroismus zeigenden Flüssigkeit, und giebt dabei 18 Aeq. Wasser ab, dann erstarrt er zu einer licht grünen Masse, die noch 6 Aeq. Wasser enthält, welche erst über 300° weggetrieben werden können.

Wird die Auflösung des Ammoniakalauns, welche der des entsprechenden Kalisalzes an Farbe ganz gleicht, erhitzt, so geht sie, wie diese, bei 75° bis 80° C. ebenfalls in's Grasgrüne über, und nun ist das Doppelsalz ebenfalls zerstört; denn es krystallisirt nichts mehr aus der Lösung, sondern diese trocknet zu einer grünen Masse

ein; verdünnt man sie aber mit Wasser und läßt sie dann längere Zeit, etwa 10 Tage, stehen, so erscheinen auf's Neue die schönen Octaëder dieses Alauns, und nach und nach stellt sich derselbe fast ganz wieder her. Weingeist fällt diesen Alaun vollständig, was ein gutes Mittel ist, ihn zu reinigen. Auch dient dieses Verhalten dazu, die allmählig vorsichgehende Wiederherstellung dieses Alauns zu zeigen; denn wird die Lösung desselben vor dem Zusatz des Weingeistes bis zum Kochen erhitzt, so fällt derselbe nichts Krystallinisches, und die Flüssigkeit mischt sich bei inniger Concentration nicht damit, hat man aber die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, so fällt der Alkohol wieder den Alaun.

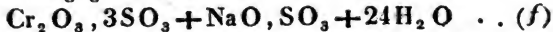
Chromnatron - Alaun auf directem Wege, durch Vereinigen des Salzes (*d*) mit schwefelsaurem Natron darzustellen, wollte nicht gelingen; ich schlug daher den indirecten Weg ein, nämlich durch Desoxydation des chromsauren Natrons, dem Schwefelsäure zugesetzt war, mittelst Alkohol. Unter der Voraussetzung, daß dieses Doppelsalz den übrigen Alaunen analog zusammengesetzt sey, mußte zu einem Aequivalent doppelt chromsaurem Natron $\text{NaO} + 2\text{CrO}_3, 4\text{Aq}$. Schwefelsäure gesetzt werden:



Dies giebt auf 16,95 doppelt chromsaures Natron 24,6 zweites Schwefelsäurehydrat, oder annähernd diese beiden Substanzen in Verhältnisse wie 2 : 3. Der Weingeist wird mit derselben Vorsicht hinzugesetzt wie oben beim Chromkaliaalaun angegeben wurde, um Erhitzung zu vermeiden. Die Reaction ist sehr heftig und mit Entwicklung von Aldehyd verbunden. Nach längerem Kochen scheidet sich der Natronchrom-Alaun in einer warzenförmigen violetten Masse aus, die, krystallisirt zu erhalten, bisher auf keine Weise gelungen ist; eine Eigen-

schaft, welche dieser Alaun mit den meisten andern Natrondoppelsalzen theilt.

Obwohl unter diesen Umständen die Zusammensetzung des Natronchrom-Alauns nicht zweifelhaft war, so wurde doch eine Analyse desselben vorgenommen, die ebenfalls eine, den anderen Alaunen ganz analoge Zusammensetzung gab, nämlich:



Auch dieser Alaun verliert bei 100° C. 16 Aeq. Wasser; er verwittert schneller an der Luft, und ist leichter im Wasser löslich als die beiden andern Chromalaune. Die Auflösung desselben in Wasser zeigt alle Eigenschaften, die den Lösungen der andern beiden Doppelsalze zukommen.

Hiedurch ist also die merkwürdige Gruppe der Alaune, d. h. der schwefelsauren Doppelsalze, welche 24 Atome Wasser enthalten, von denen 6 fester gebunden sind als die übrigen 18, und die sämmtlich in Formen des Tetrahedersystems krystallisiren, mit zwei neuen Gliedern vermehrt.

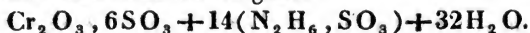
Um die Reihe der hier besprochenen Salze zu vervollständigen, wäre es auch nothwendig gewesen, ein saures schwefelsaures Chromoxyd darzustellen. Diefes wollte indess nicht gelingen, und es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs ein solches für sich nicht bestehen könne. Dagegen aber scheint es eine Gruppe von Doppelsalzen zu geben, in welchen das Chromoxyd mit 6 Aeq. Schwefelsäure verbunden ist.

Als ich nämlich zu einer Lösung des Salzes (*d*) noch Schwefelsäure hinzufügte, wurde durch Alkohol anfangs wieder dasselbe Salz gefällt, die Flüssigkeit blieb aber grün, und ein weiterer Zusatz von Alkohol brachte keinen Niederschlag mehr hervor. Durch einen geringen Zusatz von Wasser wurde noch etwas von dem Salze (*d*) gefällt. Als ich nun so viel Ammoniak hinzusetzte, dafs die Flüssigkeit noch schwach sauer rea-

girt, schied sich anfangs eine dunkelgrüne, sehr saure Flüssigkeit ab, die so zusammengesetzt war, daß beiläufig auf 1 At. Sauerstoff der Basis 9 Sauerstoff der Säure kommen, nach längerem Stehen aber setzte sich, während die Flüssigkeit ganz wasserhell wurde, ein lichtgrünes Salz ab, das, nebst Schwefelsäure und Chromoxyd, auch Ammoniak und Wasser enthielt. Die Zusammensetzung dieses Salzes war folgende:

	Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Chromoxyd	10,04	10,12
6 - Schwefelsäure	30,07	30,03
14 - Ammoniak	30,03	29,96
14 - Schwefelsäure	70,16	69,21
33 - Wasser	37,12	38,00
	<u>177,32</u>	<u>177,32.</u>

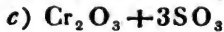
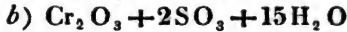
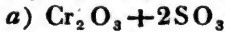
Zu dieser Analyse hatte ein Salz gedient, das bei etwa 30° C. getrocknet war; ein bei 100° C. getrocknetes Salz gab nahe 32 Aeq. Wasser; die Formel für dasselbe wäre demnach folgende:



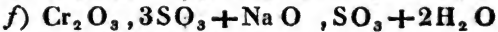
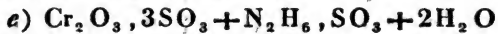
Die Zusammensetzung dieses Salzes ist jedoch so wenig wahrscheinlich, daß man vermuthen muß, ein Theil des schwefelsauren Ammoniaks sey demselben nur mechanisch beigemischt. Indefs geht daraus dennoch hervor, daß das saure schwefelsaure Chromoxyd in Verbindungen bestehen, und wahrscheinlich mit anderen schwefelsauren Salzen Doppelsalze bilden könne. Obwohl ich verschiedene Versuche, diese zu erhalten, angestellt habe, so waren die Resultate derselben nicht genügend, um auf diese Klasse von Verbindungen einiges Licht zu werfen, und es muß daher die nähere Ausmittlung ihrer Natur von einem ausgedehnteren Studium desselben erwartet werden.

Aus den hier vorliegenden Untersuchungen ergeben sich folgende Hauptresultate:

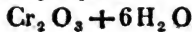
1) Dafs das Chromoxyd mit der Schwefelsäure eine Reihe von Salzen bilde, die mit denen der Thonerde in vieler Beziehung Aehnlichkeit besitzen. Diese Salze sind:



Ferner, dafs nebst dem bereits bekannten Chromkali-Alaun auch ein diesem ganz analoger Ammoniak- und Natron-Alaun bestehe, nämlich:



und dafs das Chromoxydhydrat



ist.

2) Dafs die Veränderung, welche verschiedene Chromsalze bei der Erwärmung bis 70° C. erleiden, davon herrührt; dafs das Wasser, welches vorher in der chemischen Verbindung enthalten war, nun aus derselben tritt, dafs sich diese Verbindung durch Aufnahme von Wasser immer wieder herzustellen suche, und dafs daraus der Uebergang der grünen Modification in die blaue bestehe, ungefähr, um nur ein Beispiel anzuführen, so wie die Para- und Meta-Phosphorsäure in Berührung mit Wasser nach und nach in die gewöhnliche übergeht. Hieraus ist es nun klar, warum die verschiedenen Chromalaune nur mit der blauen Modification des neutralen schwefelsauren Chromoxyds unmittelbar gebildet werden können, während bei Anwendung der grünen Modification dies nur nach und nach geschieht, woraus sich die Bedingungen für die Darstellung derselben ergeben.

Grätz, den 28. Juli 1841.

II. Thermo-chemische Untersuchungen; von H. Hefs.

(Schluss von S. 512.)

Wärme-Entwicklung durch Salpetersäure und Wasser.

90) Vor meinen Untersuchungen wufste man, dafs die Schwefelsäure mehre bestimmte Verbindungen mit dem Wasser eingeht. Diese Verbindungen unterscheiden sich durch ziemlich scharfe Merkmale, woran man sie erkennen kann. Anders verhält es sich mit der Salpetersäure. Man glaubt die Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ zu kennen; mit Sicherheit kennt man die Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, die stabilste Verbindung, die einzige, welche ohne Zersetzung destillirt. Destillirt man eine schwächere Säure, so concentrirt sie sich in der Retorte, bis sie die Zusammensetzung $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ erlangt hat; unterwirft man eine stärkere Säure der Destillation, so geht eine noch stärkere Säure in die Vorlage über, bis die Retorte nur $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ enthält. Diefs ist also fast die einzige Säure, die man sich mit Leichtigkeit verschaffen kann.

Um die Säuren $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ etc. zu erhalten, nahm ich Säuren von verschiedener Dichtigkeit, und mischte sie mit einander, bis die verlangte Dichtigkeit erreicht war. Zu dieser Arbeit bediente ich mich der Tafeln von Ure. Keine der intermediären Verbindungen besitzt hervorstechende Eigenschaften, woran man sie leicht unterscheiden könnte. Nur die entwickelten Wärmemengen sind es, welche uns über ihre wirkliche Existenz aufklären können.

Im Voraus mufs ich bemerken, dafs die Salpetersäure im Allgemeinen sehr unangenehm zu behandeln ist,

und, vermöge ihrer Natur, alle Operationen weit schwieriger macht, so daß man keine so scharfen Resultate erwarten darf, wie bei der Schwefelsäure. Um nur Einer Schwierigkeit zu erwähnen, so konnte ich nicht den Calorimeter gebrauchen, da er sonst hätte inwendig von Platin seyn müssen, und selbst diese Vorsicht reicht noch nicht hin: es muß Metall an Metall schliessen, und das läßt sich schwer bei einem Apparat ausführen, den man Temperatur-Variationen aussetzen muß. Ich mußte mich also auf die Mengungsmethode beschränken, da sie in Glasgefäßen ausgeführt werden kann. Allein diese bietet ziemlich bedeutende Uebelstände dar: sie setzt voraus, daß die Mengung beider Flüssigkeiten instantan geschehe, was natürlich nicht der Fall seyn kann; sie setzt auch voraus, daß das Thermometer die Temperatur in demselben Augenblick anzeige, wo die Mengung vor sich geht. Da sich keine dieser beiden Bedingungen streng erfüllen läßt, so kann man sich ihrem Einfluß nur durch eine Berichtigung entziehen, die, für diesen Fall, eine gewisse Willkürlichkeit hat. Selbst die Beobachtung des Thermometers ist Unsicherheiten ausgesetzt. Bedient man sich eines sehr empfindlichen Thermometers, so geschieht es meistens, daß man Orte berührt, wo die Mengung nur erst theilweise ist, und die Anhäufung der Wärme weit bedeutender ist als die mittlere Temperatur, welche die gesammte Flüssigkeit erlangen soll. Das Thermometer steigt rasch um einige Grade höher als die Temperatur, welche es anzeigen soll. So wie die erhitzte Flüssigkeit sich gleichförmig mit dem Wasser-Ueberschuß mengt, den man gewöhnlich anwendet, fällt das Thermometer wieder. Man kann also nicht das Maximum beobachten. Während es sinkt muß man also den Punkt erfassen, welcher die mittlere Temperatur der gesammten Flüssigkeit anzeigt. Obwohl das Sinken der Temperatur, welches aus der gleichförmigen Mengung entspringt, weit rascher ist als das, welches von dem ursprünglichen Wär-

meverlust, von der Ausstrahlung des Gefäßes (vom Momente der vollendeten Mengung an) herrührt, so ist es doch immer schwierig den rechten Augenblick für die Beobachtung zu ergreifen. Man muß dazu mehre Beobachtungen mit verschiedenen Thermometern machen. Ich machte deren wenigstens drei: die erste mit einem Thermometer von mäßiger Empfindlichkeit, welches nur Grade und nicht deren Unterabtheilungen angab; die Flüssigkeit hatte Zeit sich genau zu mengen, ebe das Thermometer sein Maximum erreichte. Diese Beobachtung gab die wahre Temperatur bis auf einen Bruchtheil eines Grades an. Dann wurde der Versuch mit einem sehr empfindlichen, Zehntel eines Grades angebenden Thermometer wiederholt, und darauf, zur Bestätigung, mit einem andern Thermometer, welches ebenfalls Zehntelgrade angab, aber weniger empfindlich als das erstere war. Ich nahm das Mittel aus diesen drei beobachteten Temperaturen.

91) Die erste Schwierigkeit, auf die ich stiefs, war die: eine Säure zu bekommen, die nur ein Atom Wasser enthalte. Diese Säure ist längst bekannt. Indefs bereitet man eine Säure von dieser Concentration nicht häufig, da man sie nur sehr selten gebraucht. Die ältere Methode bestand darin, daß man ein Atom trocknen Salpeters durch ein Atom vollkommen concentrirter Schwefelsäure zersetzte. Später gab Phillips zuerst an, daß man die Operation sehr erleichtere, wenn man zwei Atomen Schwefelsäure nehme. Mitscherlich schrieb in seinem Handbuch der Chemie dasselbe Verfahren vor. In Formeln übersetzt, ist die Zersetzung, nach ihm, folgende: $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ und $2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Er nimmt an, das saure schwefelsaure Kali bleibe wasserhaltig in der Retorte zurück. Indefs ist dem nicht also. Wir haben oben gesehen, daß die Zusammensetzung des Bisulfats ist: $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Nach der alten Betrachtungsweise der Constitution dieses Salzes war es natürlich vorauszusehen, daß es Wasser mit Kraft zurückhalte, während

wir gegenwärtig wissen, daß dieß Wasser darin nur durch eine sehr schwache Verwandtschaft zurückgehalten wird. Auch übersteigt die Temperatur, bei welcher das Wasser zu entweichen anfängt, nur wenig den Schmelzpunkt des Salzes. Allein selbst wenn man merkliche Unterschiede für das Salz im isolirten Zustande annähme, so, wie wir bald sehen werden, berechtigete dieß nicht zu einem Schlufs hinsichtlich der Art, wie sich dieses Wasseratom bei einer verwickelteren Zersetzung verhalten werde. Ich liefs concentrirte Salpetersäure bereiten, durch eine in dergleichen Arbeiten sehr geübte Person, der ich eingeschärft hatte, genau zwei Atome Schwefelsäure zu nehmen; allein die erhaltene Säure hatte nicht die gewünschte Dichte. Darauf machte ich mich daran, die Bereitung der Salpetersäure zu studiren, und beobachtete dabei Folgendes.

92) Schüttet man auf gepülvertes und vollkommen trocknes salpetersaures Kali zwei Aequivalente Schwefelsäure (H_2S), so erhitzt sich das Gemenge beträchtlich, und es bilden sich, selbst wenn der Salpeter vollkommen chlorfrei ist, röthliche Dämpfe, welche salpetrige Säure sind. — Die Temperatur des Gemenges steigt so, daß die Salpetersäure in die Vorlage überzugehen anfängt. Berzelius sagt positiv, daß die Salpetersäure nach der Schwefelsäure die stärkste Verwandtschaft habe. Offenbar ist der Unterschied in den Verwandtschaften beider Säuren nicht groß genug, um diese starke Wärme-Entwicklung zu erklären, und da es gewiß ist, daß wir uns über den Vorgang bei einer Zersetzung nicht genau Rechenschaft geben können, wenn wir nicht auf die entwickelten Wärmemengen Rücksicht nehmen, so wird es nöthig, in dem besagten Falle die Quelle dieser Wärme aufzusuchen. Die Wärme-Entwicklung findet statt, man mag ein Atom oder zwei Atome Schwefelsäure anwenden. Man könnte also vermuthen, es würde in dem einen dieser Fälle alle Salpetersäure, und in dem andern

nur die Hälfte ausgetrieben, und die Schwefelsäure bilde Bisulfat mit dem Sulfat. Für den Augenblick ist es nicht möglich, dies zu bejahen oder zu verneinen; nur scheint die Wärme, erzeugt von den zwei Atomen Schwefelsäure, die folglich Bisulfat mit der ganzen Menge Kali hätten bilden müssen, nicht im Verhältniß zur Menge der Säure zu stehen. Ich nahm daher neutrales schwefelsaures Kali und schüttete concentrirte Salpetersäure darauf; es fand eine Wärme-Entwicklung statt, wie im umgekehrten Fall. Man muß hier bemerken, daß es, nach den Grundsätzen der Thermochemie, einer äußeren Wärmequelle bedarf, wenn eine schwächere Säure eine stärkere austreiben soll. Es bildet sich also zwischen dem schwefelsauren Kali und der Salpetersäure eine bisher noch nicht wahrgenommene Verbindung, die vermuthlich dem Bisulfat entspricht. Dieses macht, daß selbst bei Anwendung von nur einem Atom Schwefelsäure, alle zur Bildung eines sauren Salzes und zur Entwicklung der äquivalenten Wärme erforderlichen Bedingungen vorhanden sind. Diese Erklärung wird erst nach genauer Bestimmung dieser Wärme vollständig seyn; allein für den Augenblick fehlte es mir an einem zweckmäßigen Apparat.

Aus dem Gesagten folgt, daß, wenn man nur ein Atom Schwefelsäure anwendet, alle Salpetersäure verbunden bleibt, und daß es zur Zersetzung der Verbindung der Hülfe von Wärme bedarf. Wendet man das Doppelte an Schwefelsäure an, so wird eine gewisse Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt, und sie bedarf, um entwickelt zu werden, nur der gerade zu ihrer Umwandlung in Dampf erforderlichen Wärmemenge. — In beiden Fällen wird ein Theil dieser Wärme durch die Zersetzung selbst geliefert. — Begreiflich müßte man, bei Anwendung zweier Atomen Schwefelsäure, und bei gehöriger Mäsigung der Wärme, die Destillation ohne alle Zersetzung der Salpetersäure ausführen können; allein in

der Praxis ist dies unmöglich; niemals gelingt es bei Bereitung der concentrirten Säure alle Bildung rother Dämpfe zu verhindern. Zu Anfange der Operation ist die in der Retorte enthaltene Masse sichtlich ein Gemenge von einer flüssigen Säure und einem körnigen Salz. Allein diese partielle Zersetzung bietet keinen ernsten Uebelstand; denn in einem hinreichend erkalteten Condensator bildet sich die Säure mit großer Leichtigkeit wieder, und man erhält ein Product, welches nur schwach gelb ist. — Dieser letzte Umstand macht, daß man sich in Fabriken nur schwer zur Anwendung zweier Atome Schwefelsäure entschließt; die größere Ausgabe würde keineswegs compensirt seyn.

93) Bei Anwendung zweier Atome Schwefelsäure zerfällt die Destillation der Salpetersäure in zwei wohl geschiedene Epochen. Zuerst geht die flüssige Säure über; sie erfordert eine äußerst gemäßigte Säure. Was während dieser Periode übergeht ist $\text{H}\ddot{\text{N}}$ Säure, mit einem Atom Wasser; sie bildet fast die Hälfte der ganzen Menge. Am Schlusse dieser Periode muß man die Vorlage wechseln; denn was hernach übergeht, wenn die Salzmasse zu schmelzen beginnt, ist Säure mit 2 Atomen Wasser: $\text{H}^2\ddot{\text{N}}$. Die Salpetersäure, $\text{H}\ddot{\text{N}}$, hat mehr Verwandtschaft zum Wasser als das saure schwefelsaure Kali, entzieht es also diesem.

94) Durch Vermengung von Salpetersäure, $\text{H}\ddot{\text{N}}$, mit einem Ueberschufs an Wasser, Berücksichtigung des Glases und der Wärmecapacität der Flüssigkeit am Ende des Versuchs, fand ich, daß die Säure $\text{H}\ddot{\text{N}}$ entwickelte:

	194,8
	192,8
Mittel	193,8

Eben so mit der $\text{H}^2\ddot{\text{N}}$ verfahren, erhielt ich	158
mit der Säure $\text{H}^3\ddot{\text{N}}$	114,2

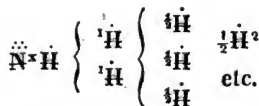
mit der Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^5$	73,3
- - - $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^6$	56,8
- - - $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^8$	37,28

95) Es scheint außer Zweifel, daß die Salpetersäure, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^5$, mit einem Ueberschuß an Wasser genau so viel Wärme entwickelt als die Schwefelsäure, H_2S ; nur muß man erwägen, daß die streng erforderlichen Wassermengen verschieden sind, weil bei der Salpetersäure das zweite Atom Wasser nur ein Äquivalent Wärmestoff entwickelt, das dritte eins, das vierte, fünfte, und sechste jedes ein halbes, das siebente und achte ein halbes. Hienach wären die berechneten Mengen:

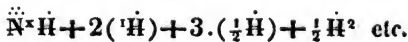
		mit Ueberschuß	gefunden	
$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}} + \overset{\cdot}{\text{H}}$	38,85	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}$	194,25	193,8
$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^2 + \overset{\cdot}{\text{H}}$	38,85	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^2$	155,40	158,0
$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^3 + \overset{\cdot}{\text{H}}^2$	38,85	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^3$	116,55	114,2
$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^5 + \overset{\cdot}{\text{H}}$	19,43	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^5$	77,68	73,2
$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^8 + \overset{\cdot}{\text{H}}^2$	38,85	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^8$	58,27	56,88
		$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}$	38,85	37,78

Um zu prüfen, ob das vierte und fünfte Atom Wasser dieselbe Wärmemenge entwickeln, machte ich den Versuch mit der Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^4$; sie gab mit dem Ueberschuß an Wasser 98,6 Wärme, und da $2,5 \cdot 38,84 = 97,1$, so sieht man, daß die Voraussetzung sich bestätigte.

96) Wollen wir die Austreibung der Wärme durch Zusatz von Wärme mittelst einer Formel vorstellen, so erhalten wir:



sonst:



Bis wir die nöthigen Data zur Bildung einer besseren Bezeichnung haben werden, will ich, wie es hier geschehen, die entwickelte Wärmemenge anzeigen durch eine Zahl in *kleiner* Ziffer links oberhalb der Substanz, welche vorausgesetztermassen die Entwicklung veranlasst.

Die Salpetersäure giebt uns das Beispiel einer sehr merkwürdigen Eigenthümlichkeit, welche durch die Formel angedeutet ist, nämlich, dafs mehre Atome Wasser von gleicher Ordnung sind, z. B. das zweite und dritte, dann das vierte, fünfte und sechste. Man begreift leicht, welchen Einfluß diese Thatsache einst auf das Studium der Constitution organischer Substanzen haben werde. Sie liefert auch einen festen Ausgangspunkt für die Untersuchung der Frage über die zwei- und dreibasischen Säuren.

97) Man kann sich fragen: Welche Wärmemenge die Salpetersäure mit dem ersten Wasseratom entwickle? Bei der Schwefelsäure sind es 8 Aequivalente. Bei der Salpetersäure kann der Versuch nicht direct gemacht werden, weil diese Säure nicht im isolirten Zustande existirt. — Aus der Tafel des §. 68 ¹⁾ sehen wir, dafs die Säure $\overset{409}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, bei Sättigung mit Kali, 409 Wärme entwickelt. Für die Säure $\overset{601}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ fanden wir 601. Sollen die beiden Säuren vergleichbar seyn, so muß man sie offenbar von gleichem Grade der Wässerung nehmen, was darauf hinausläuft zu sagen, dafs man zur Zahl 409 alle Wärme hinzufügen muß, die $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ entwickelt, um in $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{601}{\text{H}}$ überzugehen, und da diese Menge genau 4 Aequivalente ist, so haben wir $409 + 4 \cdot 38,84 = 564,5$. Allein die Schwefelsäure entwickelt 601. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen ist 37, offenbar ein Aequivalent.

Man könnte auf den ersten Blick glauben, der zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure von einem Atom Wasser gefundene Unterschied bestände auch noch für

1) Annal. Bd. LII S. 106.

die Säuren im wasserfreien Zustand; allein man überzeugt sich leicht, daß diese Hypothese nicht richtig seyn kann, denn wenn man beide Säuren, jede mit drei Atomen Wasser, nimmt, so entwickeln sie genau dieselbe Wärmemenge. Diese Menge beträgt bei der Schwefelsäure $601 - 3.48,84 = 485,5$. Der directe Versuch §. 25 ¹⁾ gab 483,4. Für die Salpetersäure ist die Zahl offenbar zusammengesetzt aus $409 + 2.38,84 = 486,6$. Hier ist also Gleichheit.

Die Reihe der Zahlen, welche die von jeder der Säuren entwickelten Wärmemengen vorstellen, ist verschieden; die eine berechtigt nicht auf die andere zu schließen. Alles, was sich mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen läßt, ist: daß die von dem ersten Wasseratom mit der Salpetersäure entwickelte Wärmemenge zwischen den Gränzen von 2 und 4 Aequivalenten liegt.

98) Die Kenntniß der vom Wasser aus einer bisher hypothetischen Substanz entwickelten Wärmemenge könnte sehr gleichgültig erscheinen, wenn sie nicht zur Erklärung einer für die Wissenschaft sehr wichtigen Erscheinung führen könnte. — Wir nehmen die Existenz vieler Substanzen, besonders vieler Säuren, an, die man nicht vollständig isoliren kann. Sind wir wirklich berechtigt dazu? oder wo ist die Gränze dieser, in neuerer Zeit so sehr gemißbrauchten Voraussetzungen? Die Salpetersäure scheint die geeignetste Substanz zu seyn, uns eine Analogie zu liefern, die uns in dieser stachelichen Frage leiten könnte. — Man fülle eine Flasche mit Salpetersäure, HNO_3 , und kehre sie sogleich in ein Glas Wasser um. Die beiden Flüssigkeiten stehen im Contact und die Salpetersäure als die schwerere strebt hinabzusinken; sie wird nothwendig durch Wasser ersetzt. Die Wärme, welche dieses mit der Salpetersäure entwickelt, bewirkt die Zersetzung eines Theils der Säure. — Macht man

1) Annal. Bd. L S. 396.

den Versuch, indem man das Wasser in die Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ schüttet, so findet man eben so, daß die Wärme, welche der Zusatz eines Atoms Wasser entwickelt, einen Theil der Säure zersetzt, wie es sich durch die reichlichen Dämpfe von salpêtriger Säure kund giebt. Erwäge man wohl, daß es unmöglich ist, anzunehmen, das Wasser menge sich so gleich und gleichförmig mit der schwereren Säure. Wir wollen also annehmen, daß am Contactpunkt wenigstens eine partielle Bildung der Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, und folglich Entwicklung von 2,5 Wärme-Aequivalenten stattfindet. Nehmen wir zuvörderst an, es entwickle sich nur ein Wärme-Aequivalent und die Mischung sey gleichförmig; was wird die Temperatur seyn? Da die specifische Wärme der Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=0,51$ und das Wärme-Aequivalent $=38,84$, bezogen auf $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}=1$, so wird sie 194,23, wenn man setzt $\text{O}=100$. Da das Atom der Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^2=902$, so haben wir für die Temperatur der Flüssigkeit

$$\frac{194,26}{902 \cdot 0,51} = 41,9.$$

Da man aber die Flüssigkeit nicht als gleichförmig gemengt annehmen kann, und $2,5 \cdot 41,9 = 104,7$, so sehen wir, daß diese Temperatur mehr als hinreichend ist, um die partielle Zersetzung der Säure $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ zu bewirken, daß eine ihrem Siedpunkt sehr nahe kommende Wärme sie schon zersetzt, indem der Siedpunkt dieser Säure, nach Mitscherlich, $=+86^\circ$ und ihre specifische Wärme, nach einem von mir gemachten Versuch, $=0,445$. Da wir wissen, daß zur Zersetzung der wasserhaltigen Säure so wenig erforderlich ist, so wird offenbar zur Zersetzung der wasserfreien noch weit weniger nöthig seyn. Nun haben wir zuvor gesehen, daß die geringste Wärme-Entwicklung, welche man dem ersten Atom zuschreiben kann, zwei Aequivalente beträgt. Es müßte also die wasserfreie Säure diese ganze Wärmemenge enthalten können, die schon zur Trennung ihrer Elemente hinreichend

chend ist. Es sind also für diesen Fall die Verhältnisse des Wärmestoffs, in welchen man die Ursache der Nicht-Existenz der wasserfreien Salpetersäure suchen muß. Wahrscheinlich wird es sich mit mehren anderen Substanzen eben so verhalten; dennoch scheint es mir nöthig, bevor man die Anzahl der hypothetischen Verbindungen vermehrt, daß man die wahrscheinlichen Ursachen ihres Nichtdaseyns im isolirten Zustande nachweise. — Wir haben im §. 84 gesehen, daß die Nicht-Existenz einer Verbindung im isolirten Zustand ein gewichtiger Einwurf ist, welcher in jedem einzelnen Fall die aufmerksamste Betrachtung erfordert.

99) Wir haben oben gesehen, daß, man mag Schwefelsäure oder Salpetersäure in mehren Verhältnissen mit Wasser verbinden, die entwickelten Wärmemengen immer in einfachen und constanten Verhältnissen stehen. Die Zahl (38,85), welche wir als Einheit angenommen haben, um diese Verhältnisse auszudrücken, ist ganz dem analog, was man bei wägbaren Substanzen *Aequivalent* nennt. Es scheint indess natürlich anzunehmen, daß wenn die Wärmemenge, welche eine Säure oder ein anderer Körper entwickeln kann, von der Natur dieses Körpers abhängt, andererseits der Werth des Wärme-Aequivalents nur von der Natur des Wärmestoffs abhängen kann. Es ist nicht wahrscheinlich, daß wir sobald zur absoluten Kenntniß dieses Aequivalents gelangen werden; allein ich glaube, daß sein relativer Werth ein Punkt ist, der künftig die größte Beachtung von Seiten der Physiker verdient. — Was die thermo-chemischen Untersuchungen betrifft, so macht sich der große Einfluß dieser Thatsache hier besser fühlbar als sonst irgendwo; denn sie führt zunächst zu der Folgerung: Da jede Wärme-Entwicklung nur in einem Multiplum dieses Aequivalent geschehen kann, so muß jede richtige Beobachtung ohne Rest durch dieses Aequivalent theilbar seyn. Da es nun gewiß ist, daß für eine unwägbare Materie keine absolute Genauigkeit erreicht wer-

werden kann, wenn man sie nicht einmal für eine wägbare Substanz zu erreichen vermag, so muß eine gute Beobachtung sich wenigstens nicht um mehr als die Hälfte eines Aequivalents von der richtigen Zahl entfernen. Es wird also nöthig, nicht nur unter diesem Gesichtspunkt alle bisher erhaltenen Zahlen zu prüfen, sondern auch vor allem, dieses Aequivalent mit all der Strenge, welche der Zustand der Wissenschaft und die Natur der Untersuchung verstattet, zu bestimmen zu suchen. Es war in der Hoffnung, diese Untersuchung mit aller möglichen Sorgfalt vornehmen zu können, daß ich glaubte, mir erlauben zu dürfen in den §§. 80 und 81 Details fortzulassen, die ich genöthigt seyn werde, später nachzuliefern. — Uebrigens bitte ich den Leser, wohl bemerken zu wollen, daß das, was ich hier gesagt, keineswegs zum Zweck hat, an sein Zartgefühl zu appelliren und ihn dadurch von diesen Untersuchungen abzulenken. Diefs hiesse die Interessen der Wissenschaft schlecht wahrnehmen.

100) Eine der Fragen, die sich am unmittelbarsten darbietet, ist die: Welchen Einfluß die Entwicklung des gebundenen Wärmestoffs auf die Wärmecapacität der Körper ausübe? Da es unmöglich ist, sich mit thermochemischen Untersuchungen zu beschäftigen, ohne beständig genöthigt zu seyn, die Wärmecapacität der dem Versuch unterworfenen Substanzen zu bestimmen, so wird man unwillkürlich daran erinnert, über diesen Gegenstand nachzudenken. Eben so wird man dahin geführt, die latente Wärme als gebundene Wärme zu betrachten, und wenn das, was zuvor über das Wärme-Aequivalent gesagt wurde, in seiner ganzen Allgemeinheit richtig ist, so muß das Verhältniß der Aequivalente nothwendig auf die latente Wärme anwendbar seyn. Nehmen wir z. B. die latente Wärme des Wasserdampfs; man nimmt an, sie sey 535 für einen Theil Wasser. Nehmen wir 1 Grm. Sauerstoff als Ausdruck des Atoms, so wird die

latente Wärme eines Atoms Wasser = 1,12 vorgestellt durch die Zahl 599,2. Um das Aequivalent 38,84 auf dieselbe Einheit zu beziehen, muß man es mit 5,01 (dem Verhältniß zwischen dem Atom von O und von S) multipliciren, und so haben wir für das Aequivalent 194,6.

Wir haben also $\frac{599,2}{194,6} = 3,07$, was drei Aequivalente

Wärmestoff auf ein Atom Wasserdampf anzeigen würde. Zwar ist dies Verhältniß nicht ganz genau, weil es um 0,07 abweicht; allein offenbar kann keine der beiden Zahlen als unverrückbar festgestellt betrachtet werden. Gesetzt z. B. es drücke 194,6 das wahre Aequivalent des Wärmestoffs aus; — dann müßten drei im Wasserdampf enthaltene Aequivalente 583,8 Wärme geben, oder auf einen Theil Wasser 521,2 statt 535. Allein wir wissen, daß die erhaltenen Zahlen zwischen 310 und 540 schwanken, so daß die berechnete Zahl innerhalb der Grenzen des Versuches bleibt. — Bisher war die latente Wärme eine isolirte Thatsache, welche man auf keine theoretische Betrachtung zurückzuführen wußte; wahrscheinlich wird sie es für künftig nicht mehr seyn. Wendet man dieselben Betrachtungen auf die Schmelzwärme des Eisens an, so erhält man kein so einfaches Verhältniß. Allein hiebei bleiben wir über ein sehr wichtiges Element in Zweifel, über die Wärmecapacität des Wassers im starren Zustande.

(Fortsetzung in Kurzem.)

III. *Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;*
von Michael Faraday.

(Schluss von S. 498.)

VII. *Wirksame Volta'sche Ketten und Batterien ohne Metallcontact.*

2017) **E**s giebt Fälle in Ueberflus von Erzeugung elektrischer Ströme durch rein chemische Action, aber keinen einzigen unzweifelhaften von Entstehung solcher Ströme durch Contact. Da, meiner Ansicht nach, die große Frage gegenwärtig mehr durch das Gewicht von Thatsachen als durch bloße philosophische Schlussfolgerungen (1799) beseitigt werden muß, so will ich hier einige Beobachtungen und Thatsachen hinzufügen, um die große Anzahl und Beweiskraft dieser Fälle darzutun. In der achten Reihe dieser Untersuchungen (April 1834) ¹⁾ gab ich den ersten, mir bekannten Versuch, wo, in einer einfachen Kette, durch chemische Action, ohne irgend ein Metallcontact, ein elektrischer Strom und eine Zersetzung in Distanz hervorgebracht wurde (880 etc.). Ich zeigte ferner, daß, wenn ein Plattenpaar von Zink und Platin an dem einen Ende durch Salpeter - Schwefelsäure (880), oder Kalilösung (884), oder, in einigen Fällen, selbst durch Kochsalzlösung (885) erregt wird, sich am anderen Ende die Zersetzung von gelöstem Jodkalium (900), Zinnchlorür (901), schwefelsaurem Natron, Salzsäure und salpetersaurem Silber (906), oder von geschmolzenem Salpeter, Chlorsilber, Chlorblei und Jodblei (902. 906) bewirken lasse, ohne daß dabei ein Metallcontact stattfindet.

1) *Phil. Transact. f. 1834 p. 426. (Ann. Bd. XXXV S. 3.)*

2018) Ich will nun neue Fälle anführen, und zuerst die bereits erwähnten, wo die Wirkung von ein Wenig verdünnter Säure einen Strom erzeugt, der Schwefelkaliumlösung (1831), oder grüne salpetrige Säure (1844), oder Aetzkaliölösung (1854) durchläuft; denn hiebei war kein Metallcontact gestattet, und chemische Action war die offenbare und einzige Ursache der erzeugten Ströme.

2019) Die folgende Tafel enthält Fälle von ähnlicher Volta'scher Action, die durch chemische Action, ohne Metallcontact, erzeugt ist. Jede Zeile enthält die vier Substanzen, welche die Kette bilden, und sie sind so angeordnet, daß sie die Richtung des Stroms angeben, welche immer von der Linken zur Rechten durch die Körper, wie sie dastehen, ging. Alle diese Combinationen bewirken Zersetzungen, und es sind nur einige von denen, die sich im Laufe der Untersuchung darboten.

2020) [Die Buchstaben, durch welche hier, Kürze halber, die Metalle bezeichnet wurden, haben folgende Bedeutung: *E* Eisen, *Z* Zink, *B* Blei, *C* Kadmium, *K* Kupfer, *S* Silber, *Zn* Zinn, *P* Platin.]

<i>E</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	Schwefelkalium (1812)	Voller Strom
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Rothe Salpeters.	dito dito
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Blasse Salpeters. stark.	Gut
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Grüne salpetr. S.	Sehr kräftig
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Jodkalium	Voller Strom
<i>E</i>	dito Schwefels.	<i>P</i>	Schwefelkalium	dito dito
<i>E</i>	- Schwefels.	<i>P</i>	Rothe Salpeters.	Gut
<i>E</i>	Salzsäure	<i>P</i>	Grüne salpetr. S.	Sehr stark
<i>E</i>	Verdünnte Salzs.	<i>P</i>	Rothe Salpeters.	Gut
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Schwefelkalium	Gut
<i>E</i>	Kochsalz	<i>P</i>	Grüne salpetr. S.	Sehr stark
<i>E</i>	Gemein. Wasser	<i>P</i>	dito dito	Gut
<i>Z</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	Jodkalium	Gut
<i>Z</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	Gut
<i>C</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	dito	Gut
<i>C</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	Gut
<i>B</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	dito	Gut
<i>B</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	Gut
<i>K</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	dito	
<i>K</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	
<i>B</i>	Starke Schwefels.	<i>E</i>	Verdünnte Schwefels.	Stark
<i>Zn</i>	dito dito	<i>E</i>	dito dito	Stark
<i>K</i>	Schwefelkalium	<i>E</i>	Verdünnte Salpeters.	Kräftig
<i>K</i>	dito dito	<i>E</i>	Jodkalium	
<i>K</i>	Starke Salpeters.	<i>E</i>	Verdünnte Salpeters.	Sehr stark

K	Starke Salpeters.	E	Jodkalium	
S	dito dito	E	Verdünnte Salpeters.	Stark
S	dito dito	E	Jodkalium	Gut
S	Schwefelkalium	E	Verdünnte Salpeters.	Stark
Zn	Starke Schwefels.	K	dito Schwefels.	

2021) Es scheint mir wahrscheinlich, daß jede der sehr vielen Combinationen, welche aus der folgenden Tafel gebildet werden können, wenn man aus jeder Kolumne eine Substanz nimmt und sie gemäß der Reihenfolge der Kolumnen anordnet, einen Strom ohne Metallcontact geben werde, und einige dieser Ströme sehr kräftig seyn werden.

Rhodium	} Starke salpetrige Säure oder starke Schwefelka- liumlösung	} Eisen	Verdünnte Salpeters.
Gold			dito Schwefels.
Platin			Salzsäure
Palladium			Gelöste Pflanzensäuren
Silber			Jodkalium
Nickel			Jodzink
Kupfer			Kochsalzlösung
Blei			Viele Metalllösungen
Zinn			
Zink			
Kadmium			

2022) Diesen Fällen müssen noch die vielen hinzugerechnet werden, wo Ein Metall in Einer Säure einen Strom giebt, wenn die eine Seite erhitzt wird (1942 etc.); auch die, wo Ein Metall in starker und schwacher Säure einen Strom liefert (1977 etc.).

2023) In den Fällen, wo, durch Verdünnung der Säure, ein Metall positiv oder negativ gegen ein anderes gemacht werden kann (1996 etc.), muß die eine Hälfte der Resultate den obigen hinzugezählt werden, es sey denn sie wären zu stark. Denn statt zu beweisen, daß chemische Action einen Strom ohne Contact erzeugen kann, gehen sie so weit, daß sie eine gänzliche Mißachtung (*disregard*) desselben darthun, eine Stromerzeugung gegen die Contactkraft eben so leicht als mit derselben.

2024) Dafs es leicht sey, Batterien ohne Metallcontact zu construiren, zeigte Sir Humphry Davy i. J. 1801, als er verschiedene wirksame Ketten mit Einem Metall beschrieb ¹). In späterer Zeit construirte Zamboni eine Säule aus Einem Metall und Einer Flüssigkeit, bei welcher der einzige Unterschied in der Gröfse des Contacts der beiden Flächen bestand ²). Die folgenden Fälle, die blofs von der Wirkung der Verdünnung abhängen, können diesen hinzugezählt werden.

2025) Es seyen *ab*, *ab*, *ab*, Fig. 14 Taf. III (Band LII) Röhren oder andere Gefäße, die in dem Theile *a* starke Salpetersäure oder Schwefelsäure, und in dem Theil *b* verdünnte Säure derselben Art enthalten, und die verbunden sind durch Drähte, Stäbe oder Platten von nur Einem Metall, bestehend aus Kupfer, Eisen, Silber, Zinn, Blei oder einem derjenigen Metalle, welche durch einen Unterschied in der Verdünnung der Säure positiv und negativ werden (1979 etc.). Solch eine Anordnung wird eine wirksame Batterie geben.

2026) Bei Anwendung von Schwefelsäure und Eisen geht der entstandene Strom, durch den abgebildeten Theil, in der einen Richtung z. B. in der \leftarrow ; ist aber Zinn das Metall, so hat der Strom die entgegengesetzte Richtung \rightarrow .

2027) Starke und schwache Kalilösung, mit einem einzelnen Metall, als Zink, Blei, Kupfer, Zinn und Cadmium (1981) angewandt, liefern eine ähnliche Batterie.

2028) Ist die Anordnung so wie in Fig. 15, dafs die Gefäße 1, 3, 5 etc. starke Schwefelsäure und die Gefäße 2, 4, 6 etc. verdünnte Schwefelsäure enthalten, und bestehen *a*, *a*, *a* aus Zinn, *b*, *b*, *b* aus Eisen (1979),

1) *Phil. Transact.* p. 397. Auch *Journ. of the Royal Institut*, 1802, p. 51; und *Nicholson's Journ.* 8vo, Vol. I p. 144.

2) *Quarterly Journ. of Science*, VIII. p. 177; oder *Ann. de chim.* (1819) XI. p. 190.

so erhält man einen Strom in Richtung des Pfeils. Werden, mit Beibehaltung der Säuren, die Metalle gegen einander vertauscht, oder, mit Beibehaltung der Metalle, die Säuren verwechselt, so hat der Strom die umgekehrte Richtung.

VIII. Betrachtungen über die Hinlänglichkeit der chemischen Action.

2029) Es mangelt also nicht an Fällen, wo chemische Action allein Volta'sche Ströme erzeugt (2017); und wenn wir näher die Correspondenz betrachten, welche zwischen der chemischen Action und dem erzeugten Strom stattfinden muſs, so finden wir, daſs sie desto genauer wird, je weiter wir sie verfolgen; zur Erläuterung dieses Satzes werden die folgenden Fälle hinreichen.

2030) *Chemische Action entwickelt Elektrizität.* Dies ist durch Becquerel und De la Rive zum Ueberflufs dargethan. Becquerel's schöne Volta'sche Kette aus Säure und Alkali¹⁾ ist ein höchst überzeugender Beweis, daſs chemische Action überflüssig hinreicht elektrische Erscheinungen hervorzubringen. Eine groſse Anzahl der in gegenwärtigen Aufsätzen beschriebenen Resultate beweist dasselbe.

2031) *Wo chemische Action vorhanden ist, aber vermindert oder aufgehoben wird, wird auch der elektrische Strom geschwächt oder vernichtet.* — Die Fälle mit Zinn (1882. 1884.), Blei (1885), Wismuth (1895) und Kadmium (1905) in Schwefelkaliumlösung sind vortreffliche Beispiele von der Wahrheit dieses Satzes.

2032) Wenn man ein Stück Körnerzinn (*grain tin*) in starke Salpetersäure taucht, so wird es gewöhnlich keine Einwirkung erleiden, in Folge der Oxydschicht, welche sich auf demselben gebildet hat durch die Hitze, welche

1) *Annal. de chim.* 1827, XXXV. p. 112. *Biblioth. univ.* 1838. XIV. p. 129. 171. [Annal. Bd. XXXVII S. 443, Bd. XXXXII S. 76 und 91; besonders Bd. XXXXVIII S. 19.]

bei dem Proceß der Zerstücklung desselben angewendet wird. Wenn man dann zwei Platindrähte, verbunden mit einem Galvanometer, in die Säure steckt, und einen derselben gegen das Zinnstück drückt, wird kein elektrischer Strom erzeugt. Wenn man hierauf, bei diesem Zustand der Dinge, das Zinn unter der Säure mit einem Glasstab oder einer andern nicht leitenden Substanz, welche die Schicht auf der Oberfläche zu durchbrechen im Stande ist, kratzt, so wirkt die Säure auf das frisch entblößte Metall und erzeugt einen Strom; allein wegen Bildung von Zinnoxid und Erschöpfung der umgebenden Flüssigkeit (1918) hört die Wirkung nach einigen Augenblicken auf, und damit auch der Strom. Jede Schramme auf der Oberfläche des Zinns ruft dieselbe Reihe von Erscheinungen hervor.

2033) Der Fall mit Eisen in starker Salpetersäure, welche im ersten Momente wirkt, und einen Strom erzeugt (1843. 1951. 2001), durch diesen Vorgang aber so viel von seiner Thätigkeit, der chemischen sowohl wie elektrischen verliert, gehört ebenfalls hieher.

2034) Werden Blei und Zinn in Salzsäure verknüpft, so ist das Blei anfangs positiv gegen das Zinn; dann wird das Zinn positiv und bleibt es. Diesen Wechsel schreibe ich dem Umstand zu, daß das gebildete Chlorblei zum Theil das Blei einhüllt, und so die Fortdauer der Wirkung verhindert; wogegen das Chlorzinn, da es weit löslicher ist als das Chlorblei, leichter in die Flüssigkeit übergeht, so daß die Wirkung fort dauert und das Metall bleibend einen positiven Zustand annimmt.

2035) Die schon beim Zinn (1919) und Kadmium (1918) erwähnte Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit, einige der Resultate mit zwei Metallen in kalter und heißer Säure (1966), und diejenigen Fälle, wo das Metall in heißer Säure negativ wird gegen dasselbe Metall in kalter Säure (1953 etc.), sind von gleicher Art. Die letzteren lassen sich schön erläutern durch zwei Stücke

Blei in verdünnter Salpetersäure. Läßt man sie eine kurze Zeit darin, so steht die Nadel nahe auf 0° ; erhitzt man aber die eine Seite, so wird das Metall daselbst 20° oder mehr negativ, und bleibt es, so lange die Hitze unterhalten wird. Beim Erkalten dieser Seite und Erhitzen der andern wird dasjenige Stück Blei, welches zuvor positiv war, negativ, und so fort beliebige Male.

2036) *Wenn die chemische Wirkung sich umkehrt, thut es auch der Strom.* — Diefs zeigt sich in den Fällen, wo zwei Stücke desselben activen Metalls in dieselbe Flüssigkeit getaucht sind. Werden zwei Stücke Silber in starker Salzsäure verknüpft, so ist anfangs das eine und dann das andere positiv, und die Umkehrungen in der Richtung des Stromes geschehen nicht langsam, wie bei einer allmäligen Action, sondern ungemein scharf und plötzlich. Eben so wenn Silber und Kupfer in verdünnter Schwefelkaliumlösung verknüpft werden, ist das Kupfer chemisch wirksam und positiv, und das Silber bleibt blank, bis plötzlich das Kupfer zu wirken aufhört, und das Silber, zum Beweise der bei ihm anfangenden chemischen Wirkung, in einem Augenblick mit Sulphuret überzogen wird, und die Nadel um 180° fortspringt. Zwei Stücke von Silber oder von Kupfer in Schwefelkalium bewirken dasselbe.

2037) Nimmt man Metalle, welche in den angewandten Flüssigkeiten unwirksam sind, und erleiden die letzteren während der Zeit durch andere Umstände, als Wärme u. s. w. (1838. 1937), keine Veränderung, so entstehen keine Ströme, und in Folge defs keine solche Umkehrungen.

2038) *Wo keine chemische Action ist, wird auch kein Strom erzeugt.* — Diefs ist, wie wohl bekannt, der Fall bei den gewöhnlichen starren Leitern, bei Metallen und anderen Körpern (1867). Es hat sich auch als richtig erwiesen bei Anwendung flüssiger Leiter (Elektrolyte),

allemal, wo diese keine chemische Action ausüben, wiewohl so verschiedenartige Körper, als Säuren, Alkalien und Sulphurete angewandt wurden (1843. 1853. 1825. 1829). Diefs sind sehr schlagende Fälle.

2039) *So wie aber die chemische Action anfängt, tritt auch ein Strom auf.* — Dieser Satz läßt sich durch folgenden Versuch gut erläutern. Man mache eine Vorrichtung, wie in Fig. 16 Taf. III (Bd. LII), lade die beiden Röhren mit derselben reinen, blafgelben, starken Salpetersäure, verbinde sie durch den Eisendraht *i* und verknüpfe die Platindrähte *p*, *p* mit dem Galvanometer. Der Apparat ist nur eine andere Form der einfachen Vorrichtung Fig. 17, wo, nach Art eines früheren Versuchs (389), zwei Platten, eine von Eisen und eine von Platin, parallel gestellt sind, jedoch getrennt durch einen Tropfen starker Salpetersäure an jedem Ende. In diesem Zustand wird in keinem der Apparate ein Strom erzeugt; setzt man aber bei *b*, Fig. 17, einen Tropfen Wasser hinzu, so beginnt die chemische Action, und es entsteht ein kräftiger Strom, obwohl ohne Metallcontact oder sonstigen Contact. Um diefs bei dem Apparat Fig. 16 zu beobachten, wurde in *b* ein Tropfen Wasser hinzugesetzt. Anfaugs gab es keine chemische Action und keinen elektrischen Strom, obwohl Wasser daselbst vorhanden war; der Contact mit dem Wasser bewirkte also nichts. Nun wurden Säure und Wasser mittelst des Endes vom Draht *i* bewegt und mit einander vermischt; in wenigen Momenten trat die chemische Action ein, das Eisen entwickelte Salpetergas am Orte seiner Wirkung, und plötzlich erlangte es daselbst Positivität und erzeugte einen kräftigen elektrischen Strom.

2040) *Wenn die chemische Action, welche einen Strom in der einen Richtung erzeugt hat oder erzeugen konnte, umgekehrt oder vernichtet wird, wird auch der Strom umgekehrt oder vernichtet.*

2041) Diefs ist ein Princip oder Resultat, welches die

chemische Theorie von der Erregung des Voltaismus aufs schlagendste bestätigt und durch viele wichtige Thatsachen erläutert wird. Volta zeigte i. J. 1802 ¹⁾, dafs krystallisirtes *Manganhyperoxyd* stark negativ ist gegen Zink und ähnliche Metalle, oder, nach seiner Theorie, an dem Contactpunkt, Elektrizität dem Zink giebt. Becquerel untersuchte diesen Gegenstand i. J. 1835 mit Sorgfalt, und kam zu dem Schlufs, jedoch sich vorsichtig ausdrückend, dafs die Thatsachen für die Contacttheorie günstig seyen ²⁾. Im folgenden Jahre beschäftigte sich De la Rive mit demselben Gegenstand, und zeigte, wenigstens meiner Ueberzeugung nach, dafs das Hyperoxyd eine chemische Veränderung erleidet, Sauerstoff verliert, eine Umwandlung, die vollkommen mit der Richtung des erzeugten Stroms übereinstimmt ³⁾.

2042) Das in grüner salpetriger Säure mit Platin verknüpfte Hyperoxyd erzeugt einen Strom und ist negativ gegen das Platin, während es zugleich Sauerstoff abgiebt und die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt, eine Umänderung, die durch einen chemischen Versuch leicht nachzuweisen ist. In Salpetersäure ist das Oxyd negativ gegen Platin; allein seine Negativität wird sehr erhöht, wenn man ein wenig Alkohol zu der Säure setzt, indem dieser die Reduction der Säure unterstützt. Verknüpft mit Platin in Aetzkalilösung begünstigt ein wenig Alkohol auffallend die Verstärkung des Stroms, aus demselben Grunde. Werden Hyperoxyd und Platin in Schwefelkaliumlösung verknüpft, so ist, wie zu erwarten, ersteres stark negativ.

2043) Im J. 1835 beobachtete Müncke das auffallende Vermögen des Bleihyperoxyds zur Hervorbria-

1) *Annal. de chimie*, 1802, *XL*. p. 224.

2) *Ibid.* 1835, *LX*. p. 164. 171.

3) *Ibid.* 1836, *LXI*. p. 40; *Biblioth. univ.* 1836, *I*, p. 152. 158.
(*Annal.* Bd. XXXVII S. 225.)

gung ähnlicher Phänomene wie das Manganhyperoxyd ¹⁾, und diese Thatsache führte De la Rive i. J. 1836 sogleich auf entsprechende Umwandlungen zurück ²⁾. Schönbein liefs diesen Schluss nicht gelten, und gründete seine Ansicht von »*Tendenzströmen*« auf die von ihm bei diesem Körper beobachteten Erscheinungen, namentlich dessen Unwirksamkeit in Salpetersäure ³⁾. Meine eigenen Resultate bestätigen die von De la Rive; denn durch directe Versuche finde ich, dafs das Hyperoxyd von Körpern, wie Salpetersäure, eine Einwirkung erleidet. Kali und reine starke Salpetersäure, mit Bleihyperoxyd gekocht, lösen es reichlich unter Bildung von salpetersaurem Bleioxyd. Es wurde Salpetersäure verdünnt und darauf in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas geprüft, zeigte aber keine Spur von Blei; der andere wurde mit etwas Bleihyperoxyd (1822) versetzt, eine Stunde lang in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann filtrirt und auf dieselbe Weise geprüft; es zeigte dann einen reichlichen Bleigehalt.

2044) Das Bleihyperoxyd ist negativ gegen Platin in Lösungen von Kochsalz und Kali, Körpern, von denen man glauben möchte, sie wirkten nicht chemisch auf dasselbe ein. Allein directe Versuche zeigen, dafs sie eine hinreichende Wirkung ausüben, um alle Effecte hervorzubringen. Einen ferneren Beweis, dafs der Strom der aus diesen Körpern gebildeten Volta'schen Kette chemischen Ursprungs ist, giebt die rasche Abnahme der Kraft des erzeugten Stroms nach dem Moment der ersten Eintauchung.

2045) Die kräftigste Combination aus Bleihyperoxyd,

1) *Biblioth. univers.* 1836, I. p. 160.

2) *Ibid.* 1836, I. p. 162, 154.

3) *Philosoph. Mag.* 1838, XII. p. 226. 311, und *Bibl. univ.* 1838, XIV. p. 155. (*Annal.* Bd. XXXXIII S. 229.)

Platin und Einer Flüssigkeit wurde erhalten, wenn letztere aus gelber Schwefelkaliumlösung bestand. Eine zweckmäßige Anstellungsweise solcher Versuche ist die, daß man das Hyperoxyd mit etwas destillirtem Wasser zu einem weichen Teig anknetet, mit diesem Teige das untere Ende einer Platinplatte mittelst eines Glasstabes gleichförmig überzieht, und zwar dick genug, um das Platin wohl zu schützen, dann gut trocknet, und endlich diese Platte mit einer blanken Platinplatte in dem angewandten Elektrolyt verknüpft. Wenn die Platinplatte nicht vollkommen überzogen ist, treten örtliche Ströme ein (1120), welche das Resultat stören. Auf diese Weise läßt sich leicht zeigen, daß das Bleihyperoxyd negativ gegen Platin sowohl in Schwefelkalium als in Salpetersäure ist. Mennige giebt in beiden Flüssigkeiten dasselbe Resultat.

2046) Bei Anwendung von Schwefelkaliumlösung läßt sich indess mit Protoxyden dieselbe Art von Beweis zur Stütze der chemischen Theorie erhalten wie mit Hyperoxyden. So Bleioxyd, das durch Glühen des Nitrats und durch Schmelzen erhalten und auf die Platinplatte (2045) gestrichen worden, zeigte sich in Schwefelkaliumlösung stark negativ gegen metallisches Platin. Bleiweiß, auf dieselbe Weise angewandt, verhielt sich eben so. Beide Körper waren dagegen in verdünnter Salpetersäure stark positiv gegen Platin.

2047) Dieselbe Erscheinung zeigt sich in der Wirkung des oxydirten Eisens. Wenn man eine Eisenplatte durch Erhitzung mit einem Oxyd von solcher Beschaffenheit und Festigkeit überzieht, daß es kaum oder gar nicht von Schwefelkaliumlösung angegriffen wird, so entsteht nur ein schwacher oder gar kein Strom, indem sich ein solches Oxyd wie Platin in der Lösung verhält (1840). Oxydirt man aber das Eisen durch Aussetzung der Luft, oder durch Anfeuchten und Trocknen, oder durch Befechten mit Etwas verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure, nachheriges Waschen, anfangs mit Ammoniak- oder

Kalilösung und darauf mit Wasser, und endliches Trocknen, oder durch Befeuchten mit Kalilösung, Erhitzen in der Luft, Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen, so giebt es, verknüpft mit Platin in Schwefelkaliumlösung, einen kräftigen Strom, bis alles Oxyd reducirt ist, und während der ganzen Zeit ist es negativ.

2048) Gerostetes Eisen ist in derselben Lösung stark negativ. Auch eine mit Eisenoxydul, Eisenoxyd oder Spatheisenstein überzogene Platinplatte (2045) verhält sich so.

2049) Diefs Resultat ist eins von denen, gegen die man sich in den zuvor (1826. 1886) beschriebenen Versuchen zu hüten hat. Wenn man eine scheinbar blanke Eisenplatte in verdünnte Schwefelkaliumlösung taucht, so ist sie gegen Platin anfangs negativ, dann neutral und zuletzt schwach positiv. In einer starken Lösung ist sie zuerst negativ, wird dann neutral und bleibt es. Es kann nicht vollkommen mit Sandpapier gereinigt werden; allein nach dieser Reinigung ist es negativ, und je frischer und besser es gereinigt worden ist, desto kürzer dauert diese Negativität. Dieser Effect rührt von einer instantanen Oxydation des Eisens während seiner Berührung mit der Luft und von nachheriger Reduction dieses Oxydes durch die Lösung. Wenn man die Eigenschaften des Eisens in Erwägung zieht, kann dies Resultat nicht unnatürlich erscheinen. Reines Eisen, in Schwammform, entzündet sich von selbst an der Luft, und eine frisch gesäuberte Platte, in Wasser getaucht oder damit benetzt oder nur der Luft ausgesetzt, bewirkt augenblicklich den Geruch nach Wasserstoff. Die dünne Oxydhaut, welche sich während einer momentanen Aussetzung bilden kann, ist daher vollkommen genügend, den erzeugten elektrischen Strom zu erklären.

2050) Zum ferneren Beweise der Wahrheit dieser Erklärungen stellte ich eine Eisenplatte unter die Oberfläche einer Schwefelkaliumlösung, und rieb sie daselbst

mit einem Stück Holz, welches einige Zeit mit derselben Lösung getränkt worden war. Das Eisen war dann gegen das mit ihm verknüpfte Platin neutral oder sehr schwach positiv. Während es mit dem Platin in Verbindung stand, wurde es wieder mit dem Holz gerieben, um eine frische Berührungsfläche zu erlangen. Es wurde nun nicht negativ, sondern blieb sehr schwach positiv, zum Beweise, daß die frühere Negativität nur ein temporäres Resultat der an der Luft gebildeten Oxydschicht war.

2051) Nickel scheint derselben Wirkung wie Eisen unterworfen zu seyn, doch in viel geringerem Grade. Alle Umstände waren analog, und der auf das Eisen (2050) angewandte Beweis war auch hier anwendbar mit demselben Resultat.

2052) So stimmen demnach alle diese Erscheinungen mit Protoxyden und Hyperoxyden darin überein, den entstehenden Strom auf chemische Action zurückzuführen, nicht blofs, was die Abhängigkeit des Stroms von dieser Action betrifft, sondern auch in Bezug auf die Abhängigkeit der *Richtung* des Stroms von der Richtung, welche die chemische Verwandtschaft das erregende oder elektromotorische Anion anzunehmen zwingt. Und es ist, glaube ich, ein höchst schlagender Umstand, daß diese Körper, welche, wenn sie chemisch wirken können und wirken, Ströme erregen, nicht die geringste Macht dazu haben, sobald *bosser Contact* verstattet ist (1869), obwohl sie vortreffliche Leiter der Elektrizität sind, und die durch andere und wirksamere Mittel erregten Ströme leicht durchlassen.

2053) Bei solch einer Masse von Zeugnissen für die Wirksamkeit und Hinlänglichkeit der chemischen Action, wie (1878. 2052) gegeben worden ist; bei so vielen wirksamen Ketten ohne Metallcontact (2017), und unwirk-

wirksamen mit demselben (1867): was für ein Grund kann vorhanden seyn, in den Fällen, wo chemische Action und Contact vereinigt sind, die Wirkung lediglich dem Contact oder irgend etwas andern als chemischer Kraft zuzuschreiben? Solch ein Schlufs scheint mir sehr unphilosophisch: es heifst eine erwiesene und thätige Ursache entlassen, um eine blofs hypothetische dafür anzunehmen.

IX. Thermo-elektrischer Beweis.

2054) Die Erscheinungen der schönen Entdeckung Seebeck's, der Thermo-Elektricität, sind zuweilen, und noch neuerlich, als Beweis der elektromotorischen Kraft des Contacts zwischen Metallen und ähnlichen starren Leitern angeführt worden (1809. 1867)¹). Eine kurze Betrachtung, glaube ich, reicht hin, zu zeigen, wie wenig Stütze diese Erscheinungen der besagten Theorie gewähren.

2055) Wenn der Contact der Metalle einen erregenden Einflufs in Volta'schen Ketten ausübt, so kann man kaum bezweifeln, dafs nicht die thermo-elektrischen Ströme von derselben Kraft herrühren, d. h. von der durch locale Temperatur bewirkten Störung des Gleichgewichts der Kräfte der verschiedenen Contacte in der metallenen oder ähnlichen Kette. Diejenigen, welche die Thermo-Effecte als Beweise für die Contact-Effecte anführen, müssen sich zu dieser Ansicht bekennen.

2056) Bei Annahme einer Contactkraft müssen wir auch annehmen, dafs Wärme diese Kraft entweder verstärke oder schwäche. Denn wenn in Fig. 18 Taf. III (Bd. LII) *A* Antimon und *B* Wismuth ist, und eine Erwärmung bei *x* einen Strom in Richtung des Pfeils hervorruft, und wenn angenommen wird, dafs Wismuth im Contact mit Antimon positiv gegen letzteres zu werden

1) Fechner's Worte, *Philosoph. Mag.* 1838, XIII p. 206. (Ann. Bd. XXXXII S. 483.)

suche, so muß Wärme diese Positivität schwächen, oder, wenn vorausgesetzt wird, das Wismuth suche negativ zu werden, so muß Wärme den Effect verstärken. Wie wir zu entscheiden vermögen, welche der beiden Ansichten anzunehmen sey, scheint mir nicht klar; denn nichts in den thermo-elektrischen Erscheinungen allein kann den Punkt durch das Galvanometer entscheiden.

2057) Wenden wir uns zu dem Ende zu der Volta'schen Kette, so finden wir dort die Stellung des Antimons und Wismuths verschieden, je nach dem angewandten flüssigen Leiter (2012). Das Antimon, das in Säuren negativ gegen Wismuth ist, ist positiv gegen dasselbe in Alkali und Schwefelkalium; und überdies finden wir *beide fast* in der Mitte der Metallreihe. In der thermo-magnetischen Reihe dagegen liegen sie an den *Enden* und stehen so im Gegensatz zu einander wie nur möglich. Dieser Unterschied wurde vor langer Zeit vom Prof. Cumming hervorgehoben ¹⁾; wie verträgt er sich mit der Contacttheorie der Volta'schen Kette?

2058) Wenn ferner Silber und Antimon eine Thermo-Kette (Fig. 19) bilden, und die Berührungsstelle *x* erhitzt wird, so geht der Strom vom Silber zum Antimon. Bilden Silber und Wismuth eine Thermo-Kette (Fig. 20) und die Stelle *x* wird erhitzt, so geht der Strom vom Wismuth zum Silber. Angenommen, die Wärme erhöhe die Contactkraft (2056), so geben diese Resultate die Contactkraft zwischen diesen Metallen so: *Antimon* ← *Silber*, und *Wismuth* → *Silber*. Allein in der Volta'schen Kette geht der Strom, an den Contactpunkten, *vom Silber* sowohl zum *Antimon* als zum *Wismuth*, sobald verdünnte Schwefelsäure, verdünnte oder starke Salpetersäure oder Kalilösung angewandt wird (2012); der Metallcontact wie der in der Thermo-Kette kann also auf jeden Fall hier *sehr wenig* zu thun haben. Im gelben Schwefelkalium geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Antimon wie vom Wismuth *zum Silber*, ein Resultat

1) *Annal. of Philosoph.* 1823, VI p. 177.

tat eben so unverträglich als das frühere mit dem Thermo-Effect. Wenn farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zur Schließung der Volta'schen Kette angewandt wird, geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Wismuth zum Silber, und vom Silber zum Antimon, während er in starker Salzsäure, an den Contactpunkten, gerade umgekehrt vom Silber zum Wismuth und vom Antimon zum Silber geht.

2059) Ferner geht in der Thermo-Reihe der Strom, an den Contactpunkten der Metalle, vom Kupfer zum Gold, vom Zinn oder Blei zum Kupfer, Rhodium oder Gold, vom Zink zum Antimon oder Eisen oder selbst Graphit, vom Wismuth zum Nickel, Kobalt, Quecksilber, Silber, Palladium, Gold, Platin, Rhodium oder Graphit, — also gerade in umgekehrter Richtung wie bei denselben Metallen, wenn sie mit den gewöhnlichen sauren Lösungen Volta'sche Ketten bilden (2012).

2060) Diese und viele andere Widersprüche, welche bei einem Vergleich der Theorie des Thermo-Contacts und des Volta'schen Contacts erscheinen, lassen sich nur erklären durch Annahme einer specifischen Wirkung des Contacts von Wasser, Säuren, Alkalien, Sulphureten, und anderen erregenden Elektrolyten, für jegliches Metall. Dieser angenommene Contact ist dem Thermo-Metallcontact nicht nur dadurch unähnlich, daß er in den bei gleichförmigen Temperaturen geschlossenen Ketten keinen Gleichgewichtszustand besitzt, sondern auch in der *Ordnung* der angewandten Metalle keine Beziehung zu demselben hat. So müssen Wismuth und Antimon, welche in der Thermoreihe weit auseinander stehen, diesen Extra-Character von Säure-Contact sehr stark in entgegengesetzter Richtung (*as to its result*) entwickelt haben, um mit einander eine nur schwache Volta'sche Combination zu bilden. Und was das Silber betrifft, welches in der Thermo-Reihe zwischen Zinn und Zink steht, so ist nicht nur dieselbe Abweichung erfor-

derlich, sondern es muß auch der Effect davon so groß seyn, daß er so vollständig wie er es thut und selbst kräftig die Unterschiede umkehrt, welche die Metalle (gemäß der Contacttheorie) hervorzubringen trachten.

2061) Zum ferneren Contrast mit solch einer Annahme muß erinnert werden, daß, obwohl die Thermo-Reihe der Körper verschieden ist, von der gewöhnlichen Volta'schen (2012) sie doch vollkommen mit sich selbst übereinstimmt, d. h. daß wenn Eisen und Antimon schwach mit einander sind und Wismuth stark mit Eisen, dies auch stark mit Antimon ist; ferner, daß wenn der Strom, an der heißen Berührungsstelle, vom Wismuth zum Rhodium geht, und vom Rhodium zum Antimon, es auch, an der heißen Stelle, noch kräftiger vom Wismuth zum Antimon übergeht. Zur vollen Uebereinstimmung mit dieser einfachen und wahren Relation müßte Schwefelsäure nicht sehr kräftig mit Eisen und Zinn, und schwach mit Silber seyn, wie sie es in der Volta'schen Kette ist, da diese Metalle in der Thermo-Reihe nicht weit auseinanderstehen; auch dürfte sie sich voltaisch nicht fast gleich gegen Gold und Platin verhalten, da diese in der Thermo-Reihe weit auseinanderstehen.

2062) Endlich findet sich in der Thermo-Kette eine Relation zur Wärme, welche zeigt, daß für jegliche Portion von entwickelter elektrischer Kraft, eine entsprechende Aenderung in einer anderen Kraft oder Kraftform, nämlich der Wärme, stattfindet, die jene zu erklären vermag. Dies haben übereinstimmend die Versuche von Seebeck und Peltier gezeigt. Allein die Contactkraft ist eine Kraft, welche Etwas aus Nichts hervorzubringen hat, ein Resultat der Contactkraft, welches weiterhin (2069. 2071. 2073) besser auseinander-gesetzt werden kann.

2063) Welche, aus den Thatsachen der Thermo-Elektricität ableitbaren Beweise für die Contactwirkung bleiben dann übrig, da sonach die Kraft auf die Säure

oder andere gebrauchte Elektrolyte bezogen werden muß (2060), und da man sie nicht nur unsicher nach jedem Metall, sondern auch in directer Uebereinstimmung mit der Veränderung der chemischen Action zu variiren hat (2874. 1956. 1992. 2006. 2014).

2064) Die Contact-Theoretiker scheinen zu glauben, daß die Anhänger der chemischen Theorie berufen seyen, die Erscheinungen der Thermo-Elektricität zu erklären. Ich kann nicht einsehen, daß die Seebeck'sche Kette irgend eine Beziehung zur Volta'schen habe und glaube, daß Becquerel's Untersuchungen diesen Schlufs hinreichend rechtfertigen ¹⁾).

X. Unwahrscheinlichkeit der angenommenen Contactkraft.

2065) Sonach habe ich eine gewisse Masse experimenteller Zeugnisse und daraus gezogener Schlüsse gegeben, welche mir zur Aufhellung des streitigen Punkts geeignet scheinen, in Zusatz zu den Angaben und Argumenten der großen Männer, die bereits ihre Resultate und Meinungen zu Gunsten der chemischen Theorie des Voltaismus und gegen die Contacttheorie ausgesprochen haben. Zum Schlufs will ich noch ein Argument hinzufügen, hergenommen von der, nach mir, unphilosophischen Natur der Kraft, auf welche, nach der Contacttheorie, die Erscheinungen bezogen werden.

2066) Nach dieser Theorie wird angenommen (1802), daß wo zwei ungleiche Metalle (oder richtiger: Körper) einander berühren, die ungleichartigen Theile auf einander wirken und entgegengesetzte Zustände erregen. Ich läugne dies nicht, glaube vielmehr, daß eine solche Wirkung in vielen Fällen zwischen aneinanderliegenden Theilchen stattfinden kann, z. B. vorbereitend die Action in den gewöhnlich chemischen Erscheinungen, und auch vorbereitend denjenigen Act der chemischen Combination,

1) *Annal. de chim.* 1829, *XLI.* p. 355, *XLVI.* p. 275.

welcher, in der Volta'schen Kette den Strom hervorruft (1738. 1743).

2067) Allein die Contacttheorie nimmt an, dafs diese Theilchen, welche sonach durch ihre gegenseitige Action entgegengesetzte elektrische Zustände erlangt haben, diese Zustände auf einander entladen können, und doch in dem anfänglichen Zustand bleiben, in *jeder Hinsicht* durch den früheren Vorgang nicht verändert werden. Sie nimmt auch an, dafs die Theilchen, die durch ihre gegenseitige Wirkung plus und minus geworden sind, während sie unter dieser inducirten Action stehen, sich entladen auf Theilchen von gleicher Natur mit ihnen und so einen Strom erzeugen.

2068) Diefs stimmt in keiner Hinsicht mit bekannten Wirkungen überein. Nimmt man, in Bezug auf chemische Erscheinungen, zwei Substanzen, wie Sauerstoff und Wasserstoff, so kann man sich denken, dafs zwei Theilchen von beiden, wenn sie nahe gebracht und erhitzt werden, entgegengesetzte Zustände an ihren gegenüberliegenden Oberflächen induciren, vielleicht, so wie nach Berzelius's Ansicht (1739), und dafs diese Zustände, sich immer mehr steigend, endlich in eine gegenseitige Entladung der Kräfte übergehen, wobei die Theilchen sich verbinden und unfähig sind den Effect zu wiederholen. Während sie unter Action stehen und ehe die Einwirkung eintritt, können sie ihren Zustand nicht freiwillig verlieren; allein bei Entfernung der *Ursache* der gesteigerten Inductionswirkung, nämlich der Wärme, kann der Effect auf seinen ersten Zustand herabsinken. Wenn die wirkenden Theilchen in die Constitution eines Elektrolyten eingeschlossen sind, können sie eine Stromkraft erzeugen (921. 924) proportional mit dem Betrage der verbrauchten chemischen Kraft (868).

2069) Allein die Contacttheorie, welche, gemäß den Thatsachen, zu der Annahme genöthigt ist, dafs die wirkenden Theilchen sich nicht verändern (1802. 2067)

(denn sonst würde sie die chemische Theorie seyn), ist auch gezwungen anzunehmen, daß die Kraft, welche zwei Theilchen in den Stand setzt, einen gewissen Zustand in Bezug auf einander anzunehmen, unfähig sey, dieselben in diesem Zustand zu *erhalten*, und so läugnet sie virtuell das große Princip der Naturforschung, daß Ursache und Wirkung gleich sind (2071). Wenn ein Platintheilchen durch Contact mit einem Zinktheilchen seine eigene Elektricität willig dem Zink abtritt, weil dieses durch seine Gegenwart das Platin einen negativen Zustand annehmen zu machen sucht, warum sollte das Platintheilchen von irgend einem hinter ihm liegenden Platintheilchen Elektricität aufnehmen, da diess nur dahin streben würde eben den Zustand zu zerstören, in den es durch das Zink versetzt ward. Diess ist nicht der Fall bei der gemeinen Vertheilung (und Marianini nimmt an, die Contactwirkung könne durch Luft und durch meßbare Entfernungen hindurch wirken ¹⁾); denn dabei nimmt eine Kugel, die durch Vertheilung negativ gemacht ist, keine Elektricität von umgebenden Körpern auf, wie sie auch ringsum unisolirt seyn mag; und wenn wir Elektricität in sie hineinzwängen, so wird sie gleichsam zurückgeschlagen mit einer Kraft, die der des vertheilenden Körpers aequivalent ist.

2070) Oder, wenn man vielmehr annimmt, daß das Zinktheilchen durch seine vertheilende Wirkung das Platintheilchen positiv zu machen suche, und das letztere, in Verbindung stehend mit der Erde oder mit anderen Platintheilchen, auf diesen Elektricität hervorruft und so den positiven Zustand erlangt: warum sollte es diesen Zustand gegen das Zink entladen, gerade die Substanz, welche, indem sie das Platin diesen Zustand annehmen macht, natürlicherweise am geeignetsten seyn sollte, denselben zu unterhalten? Oder ferner, wenn das Zink das

1) *Memorie della Società Italiana in Modena*, 1837, XXI. p. 232.
233.

Platintheilchen positiv zu machen sucht: warum sollte nicht Elektrizität *vom Zink* zum Platin übergehen, da doch ersteres eben so gut als die benachbarten Platintheilchen mit letzterem im Contact ist? Oder, wenn das Zinktheilchen im Contact mit dem Platin positiv zu werden sucht, warum strömt nicht Elektrizität zu ihm aus den hinteren Zinktheilchen, so gut als aus dem Platin¹⁾? Für den angenommenen Vorgang ist keine hinlänglich wahrscheinliche oder philosophische Ursache nachgewiesen, noch ist ein Grund gegeben, warum nicht ein oder der andere der zuvor angegebenen Effecte stattfinden sollte, und, wie ich schon wiederholt gesagt habe, ich kenne kein einziges Factum oder keinen Fall von Contact-Strom, auf welchen, in Ermanglung solcher wahrscheinlichen Ursache, die Theorie sich stützen kann.

2071) In der That, die Contacttheorie nimmt an, daß eine Kraft, die mächtige Widerstände zu überwinden im Stande ist, z. B. den von guten oder schlechten Leitern, welche der Strom durchläuft, so wie den von elektrolytischen Actionen, wo Körper durch sie zersetzt werden, aus Nichts entspringen kann; daß, ohne irgend eine Veränderung in der wirkenden Materie oder den Verbrauch einer erzeugenden Kraft, ein Strom hervorgerufen werden kann, welcher unausgesetzt gegen einen constanten Widerstand fortgeht, und nur gehemmt werden kann, wie in der Volta'schen Batterie, durch die Trümmer, welche seine Aeußerung in seiner eigenen Bahn angehäuft hat. Dies würde in der That eine *Schöpfung*

- 1) Der Einfachheit wegen habe ich mich so ausgedrückt, wie wenn bei Hervorbringung dieser Vertheilungszustände, das eine Metall activ und das andere passiv wäre, während die Theorie verlangt, daß jedes gegenseitig dem andern unterworfen ist. Allein dies macht keinen Unterschied in der Kraft der Argumente; wogegen eine vollständige Angabe der vereinten Änderungen an beiden Seiten die sich darbietenden Einwürfe, welche indess nach beiden Ansichten gleich stark sind, verdunkelt haben würde.

von *Kraft* seyn, und ist keiner anderen Kraft in der Natur gleich. Wir kennen viele Processe, durch welche die Form der Kraft so verändert werden kann, daß eine scheinbare Umwandlung der einen in die andere stattfindet. So können wir chemische Kraft in elektrischen Strom und den Strom in elektrische Kraft verwandeln. Die schönen Versuche von Seebeck und Peltier zeigen Verwandelbarkeit von Wärme und Elektrizität; und andere von Oersted und mir, zeigen die Verwandelbarkeit von Elektrizität und Magnetismus. Allein niemals, selbst nicht bei dem Gymnotus und der Torpedo (1790) findet eine Schöpfung von Kraft statt, eine Erzeugung von Kraft, ohne eine entsprechende Erschöpfung von Etwas, ihr Nahrung Gebendes ¹).

- 1) (Note, 29. März 1840.) — Ich bedaure ein höchst wichtiges Zeugniß für dieß philosophische Argument zuvor nicht gekannt zu haben, nämlich die Meinung, welche Dr. Roget in seinem im Januar 1829 erschienenen „*Treatise on Galvanism*“ in der „*Library of Useful Knowledge*“ ausgesprochen hat. Dr. Roget ist durch die Thatsachen der Wissenschaft ein Anhänger der chemischen Theorie; allein die schlagendste Stelle, welche ich nun hervorzuheben wünsche, ist der folgende §. im Art. *Galvanism*. — Von der Volta'schen Contacttheorie sprechend, sagt er: „Wäre irgend ein ferneres Raisonnement erforderlich, sie umzustürzen, so liesse sich ein mächtiges Argument aus folgender Betrachtung hernehmen. Vermöchte eine Kraft zu bestehen, welche die ihr von der Hypothese zugeschriebene Eigenschaft besäße, nämlich einer Flüssigkeit einen unausgesetzten Impuls in einer constanten Richtung zu ertheilen, ohne durch ihre eigene Wirkung erschöpft zu werden, so würde sie wesentlich verschieden seyn von allen bekannten Kräften in der Natur. Alle Kräfte und Quellen von Bewegung, mit deren Operation wir bekannt sind, werden, wenn sie ihre eigenthümlichen Wirkungen ausüben, verausgabt in demselben Verhältniß als diese Wirkungen hervorgebracht werden; und daraus entspringt die Unmöglichkeit, durch sie einen immerwährenden Effect, oder, mit anderen Worten, eine immerwährende Bewegung hervorzubringen. Allein die elektromotorische Kraft, welche Volta den in Contact stehenden Metallen zuschreibt, ist eine Kraft, welche, so lange der von ihr in Bewegung gesetzten Elektrizität ein ungehinderter Lauf verstattet ist, niemals verbraucht wird,

2072) Man muß sich stets erinnern, daß die chemische Theorie von einer Kraft ausgeht, deren Daseyn zuvor bewiesen ist, und daß sie deren Variationen folgt, selten etwas voraussetzend, was nicht durch eine entsprechende einfache chemische Thatsache unterstützt wird. Die Contacttheorie dagegen geht von einer Voraussetzung aus, der sie andere hinzufügt, so wie es die Fälle erfordern, bis zuletzt die Contactkraft, statt das feste unwandelbare Wesen zu seyn, wie es Volta anfangs voraussetzte, so veränderlich als die chemische Kraft selbst ist.

2073) Verhielte es sich anders als es ist, wäre die Contacttheorie richtig, dann müßte, so scheint mir, die Gleichheit von Ursache und Wirkung geläugnet werden (2069). Dann würde auch das Perpetuum mobile möglich seyn; und es würde gar nicht schwer halten, auf den ersten gegebenen Fall eines allein durch Contact erzeugten elektrischen Stroms eine elektro-magnetische Vorrichtung zu construiren, welche, dem Principe nach, unaufhörlich mechanische Effecte hervorbrächte.

Royal Institution, 1839, Dec. 26.

Z u s a t z.

2074) In einer früheren Reihe (925 etc.) habe ich gesagt, daß ich nicht glaubte, es rühre irgend ein Theil der Elektricität der Volta'schen Kette von der Verbindung des Zinkoxyds mit der angewandten Schwefelsäure her, und daß ich in sofern mit Sir Humphry Davy übereinstimmte, als ich glaubte, daß Säuren und Alkalien bei ihrer Verbindung keine bedeutende Menge von Elektricität entwickeln, wenn sie nicht Theile von Elektrolyten sind.

und fortwährend mit unverminderter Kraft erregt wird in der Erzeugung eines unaufhörlichen Effects. Gegen die Wahrheit einer solchen Voraussetzung sind alle Wahrscheinlichkeiten nur unendlich. —
Rogee.

Diefs wollte ich berichtigen; denn ich glaube Becquerel's Kette ist ein vollkommener Beweis, das wenn Alkali und Säure sich verbinden, ein elektrischer Strom erzeugt wird ¹).

Ich erfahre, das Dr. Mohr in Coblenz scheint gezeigt zu haben, das unter den Säuren nur die Salpetersäure bei ihrer Verbindung mit Alkalien einen elektrischen Strom hervorbringen könne ²).

Was mich betrifft, so machte ich, aus theoretischen Gründen, eine Ausnahme bei den Wasserstoffsäuren (929). Ich hatte auch zugegeben, das gelöste Sauerstoffsäuren in solchen Fällen schwache elektrische Ströme hervorbringen könnten (928 und Note), und Jacobi sagt, das in Becquerel's verbesserter Kette aus Säure und Alkali es nicht ein Dreisigstel der ganzen Kraft sey, welche als Strom erscheint. Allein ich wünsche jetzt zu sagen, das, obwohl ich nicht glaube, das in der Voltaschen Batterie die *Quantität* der Elektrizität durch die Verbindung des Oxyds mit der Säure irgend vergrößert oder afficirt wird, doch diese Verbindung (*the latter circumstance*) nicht ganz für Nichts zu achten sey, die Untersuchungen von Daniell über die Natur der zusammengesetzten Elektrolyte ³) verknüpfen die Elektrolysirung eines Salzes und des dasselbe gelöst enthaltenen Wassers in solcher Weise, das sie es fast gewiss machen, das, in entsprechenden Fällen von *Bildung* eines Salzes an dem Erregungsorte in der Volta'schen Kette, ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Wasser und dem gebildeten Salz existiren müsse; und ich zweifle wenig, das die vereinte Wirkung von Wasser, Säuren und

1) *Bibl. univers.* 1838, *XIV* p. 129. 171. *Compt. rend.* I. p. 459. *Ann. de chim.* 1827, *XXXV*. p. 122. (Ann. Bd. XXXXVIII S. 19.)

2) *Phil. Mag.* 1838, *XIII* p, 382, oder Poggendorff's Annalen, Bd. XLII p. 76.

3) *Phil. Trans.* 1839, p. 97.

Basen in Becquerel's Kette, in Daniell's Elektroly-
sierungen, und am Zink in der gewöhnlichen activen Säule,
im Princip innig mit einander verknüpft sind.

IV. *Ueber die theoretische Erklärung einer schein-
bar neuen Polarität des Lichts;*
von G. B. Airy¹).

(Schluss von S. 479.)

Um den Werth von $G(s) \cos \varphi(s)$, auf welchem all unsere Rechnungen beruhen, zu veranschaulichen, habe ich die Curve Taf. I Fig. 8 construiert, in der die Abscisse den Werth von s und die Ordinate den Werth von $G(s) \cos \varphi(s)$ vorstellt. Die dem Werth von $G(s) \cos [\varphi(s) - R]$ entsprechende Curve kann aus dieser hinlänglich gut abgeleitet werden, wenn man sich die ganze Curve forgeschoben denkt, nicht in allen Theilen um gleich viel, sondern in verschiedenen Theilen um verschiedene Strecken, die zur Länge einer der Wellen immer dasselbe Verhältniß haben wie R zu 360° . So ist $G(s) \cos [\varphi(s) - 90^\circ]$ durch die Curve Fig. 9 vorgestellt.

Aus einem Blick auf die Fig. 8 ergeben sich leicht folgende Sätze. Erstens, daß die Variationen der Lichtstärke, welche durch $G(s) \cos \varphi(s)$ vorgestellt werden, bei großen Werthen von s so klein sind, daß sie darum allein vernachlässigt werden könnten. Zweitens, daß,

- 1) *Berichtigung.* In der ersten Hälfte dieses Aufsatzes, in der Formel auf der unteren Hälfte der S. 478 ist immer zu lesen:

$$\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \quad \text{statt} \quad \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}$$

Einer ähnlichen Umänderung bedürfen die Ausdrücke für die Größen J' , H und G auf S. 470, und die für K und L auf S. 472.

wenn die Intensitäten einer großen Anzahl nicht interferirender Lichtbündel zusammengefaßt werden, der Anfangspunkt von s für jedes Bündel eine verschiedene Lage hat: allein da die intermediären Abstände dieser Anfänge klein sind, so können nahe beim Anfangspunkt von s die Variationen der Intensität beinahe sämmtlich zusammenfallen, und so eine Reihe starker Abwechslungen von Hell und Dunkel in dem Aggregat hervorbringen; wogegen an den Stellen, wo s groß ist, die kleinen Abstände der Anfangspunkte und die entsprechende Verschiebung der Wellen der Curve hinreichend groß seyn werden, um die erhabenen Theile der einen Curve auf die vertieften der anderen zu bringen u. s. w., oder das starke Licht des einen Bündels mit dem schwachen des andern zu mischen, und so die Abwechslungen von Hell und Dunkel nur in der Nähe des Anfangs von s sichtbar werden lassen. Drittens, daß, wenn die Anfänge von s in den nicht interferirenden Lichtbündel zusammenfallen, die Werthe von λ aber sehr verschieden sind, alsdann die Werthe von s für denselben Werth

von b (ausgedrückt durch $\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}$), wenn b

groß ist, sehr verschieden seyn können für verschiedene Werthe von λ , so wird sich denn auch hier starkes Licht von dem einen Bündel, mit schwachem von dem andern vermischen, und die Abwechslung von hell und dunkel nur in der Nähe der Anfänge von s sichtbar seyn. Ich will nun zu den practischen Anwendungen unserer Formel übergehen.

I. Gesetzt, es gehe heterogenes Licht von einem Punkt oder einer schmalen Linie aus, und werde von einem Auge aus einer größeren Entfernung als der des deutlichen Sehens betrachtet; es werde ein dünnes Glimmerblatt, mit seinem Rande parallel der Linie, allmählig vor die Pupille des Auges geschoben, und es soll nun das Aussehen dieser Linie beschrieben werden.

Die Formel ist:

$$2 - G \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right) \cdot \cos \varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right) \\ + G \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right) \cos \left\{ \varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right) - R \right\}$$

und man hat zu nehmen das Aggregat von allen Werthen dieses Ausdrucks für verschiedene Werthe von λ . Nun kann das letzte Glied sogleich fortgeworfen werden. Denn die Werthe von R werden sehr variiren, vielleicht bis zu vielen Multiplis von 360° für die Strahlen von verschiedener Farbe. Deshalb werden, in dem Aggregat, die Ausdrücke:

$$\cos \left\{ \varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right) - R \right\},$$

welche addirt sind, alle Werthe, positive und negative, haben. Der Ausdruck ist daher:

$$2 - G \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right) \cos \varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \right).$$

Die hiedurch vorgestellten Lichtwechsel sind, aus den angeführten Gründen, nur sichtbar, wenn $\frac{cb}{a} + g$

klein ist, d. h. wenn b sehr wenig von $-\frac{ag}{c}$ abweicht.

Wenn daher der Rand des Glimmers *rechts* von der Mitte der Pupille liegt, so werden die Lichtstreifen *links* vom Mittelpunkt des undeutlichen Bildes auf der Netzhaut liegen oder für die Wahrnehmung an der *rechten* Seite des betrachteten Gegenstandes erscheinen. Wenn man daher das Glimmerblatt bewegt, so werden sich die Streifen in derselben Richtung bewegen. Ueberdies wird derjenige Streifen am deutlichsten seyn, — weil sein Coëfficient vom variabeln Theil am größten ist, weil er nicht durch eine Variation von λ afficirt wird, und weil die anderen Streifen symmetrisch an beiden Seiten angeord-

net sind, — für welchen $\frac{cb}{a} + g$ Null ist, und für diesen Ausdruck der Intensität einer jeden Farbe ist:

$$2 - G(0) \cos \varphi(0) = 2 - 1 = 1,$$

welches der Minimum-Werth ist. Man sieht also in der Mitte einen scharf bezeichneten dunklen Streifen und zu beiden Seiten schwache helle und dunkle Streifen. Und die Gesamtheit dieser Erscheinungen wird (innerhalb weiter Gränzen) unabhängig seyn, von der Dicke des Glimmers. Der Leser kann diese Schlüsse leicht durch einen Versuch prüfen, und er wird Alles bestätigt finden.

Nähme man an, das Auge sey zu nahe für das deutliche Sehen der Lichtlinie, so würde die Untersuchung noch genau dieselbe seyn; allein der Ort, wo die Streifen sichtbar sind, würden bestimmt werden dadurch, dafs man $\frac{cb}{a} - g$ klein macht, oder b nahe gleich $+\frac{a'g}{c}$ setzt. Daraus wird dann erhellen, dafs, beim Bewegen des Glimmerblatts, die Kräfte sich in entgegengesetzter Richtung zu bewegen scheinen, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

II. Gesetzt, die Ausgangslinien der verschiedenen Arten homogenen Lichts seyen getrennt entweder durch prismatische Refraction oder durch Diffraction mittelst eines Gitters oder auf irgend eine andere Weise, welche die Farben in Ordnung der Werthe von λ auseinanderlegt; gesetzt ferner, das Auge sey zu entfernt, um die Farbenlinie deutlich zu sehen, es werde ein dünnes Glimmerblatt, mit seinem Rande parallel den Linien, allmählig vor die Pupille des Auges geschoben, und es soll nun das Ansehen des Spectrums beschrieben werden.

Erstens, es sey das rothe Ende des Spectrums an derselben Seite wie das Glimmerblatt, oder an der Seite, an welcher b und g als positiv betrachtet werden.

Es sey k die Ordinate, gemessen von einem festen Punkt auf der Netzhaut nach dem undeutlichen Bilde

irgend einer Farbe (k ist daher eine Function von λ), und l die Ordinate, gemessen von demselben festen Punkt zu irgend einem Punkt, dessen Lichtstärke bestimmt werden soll. Dann ist $k + b = l$ oder $b = l - k$, und substituirt man dies in dem allgemeinen Ausdruck für die Intensität, so wird er:

$$2 - G \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right) \cos \varphi \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \\ + G \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right) \cos \left\{ \varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right) - R \right\}$$

Nun kann das zweite Glied dieses Ausdrucks so gleich vernachlässigt werden, ohne Betrachtung der Lage des Spectrums. Denn da k eine Function von λ und die spectrische Trennung beträchtlich ist, so wird $\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{ck}{a}}$ sich rasch mit λ verändern, und deshalb der Winkel

$$\varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right)$$

alle in mehre Kreisumfänge eingeschlossene Werthe haben, für die Variation von λ , die in die auf denselben Punkt l fallenden Strahlen eingeschlossen ist, und die positiven und negativen Werthe vom Cosinus zerstören einander beinahe.

In Bezug auf das dritte Glied muß bemerkt werden, daß in dem auf der Netzhaut bewirkten Bilde das blaue Ende des Spectrums an derselben Seite liegt wie das Glimmerblatt, oder daß k am größten ist für die brechbarsten Strahlen, und deshalb

$$\varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right)$$

am kleinsten für die wenigst brechbaren Strahlen. Ueberdies ist R am größten oder $-R$ am kleinsten für die brechbarsten Strahlen. Mithin hat der Zusatz des Gliedes $-R$ den Erfolg, daß es die Variation des Arguments vom Cosinus noch rascher macht für die Variation

tion

tion von λ , und deshalb werden die positiven und negativen Werthe des Cosinus einander zerstören, oder das dritte Glied kann vernachlässigt werden.

Der Ausdruck für die Intensität reducirt sich deshalb auf sein erstes Glied 2, oder es sind in dem Spectrum keine Streifen sichtbar.

Zweitens: es liege das blaue Ende des Spectrums an derselben Seite mit dem Glimmerblatt.

Das zweite Glied des Ausdrucks kann, wie zuvor, vernachlässigt werden. Was aber das dritte Glied betrifft, so sind die Umstände hier ganz anders. Denn nun ist k am kleinsten für die brechbarsten Strahlen (indem das blaue Ende des auf der Netzhaut gebildeten Spectrums an der dem Glimmerblatt entgegengesetzten Seite liegt), und deshalb ist

$$\varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right)$$

am größten für die brechbarsten Strahlen, deshalb haben auch die chromatischen Variationen des Arguments

$$\varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right) - R$$

eine Tendenz einander zu zerstören. Und bei zweckmäßiger gewählter Dicke des Glimmerblatts können die chromatischen Variationen von R (für die auf denselben Punkt der Netzhaut fallenden Farben) dieselben seyn als die chromatischen Variationen von:

$$\varphi \left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a} + g - \frac{ck}{a}} \right)$$

für diejenigen Werthe der Function, welche die Streifen am glänzendsten machen. In diesen werden die von allen benachbarten Farben erzeugten Streifen sich einander in Intensität addiren, und deshalb wird man starke Streifen im Spectrum sehen.

Anlangend den Ort, wo als abhängig von der Stelle des Glimmerrandes; irgend ein heller oder dunkler Streifen ge-

sehen wird, d. h. anlangend den Werth von l für einen dieser Streifen, als abhängig von g , so ist klar, dafs die Intensität (die stärkste wie die schwächste) unverändert

bleibt, sobald man $\frac{cl}{a} + g$ constant erhält, d. h. es wird

ein Streifen von gleichem Charakter vorhanden seyn, so lange man l in demselben Grade, aber in entgegengesetzter

Richtung wie $\frac{ag}{c}$ variiert, d. h. der Streifen auf der Netzhaut

wird sich in entgegengesetzter Richtung als der Glimmer verschieben, oder wird sich, für das Sehen, in derselben Richtung als der Glimmer verschieben. Diese Verschiebung wird aber klein seyn, wenn a klein ist.

III. Gesetzt, das Auge sey zu nahe, um die Farbenlinien deutlich zu sehen, alle übrigen Umstände seyen aber dieselben wie in dem zweiten Problem. In diesem Fall ist der Ausdruck für die Intensität:

$$2 - G \left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a' - g} + \frac{ck}{a'}} \right) \cdot \cos \varphi \left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a' - g} - \frac{ck}{a'}} \right) \\ + G \left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a' - g} - \frac{ck}{a'}} \right) \cdot \cos \left\{ \varphi \left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce} \cdot \frac{cl}{a' - g} - \frac{ck}{a'}} \right) - R \right\}$$

Die Untersuchung über die Wirkung der verschiedenen Glieder kann genau in derselben Weise wie beim zweiten Problem geführt werden, und das Resultat ist genau dasselbe, nämlich, dafs, wenn das rothe Ende des Spectrums auf derselben Seite mit dem Glimmerblatt liegt, keine Streifen entstehen, dafs aber, wenn das blaue Ende des Spectrums auf Seite des Glimmerblatts liegt, und das Glimmerblatt die gehörige Dicke hat, die von den benachbarten Farben erzeugten Streifen einander ganz oder beinahe entsprechen, und deshalb in der vereinten Wirkung auf das Auge starke Streifen hervorbringen.

In Bezug auf den Ort, wo irgend ein heller oder dunkler Streif gesehen wird, als abhängig von dem Ort des Glimmerrands, so wird die Intensität nun unverän-

dert bleiben, wenn man $\frac{cl}{a'} - g$ constant erhält, d. h. es wird ein Streifen von gleichem Charakter erhalten, wenn man die Variationen von l denen von $\frac{a'g}{c}$ gleich macht, und zwar in gleicher Richtung; oder die Streifen auf der Netzhaut verschieben sich in gleicher Richtung mit der Verschiebung des Glimmers, und daher sieht man die Streifen sich in entgegengesetzter Richtung mit dem Glimmer verschieben.

Um die Ursache des Verchwindens der Streifen, wenn das rothe des äusserlichen Spectrums oder das blaue des auf der Netzhaut gebildeten auf Seite des Glimmerblatts liegt, so wie die Ursache des Entstehens der Streifen, wenn das blaue Ende des äusserlichen Spectrums oder das rothe Ende des auf der Netzhaut gebildeten auf Seite des Glimmerblatts liegt, besser zu veranschaulichen, habe ich die Curven Taf. I Fig. 10, Taf. II Fig. 2, 3, 4, 5, gegründet auf folgende Berechnungen, gezeichnet. Die unten stehende Tafel enthält die berechneten Werthe von:

$$2 - G(s) \cdot \cos \varphi(s) + G(s) \cdot \cos \{ \varphi(s) - R \}$$

für alle die Werthe von s , welche merkliche Wirkungen hervorbringen, und für die Werthe 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150° , 180° , 210° , 240° , 270° , 300° und 330° von R . Diese gelten auch natürlich für die Werthe $2n\pi$, $2n\pi + 30^\circ$, $2n\pi + 60^\circ$ etc. von R .

Tafel der Werthe von:

$$2 - G(s) \cos \varphi(s) + G(s) \cdot \cos \{ \varphi(s) - R \}.$$

Werthe von R .

s .	0°.	30°.	60°.	90°.	120°.	150°.
-4,2	2,000	2,050	2,146	2,263	2,368	2,433
-4,1	2,000	1,917	1,885	1,914	1,995	2,108
-4,0	2,000	1,902	1,789	1,693	1,639	1,642
-3,9	2,000	2,027	1,995	1,914	1,804	1,696
-3,8	2,000	2,122	2,222	2,273	2,263	2,193
-3,7	2,000	2,066	2,181	2,313	2,428	2,496
-3,6	2,000	1,927	1,921	1,984	2,098	2,233
-3,5	2,000	1,870	1,752	1,676	1,663	1,718
-3,4	2,000	1,960	1,862	1,735	1,613	1,530
-3,3	2,000	2,097	2,132	2,097	2,000	1,868
-3,2	2,000	2,145	2,288	2,391	2,427	2,386
-3,1	2,000	2,060	2,187	2,347	2,496	2,595
-3,0	2,000	1,921	1,923	2,006	2,149	2,313
-2,9	2,000	1,843	1,720	1,664	1,689	1,790
-2,8	2,000	1,890	1,739	1,590	1,482	1,444
-2,7	2,000	2,026	1,966	1,840	1,682	1,534
-2,6	2,000	2,149	2,233	2,230	2,141	1,989
-2,5	2,000	2,186	2,372	2,508	2,558	2,508
-2,4	2,000	2,117	2,303	2,512	2,687	2,781
-2,3	2,000	1,980	2,071	2,249	2,468	2,668
-2,2	2,000	1,848	1,797	1,861	2,023	2,238
-2,1	2,000	1,786	1,618	1,540	1,574	1,711
-2,0	2,000	1,821	1,601	1,412	1,304	1,304
-1,9	2,000	1,925	1,759	1,548	1,348	1,213
-1,8	2,000	2,071	2,020	1,866	1,647	1,425
-1,7	2,000	2,203	2,300	2,267	2,112	1,878
-1,6	2,000	2,284	2,514	2,639	2,599	2,430
-1,5	2,000	2,301	2,619	2,871	2,989	2,941
-1,4	2,000	2,252	2,598	2,948	3,206	3,304
-1,3	2,000	2,150	2,461	2,851	3,217	3,460
-1,2	2,000	2,015	2,240	2,615	3,041	3,402
-1,1	2,000	2,874	1,979	2,288	2,719	3,157
-1,0	2,000	1,740	1,709	1,918	2,309	2,778
-0,9	2,000	1,626	1,461	1,548	1,863	2,323
-0,8	2,000	1,548	1,263	1,221	1,433	1,842
-0,7	2,000	1,496	1,113	0,946	1,042	1,373

s.	0°.	30°.	60°.	90°.	120°.	150°.
—0,6	2,000	1,490	1,036	0,759	0,734	0,969
—0,5	2,000	1,504	1,006	0,639	0,500	0,628
—0,4	2,000	1,545	1,029	0,590	0,347	0,364
—0,3	2,000	1,604	1,095	0,609	0,275	0,184
—0,2	2,000	1,681	1,200	0,688	0,281	0,087
—0,1	2,000	1,769	1,338	0,821	0,358	0,072
0,0	2,000	1,866	1,500	1,000	0,500	0,134
+0,1	2,000	1,968	1,682	1,219	0,702	0,271
+0,2	2,000	2,073	1,879	1,472	0,960	0,479
+0,3	2,000	2,176	2,085	1,751	1,265	0,756
+0,4	2,000	2,272	2,289	2,046	1,607	1,091
+0,5	2,000	2,358	2,486	2,347	1,980	1,482
+0,6	2,000	2,431	2,666	2,641	2,364	1,910
+0,7	2,000	2,473	2,804	2,900	2,733	2,350
+0,8	2,000	2,496	2,905	3,117	3,075	2,790
+0,9	2,000	2,479	2,939	3,254	3,341	3,176
+1,0	2,000	2,424	2,893	3,284	3,493	3,462
+1,1	2,000	2,329	2,767	3,198	3,507	3,612
+1,2	2,000	2,202	2,563	2,989	3,364	3,589
+1,3	2,000	2,056	2,299	2,665	3,055	3,366
+1,4	2,000	1,914	2,012	2,270	2,620	2,966
+1,5	2,000	1,801	1,753	1,871	2,123	2,441
+1,6	2,000	1,738	1,569	1,529	1,654	1,884
+1,7	2,000	1,750	1,516	1,361	1,328	1,425
+1,8	2,000	1,835	1,613	1,394	1,240	1,189
+1,9	2,000	1,969	1,834	1,634	1,423	1,257
+2,0	2,000	2,122	2,122	2,014	1,825	1,605
+2,1	2,000	2,203	2,340	2,374	2,296	2,128
+2,2	2,000	2,212	2,427	2,589	2,653	2,602
+2,3	2,000	2,128	2,328	2,547	2,725	2,816
+2,4	2,000	1,989	2,083	2,258	2,467	2,653
+2,5	2,000	1,864	1,814	1,864	2,000	2,186
+2,6	2,000	1,827	1,675	1,586	1,583	1,667
+2,7	2,000	1,904	1,756	1,598	1,472	1,412
+2,8	2,000	2,044	2,006	1,898	1,749	1,598
+2,9	2,000	2,148	2,249	2,274	2,218	2,095
+3,0	2,000	2,141	2,305	2,448	2,531	2,533
+3,1	2,000	2,021	2,120	2,269	2,429	2,556
+3,2	2,000	1,892	1,851	1,887	1,990	2,133
+3,3	2,000	1,870	1,738	1,641	1,606	1,644
+3,4	2,000	1,978	1,895	1,773	1,646	1,548

<i>s.</i>	0°.	30°.	60°.	90°.	120°.	150°.
+3,5	2,000	2,106	2,161	2,148	2,072	1,954
+3,6	2,000	2,119	2,254	2,368	2,431	2,425
+3,7	2,000	2,002	2,070	2,185	2,317	2,432
+3,8	2,000	1,891	1,821	1,811	1,862	1,962
+3,9	2,000	1,922	1,814	1,704	1,623	1,591
+4,0	2,000	2,058	2,061	2,007	1,911	1,798
+4,1	2,000	2,114	2,227	2,308	2,337	2,305
+4,2	2,000	2,009	2,074	2,179	2,296	2,392

Werthe von *R.*

<i>s.</i>	180°.	210°.	240°.	270°.	300°.	330°.
-4,2	2,442	2,392	2,296	2,179	2,074	2,009
-4,1	2,222	2,305	2,337	2,308	2,227	2,114
-4,0	1,700	1,798	1,911	2,007	2,061	2,058
-3,9	1,617	1,591	1,623	1,704	1,814	1,922
-3,8	2,084	1,962	1,862	1,811	1,821	1,891
-3,7	2,498	2,432	2,317	2,185	2,070	2,002
-3,6	2,352	2,425	2,431	2,368	2,254	2,119
-3,5	1,824	1,954	2,072	2,148	2,161	2,106
-3,4	1,508	1,548	1,646	1,773	1,895	1,978
-3,3	1,738	1,641	1,606	1,641	1,738	1,870
-3,3	2,378	2,133	1,990	1,887	1,851	1,892
-3,1	2,616	2,556	2,429	2,269	2,120	2,021
-3,0	2,454	2,533	2,531	2,448	2,305	2,141
-2,9	1,938	2,095	2,218	2,274	2,249	2,148
-2,8	1,488	1,598	1,749	1,898	2,006	2,044
-2,7	1,438	1,412	1,472	1,598	1,756	1,904
-2,6	1,816	1,667	1,583	1,586	1,675	1,827
-2,5	2,372	2,186	2,000	1,864	1,814	1,864
-2,4	2,770	2,653	2,467	2,258	2,083	1,989
-2,3	2,796	2,816	2,725	2,547	2,328	2,128
-2,2	2,450	2,602	2,653	2,589	2,427	2,212
-2,1	1,911	2,128	2,296	2,374	2,340	2,203
-2,0	1,426	1,605	2,825	1,014	2,122	2,122
-1,9	1,181	1,257	1,423	1,634	1,834	1,969
-1,8	1,260	1,189	1,240	1,394	1,613	1,835
-1,7	1,628	1,425	1,328	1,361	1,516	1,750
-1,6	2,168	1,884	1,654	1,529	1,569	1,738
-1,5	2,742	2,441	2,123	2,871	1,753	1,801

s.	180°.	210°.	240°.	270°.	300°.	330°.
-1,4	3,318	2,966	2,620	2,270	2,012	1,914
-1,3	3,516	3,366	3,055	2,665	2,299	2,056
-1,2	3,604	3,589	3,364	2,989	2,563	2,202
-1,1	3,486	3,612	3,507	3,198	2,767	2,329
-1,0	3,202	3,462	3,493	3,284	2,893	2,424
-0,9	2,802	3,176	3,341	3,254	2,939	2,479
-0,8	2,338	2,790	3,075	3,117	2,905	2,496
-0,7	1,852	2,350	2,733	2,900	2,804	2,473
-0,6	1,400	1,910	2,364	2,641	2,666	2,431
-0,5	0,986	1,482	1,980	2,347	2,486	2,358
-0,4	0,636	1,091	1,607	2,046	2,289	2,272
-0,3	0,360	0,756	1,265	1,751	2,085	2,176
-0,2	0,160	0,479	0,960	1,472	1,879	2,073
-0,1	0,040	0,271	0,702	1,219	1,682	1,968
0,0	0,000	0,134	0,500	1,000	1,500	1,866
+0,1	0,040	0,072	0,358	0,821	1,338	1,769
+0,2	0,160	0,087	0,281	0,688	1,200	1,681
+0,3	9,360	0,184	0,275	0,609	1,095	1,604
+0,4	0,636	0,364	0,347	0,590	1,029	1,545
+0,5	0,986	0,628	0,500	0,639	1,006	1,504
+0,6	1,400	0,969	0,734	0,759	1,036	1,490
+0,7	1,852	1,373	1,042	0,946	1,113	1,496
+0,8	2,338	1,842	1,433	1,221	1,263	1,548
+0,9	2,802	2,323	1,863	1,548	1,461	1,626
+1,0	3,202	2,778	2,309	1,918	1,709	1,740
+1,1	3,486	3,157	2,719	2,288	1,979	1,874
+1,2	3,604	3,402	3,041	2,615	2,240	2,015
+1,3	3,516	3,460	3,217	2,851	2,461	2,150
+1,4	3,318	3,304	3,206	2,948	2,598	2,252
+1,5	2,742	2,941	2,989	2,871	2,619	2,301
+1,6	2,168	2,430	2,599	2,639	2,514	2,284
+1,7	1,628	1,878	2,112	2,267	2,300	2,203
+1,8	1,260	1,425	1,647	1,866	2,020	2,071
+1,9	1,181	1,213	1,348	1,548	1,759	1,925
+2,0	1,426	1,304	1,304	1,412	1,601	1,821
+2,1	1,914	1,711	1,574	1,540	1,618	1,786
+2,2	2,450	2,238	2,023	1,861	1,797	1,848
+2,3	2,796	2,668	2,468	2,249	2,071	1,980
+2,4	2,770	2,781	2,687	2,512	2,303	2,117
+2,5	2,372	2,508	2,558	2,508	2,372	2,186
+2,6	1,816	1,989	2,141	2,230	2,233	2,149

<i>s.</i>	180°.	210°.	240°.	270°.	300°.	330°.
+2,7	1,438	1,534	1,682	1,840	1,966	2,026
+2,8	1,488	1,444	1,482	1,590	1,739	1,890
+2,9	1,938	1,790	1,689	1,664	1,720	1,843
+3,0	2,454	2,313	2,149	2,006	1,923	1,921
+3,1	2,616	2,595	2,406	2,347	2,187	2,060
+3,2	2,378	2,386	2,427	2,391	2,288	2,145
+3,3	1,738	1,868	2,000	2,097	2,132	2,097
+3,4	1,508	1,530	1,613	1,735	1,862	1,960
+3,5	1,824	1,718	1,663	1,676	1,752	1,870
+3,6	2,352	2,233	2,098	1,984	1,921	1,927
+3,7	2,498	2,496	2,428	2,313	2,181	2,066
+3,8	2,084	2,193	2,263	2,273	2,222	2,122
+3,9	1,617	1,696	1,804	1,914	1,995	2,027
+4,0	1,700	1,642	1,639	1,693	1,789	1,902
+4,1	2,222	2,108	1,995	1,914	1,885	1,917
+4,2	2,442	2,433	2,368	2,263	2,146	2,050

Fig. 10. *a* Taf. I enthält eine graphische Darstellung der diesen zwölf Werthen von R entsprechenden Intensitätsvariationen, wobei die Höhe der Curve über der geraden Linie die Intensität vorstellt. Die Curve darunter, Fig. 10. *b*, stellt in gleicher Weise das Aggregat vor, d. h. die Summe der Ordinaten, dividirt durch zwölf. Diese Figur entspricht dem Fall des ersten Problems, ausgenommen, daß, da in dem Werthe von λ keine Veränderung für die verschiedenen Curven gemacht, wel-

ches geschehen mußte, da hier $s = \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}$, die Zersörung der Streifen mit Entfernung von deren Mittelpunkt nicht gehörig dargestellt ist, wogegen jedoch die centralen Streifen richtig vorgestellt sind.

Fig. 2. *a* Taf. II enthält eine Vorstellung des Effects der Verschiebung des centralen Anfangs jeder Reihe von Streifen um eine Strecke proportional mit R , so daß der Verschub 1,8 in den Werthen von s entspricht 360° von R ; die Richtung der Verschiebung ist die, welche erzeugt wird, wenn das rothe Ende des Spectrums dem

Glimmer zunächst gelegt wird. Die Curve, Fig. 2. *b*, stellt in gleicher Weise das Aggregat dar, d. h. die Summe der Ordinaten, dividirt durch zwölf. Die Curve Fig. 2 *c* stellt das Aggregat vor für den Fall, das 24 Curven genommen wären, und die Verschiebung von *s* in der 24sten das Doppelte von der in der 12ten betrüge. Die Zerstörung der Streifen ist hier, für den Gesichtssinn vollständig, obwohl die Verschiebung von *s* von gleichem Betrage ist wie die, welche, in entgegengesetzter Richtung genommen) starke Streifen erzeugt.

Fig. 3. *a* Taf. II zeigt den Effect der Verschiebung der Streifen in der Richtung des Verschubs erzeugt durch Legung des blauen Endes vom Spectrum zunächst an den Glimmer, so das der Vershub von 1,8 im Werthe von *s* entspricht 360° von *R*.

Fig. 4. *a* zeigt dasselbe für einen Vershub von 1,3 im Werthe von *s* entsprechend 360° von *R*. — Fig. 5 *a*. eben so für einen Vershub von 2,4 im Werthe *s* entsprechend 360° von *R*.

Die Figuren 3. *b*, 4. *b*, 5. *b* zeigen den Effect der Aggregation von zwölf Curven, d. h. die Summe der Ordinaten dividirt durch 24, wobei der Werth von *R* für die 24ste das Doppelte von der bei der zwölften ist.

Zu bemerken ist, das kein merklicher Fehler daraus entsteht, das hier keine Veränderung in dem Werthe von λ gemacht ist; denn die verschiedenen Lichtarten, welche mit einander gemischt sind, stammen nicht aus dem gesammten Spectrum, sondern nur aus einem sehr beschränkten Theile desselben, und die Eigenschaften des Quantitätsunterschiedes der verschiedenen Strahlen treten nicht unmittelbar in Folge der Variation von λ , sondern in Folge der Variation von *R* ein.

Es ist auch zu bemerken, das sich starke Streifen sowohl in Fig. 3 als in Fig. 5 Taf. III erzeugen, obwohl, auf 360° von *R*, in der ersteren Figur ein Vershub von 1,2, und in der letzteren ein Vershub von 2,4 in dem

Werthe von s vorkamen. Es scheint also, dafs, bei einem und demselben Spectrum, ein beträchtlicher Spielraum sowohl für die Dicke des Glimmerblatts als für die Beschreibung des Spectrums, in Bezug auf den Abstand von der deutlichen Sehweite, gestattet ist. Aus demselben Grunde kann ein Glimmerblatt, welches Streifen in einem prismatischen Spectrum zeigt, auch Streifen zeigen in dem Spectrum, welches durch ein Gitter auf einer Linse oder durch Reflexion von einer gefurchten Fläche erzeugt worden ist, obwohl der Grad der Trennung der Farben in verschiedenen Theilen des Spectrums ungleich verschieden ist in diesen Fällen.

Die Zwischenräume der Streifen bestimmen sich jedoch immer approximativ durch gewisse numerische Veränderungen in dem Werthe von R ; deshalb wird immer *beinahe* die nämliche Anzahl von Streifen auf dem Spectrum vorhanden seyn, und diese Anzahl wird immer *nahezu* derjenigen gleich seyn, welche Hr. Talbot an dem deutlich gesehenen Spectrum wahrgenommen hat. Die Streifen werden daher im Allgemeinen desto breiter als das Spectrum breiter wird, d. h. als das Auge, gesetzt es sey anfangs ferner als die deutliche Sehweite, sich dieser Weite nähert. Es kann jedoch geschehen, dafs, bei Verkleinerung von a , die Veränderungen in dem Werthe von s nicht genau denen von R entsprechen, und dafs deshalb bei einer Lage zwischen der, bei welcher die Streifen, und der, bei welcher Hr. Talbot's Streifen deutlich gesehen werden, durchaus keine Streifen sichtbar sind.

Bei der Gesamtheit der aus dieser Theorie abgeleiteten speciellen Schlüsse ist die Uebereinstimmung mit der Beobachtung vollständig. Ich beschränke diese Behauptung jedoch nur auf die allgemeinen Züge der Erscheinungen; denn bis jetzt fehlt es noch ganz an Messungen, und einige derselben, welche, wie natürlich, von dem veränderlichen Zustand des Auges, in Bezug auf

Focal-Ajustirung, während der Beobachtung abhängen, können nicht leicht oder mit Sicherheit erhalten werden.

Die beschriebenen Erscheinungen und die für sie aufgestellte Theorie sind für merkwürdig zu halten, erstens, wegen der anscheinenden Dunkelheit der Erklärung, welche so groß war, daß sie einen erfahrenen Physiker verleitete, die Erscheinungen einer neuen Polarität des Lichts zuzuschreiben; dann, wegen der unerwarteten Einfachheit der Relation zwischen den in dieser Untersuchung vorkommenden Zahlen, einer Relation, welche, wesentlich dazu beiträgt, das Verständniß der aus ihnen abgeleiteten Resultate zu erleichtern; und endlich, wie ich vielleicht hinzusetzen darf, wegen der Vollständigkeit, mit welcher die Undulationstheorie die Erscheinungen erklärt.

Königl. Sternwarte, Greenwich, 30 Mai 1840.

Zahlenwerthe der Ordinaten der Curven, Fig 2. b, 3. b, 4. b, 5. b, Taf. II, welche ein Zwölftel des Aggregats der WVerthe von

$$2 - G(s) \cdot \cos \varphi(s) + G(s) \cdot \cos \{ \varphi(s) - R \}$$

für zwölf WVerthe von R vorstellen, und auch die Curven Fig. 2. c, 3. c, 4. c, 5. c, welche ein Vierundzwanzigstel des Aggregats der WVerthe für Vierundzwanzig WVerthe von R vorstellen, und zwar für WVerthe von s , die bei jedem Schritt um 0,1 wachsen.

Für Fig. 2.		Für Fig. 3.		Für Fig. 4.		Für Fig. 5.	
$\frac{1}{12}$ für 12 WVerthe von R .	$\frac{1}{24}$ für 14 Werthe von R .	$\frac{1}{12}$ für 12 WVerthe von R .	$\frac{1}{24}$ für 24 WVerthe von R .	$\frac{1}{12}$ für 12 WVerthe von R .	$\frac{1}{24}$ für 24 WVerthe von R .	$\frac{1}{12}$ für 12 WVerthe von R .	$\frac{1}{24}$ für 24 WVerthe von R .
2,139	2,077	1,987	2,109	2,018	2,207	2,046	1,891
2,123	2,071	1,996	2,115	2,016	2,293	2,057	1,785
2,108	2,069	2,020	2,073	2,006	2,346	2,057	1,680
2,069	2,050	2,013	1,994	1,997	2,381	2,042	1,582
2,039	2,038	2,066	1,914	2,014	2,384	2,022	1,502
2,010	2,023	2,054	1,853	2,048	2,352	2,002	1,448
1,982	2,004	2,024	1,850	2,081	2,282	1,983	1,425
1,954	1,983	1,974	1,906	2,095	2,174	1,971	1,433
1,922	1,964	1,936	2,020	2,075	2,031	1,968	1,475
1,886	1,949	1,948	2,179	2,047	1,878	1,987	1,554
1,845	1,935	2,026	2,362	2,000	1,723	2,028	1,666

Für Fig. 2.		Für Fig. 3.		Für Fig. 4.		Für Fig. 5.	
$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24	$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24	$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24	$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24
Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.
1,802	1,920	2,142	2,514	1,957	1,583	2,095	1,804
1,760	1,907	2,231	2,599	1,926	1,471	2,175	1,956
1,721	1,896	2,234	2,580	1,913	1,393	2,264	2,110
1,691	1,891	2,127	2,452	1,921	1,356	2,347	2,251
1,671	1,892	1,944	2,245	1,984	1,369	2,421	2,369
1,664	1,898	1,761	2,013	2,083	1,434	2,488	2,462
1,671	1,906	1,652	1,808	2,227	1,549	2,519	2,512
1,691	1,915	1,676	1,672	2,396	1,706	2,530	2,530
1,722	1,922	1,838	1,619	2,571	1,890	2,505	2,512
1,760	1,934	2,104	1,637	2,695	2,071	2,470	2,462
1,802	1,936	2,411	1,699	2,766	2,239	2,317	2,369
1,846	1,942	2,698	1,776	2,754	2,371	2,155	2,251
1,886	1,948	2,886	1,831	2,657	2,455	1,956	2,110
1,922	1,952	2,966	1,858	2,484	2,484	1,737	1,956
1,954	1,954	2,926	1,851	2,253	2,455	1,513	1,804
1,982	1,952	2,777	1,816	1,987	2,371	1,303	1,666
2,010	1,948	2,546	1,766	1,711	2,239	1,121	1,554
2,039	1,942	2,264	1,717	1,447	2,071	0,983	1,475
2,069	1,936	1,964	1,682	1,210	1,890	0,894	1,433
2,107	1,934	1,669	1,669	1,016	1,706	0,866	1,425
2,123	1,922	1,400	1,682	0,872	1,549	0,894	1,447
2,139	1,915	1,170	1,717	0,784	1,434	0,983	1,502
2,142	1,906	0,987	1,766	0,755	1,369	1,121	1,582
2,131	1,898	0,855	1,816	0,784	1,356	1,303	1,680
2,112	1,892	0,776	1,851	0,872	1,393	1,513	1,785
2,091	1,891	0,749	1,858	1,016	1,471	1,737	1,891
2,071	1,896	0,776	1,831	1,210	1,583	1,956	1,992
2,053	1,906	0,855	1,776	1,447	1,723	2,155	2,093
2,038	1,920	0,987	1,699	1,711	1,878		
2,024	1,935	1,170	1,637	1,987	2,034		
2,012	1,949	1,400	1,619	2,253	2,174		
2,007	1,964	2,669	1,672	2,484	2,282		
2,013	1,983	2,964	1,809	2,657	2,352		
2,025	2,004	2,265	2,013	2,754	2,384		
2,036	2,023	2,546	2,245	2,766	2,381		
2,038	2,038	2,777	2,452	2,695	2,346		
2,031	3,050	2,926	2,580	2,571	2,293		
2,031	2,069	2,966	2,599	2,396	2,207		
2,018	2,071	2,886	2,514	2,227	2,127		

Für Fig. 2.		Für Fig. 3.		Für Fig. 4.		Für Fig. 5.	
$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24	$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24	$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24	$\frac{1}{12}$ für 12	$\frac{1}{24}$ für 24
Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.	Werthe von R.
		2,697	2,362				
		2,411	2,182				
		2,104	2,020				
		1,838	1,906				
		1,676	1,850				
		1,652	1,853				
		1,761	1,913				
		1,944	1,994				
		2,127	2,073				
		2,233	2,115				
		2,231	2,109				
		2,142	2,072				

V. Ueber einige, die elektrischen Entladungen begleitende mechanische Phänomene;

von *Hrn. Abria*,

Professor der Physik zu Bordeaux ¹⁾.

I. Die Vereinigung der beiden Elektricitäten ist im Allgemeinen, wie man längst beobachtet hat, von desto ausgezeichneteren mechanischen Effecten begleitet, als die Spannung und die Menge beider Flüssigkeiten beträchtlicher sind. Wenn die Entladung einer Leidner Flasche oder einer Batterie zwischen zwei in zweckmäßigem Abstände gehaltenen Spitzen oder Kugeln vor sich geht, bewirkt sie in dazwischen gestellten Substanzen eine Verschiebung oder Ausdehnung der Theilchen; diese erleiden manchmal eine bloße Veränderung in ihren relativen Lagen, manchmal entfernen sie sich in verschiedenen Richtungen, und manchmal werden sie von dem elektrischen Strom fortgeführt. Allein ausserdem zeigen

1) Aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. LXXIV p. 186.

sich, wenigstens wenn die Vereinigung in einer elastischen Flüssigkeit vor sich geht, andere Erscheinungen, die meines Wissens noch nicht beobachtet wurden, und daher in dieser Arbeit studirt werden sollen.

Aus den folgenden Versuchen geht hervor, dafs leichte, in die Nähe des elektrischen Funkens gebrachte Körper, durch den Einfluß dieses, von gewissen Punkten fortgerissen, an andern dagegen angehäuft werden, und so regelmäßige Linien bilden. Dieser Effect scheint herzuführen von Schwingungsbewegungen, die in der Gasmasse von dem Durchgang der Elektrizität erregt werden, und im Allgemeinen findet er statt, wenn in einem Theil einer elastischen Flüssigkeit eine sehr rasche Bewegung hervorgebracht wird.

II. Um diess nachzuweisen, stelle man den allgemeinen Auslader so auf, dafs man zwischen den beiden in eine Horizontallinie gebrachten Spitzen die Entladung einer, bis zu einem bestimmten Grad elektrisirten, Leidner Flasche oder Batterie überschlagen lassen kann. Darunter und in einigem Abstand von der Verbindungslinie der Punkte stelle man eine Metall- oder Glasplatte, auf welche man so gleichförmig wie möglich mittelst eines sehr engen Siebes ein feines Pulver, wie gepülverte Kreide, ausgebreitet hat. Nach einigen Entladungen findet man dieses zu regelmäßigen Linien angeordnet, deren Schärfe mit der Zahl der Funken zunimmt. Man unterscheidet sie sehr bald, sobald man nicht zu viel Pulver aufgetragen hat.

Stehn z. B. die Spitzen 15 Millm. von einander und 30 Millm. von der Platte, und wendet man eine bis zur Sättigung geladene Flasche an, so zeigt der Staub in der der Projection des Funkens entsprechenden Gegend nichts Besonderes, ringsum diese Projection erblickt man aber äußerst zarte Linien, ziemlich nahe aneinander; weiterhin sind sie schärfer; ihre Zwischenräume wachsen bis zu einem gewissen Abstände; allein darauf nehmen sie

etwas ab, bis die Linien zu erscheinen aufhören. Sie erstrecken sich hauptsächlich in der Richtung senkrecht auf der Verbindungslinie der Spitzen, und scheinen auf den ersten Blick zu Ellipsen zu gehören, deren kleine Axe mit der Projection dieser selben Linie zusammenfällt; untersucht man sie aber genauer, so erkennt man, daß sie verwickelter sind. Man kann sie, sey es mit bloßem Auge oder mit einer Lupe, nur auf eine kleine Strecke verfolgen; auf dieser Strecke sind sie zusammenhängend und schwach wellenförmig; darüber hinaus werden sie gekreuzt von andern Linien von fast derselben Länge, derselben Gestalt und demselben Ansehen. Eine Idee von ihnen bekommt man durch Fig. 20 Taf. V Bd. LII, welche die Erscheinung vorstellt, wie man sie unter den vorhin angezeigten Umständen beobachtet. Der größte Zwischenraum der Linien beträgt etwa 1 Millm., und sie sind noch sichtbar bei 15 Ctm. Abstand vom Funken.

III. Wenn man, alle übrigen Umstände gleich lassend, die mit dem Pulver bestreute Platte vom Funken entfernt, so erscheint das Phänomen noch genau mit demselben Ansehen; nur liegen die Linien dichter, erstrecken sich weniger weit, und erfordern eine größere Zahl von Entladungen, um mit derselben Schärfe zu erscheinen. Endlich, bei einem gewissen Abstände von den Spitzen, zeigen sie sich nicht mehr; dieß geschieht im vorhergehenden Fall z. B., wenn die Spitzen 8 Centm. von der Platte abstehen.

Nähert man dagegen das Pulver den Spitzen, so liegen die Linien weiter auseinander und erstrecken sich auch weiter. Ueberdies, wenn dieses Nähern sehr allmählig geschieht, so hebt sich der Staub in einer gewissen Erstreckung ringsum die Projection *A* des Intervalls der Spitzen, er bleibt oder häuft sich an diesem Ort. Bei einem geringeren Abstände verschwindet er in *A* und in der Umgegend. In allen Fällen beobachtet man die Linien auf dem mit Staub bedeckt bleibenden Stück der Platte.

IV. Diese Fortführung und Anhäufung des Pulvers rühren her von einem Stofs, welchen die Luft während der Explosion erleidet, und von einem darauf folgenden Rückprall, wenn die Luft aus den umgebenden Punkten herbeiströmt, um das im ersten Augenblick gebildete partielle Vacuum auszufüllen, entweder durch die gezwungene Verschiebung der Lufttheilchen oder durch die Temperatur-Erhöhung, welche sie erleiden. Wenigstens läßt sich eine ganz ähnliche Erscheinung durch folgenden Versuch hervorbringen. Man nehme eine an beiden Enden offene Röhre von 10 Centm. Länge und 10 Millm. Durchmesser; wenn man an einem Ende saugt, während man das andere in geringer Höhe über eine mit Staub bedeckte Platte hält, so steigt dieser, wenn das Saugen rasch geschieht, auf einer gröfseren Strecke als die, welche der Röhre entspricht; bei geringerem Saugen sammelt sich der Staub in Haufen; und bei noch geringerem bleibt er wie er war in dem der Röhrenaxe entsprechenden Theil, und steigt nur auf dem ringförmigen Raum, welcher dieselbe umgiebt. Bläst man, statt zu saugen, so wird der Staub gewöhnlich überall fortgenommen.

V. Bei gleichbleibender elektrischer Entladung kann man die beiden Spitzen näher oder ferner von einander bringen. Die folgweisen Zwischenräume der Linien und der Abstand, bei welchem sie sichtbar sind, verändern sich in demselben Sinn wie der der Spitzen. Für dieselbe, bis zur Sättigung geladene Flasche fand ich, dafs die Linien bei 40 Millm. Abstand zu verschwinden aufgehören, wenn der Zwischenraum der Spitzen 5 Millm. beträgt. Sie sind noch bei 8 Centm. sichtbar, wenn dieser Zwischenraum 30 Millm. beträgt.

Menge und Spannung der Elektrizität wirken auch ein, und in gleichem Sinn wie die Länge des Funkens. So kann man mit einer stark geladenen Leidner Flasche die vorhin angegebenen Erscheinungen erhalten; allein die

die Linien liegen dann dichter. Noch mehr weichen sie aus, wenn man statt der Flasche eine Batterie anwendet.

Man kann sich selbst begnügen, die eine Spitze mit dem Innern und die andere mit dem Aeußern der Flasche zu verbinden. Ladet man nun diese, so schlägt zwischen den, beiden, in beträchtlichem Abstände gehaltenen, Spitzen der Funke über, sobald die Spannung der inneren Elektrizität im Stande ist den Widerstand der dazwischenliegenden Luft zu überwinden. Wenn der Staub den Spitzen sehr nahe ist, sind die Linien sehr fein, aber sehr regelmäfsig, und erstrecken sich, in senkrechter Richtung gegen die Bahn des Funkens, zuweilen bis in grofse Entfernung. Uebrigens scheinen sie, auf einem grofsen Theil ihrer Erstreckung, nicht zusammenhängend, und sie kreuzen sich noch gegenseitig, wie oben angegeben. In diesem Fall kann der Staub unter der positiven Spitze fortgerissen werden; allein diefs rührt davon her, dafs diese einen Ueberschufs freier Elektrizität besitzt und als elektrisirter Körper wirkt.

Wenn man die Spitzen durch Kugeln ersetzt, sonst alle Umstände unverändert läfst, erstreckt sich die Wirkung weiter; sie bietet immer dieselben Eigenthümlichkeiten dar. Ueberhaupt vermehren sich mit der durch den Uebergang der Elektrizität erschütterten Luftmasse sowohl die folgweisen Zwischenräume der Linien als ihre Abstände vom Funken.

VI. Statt dem Funken eine der bepuderten Platte parallele Richtung zu geben, kann man ihn auch winkrecht gegen diese machen, wenn man die beiden Spitzen so stellt, dafs ihre Verbindungslinie senkrecht ist, und das Pulver auf eine Glas- oder Metallplatte streut, die in ihrer Mitte ein gehöriges Loch hat. Die Spitzen können sich beide oberhalb der Platte befinden, oder die eine darüber und die andere darunter. Der Staub wird dann in einem mehr oder weniger grofsen kreisrunden

Raum fortgenommen, und die Linien erscheinen noch jenseits desselben. Abgesehen von kleinen Undulationen, die man immer bemerkt und die nicht constant sind, scheinen sie zu Kreisbogen zu gehören, deren Mittelpunkt mit der Projection des Funkens coïncidirt; allein immer bemerkt man, dafs sie sich kreuzen, und dichter liegen in dem Maafse als sie sich mehr von ihrem gemeinschaftlichen Mittelpunkt entfernen.

VII. Aus welchem Stoff auch die bepuderte Platte bestehe, so stellt sich doch die Erscheinung ein, und auf gleiche Weise. Man kann das Pulver auf Holz streuen, auf Marmor, ausgetrocknete Glasplatten (um die Adhärenz zu verbinden), auf Metallplatten, auf Pappe u. s. w., alles ist gleich, es zeigt sich in den Linien keine merkliche Verschiedenheit. Nur mufs man, wohl verstanden, dafür sorgen, dafs in allen diesen Fällen die elektrische Entladung auf dieselbe Weise vor sich gehe. Wenn z. B. die Spitzen oder Kugeln weit auseinander und dagegen der Platte nahe stehen, so kann es geschehen, wenn diese von Metall ist, dafs ein Theil der Elektricität über deren Oberfläche geht; das verändert dann offenbar die Bedingungen des Versuchs, und in Folge deß wird das Pulver fortgeführt oder zerstreut.

Diesungeachtet mufs die Platte, wenn ihre Natur nicht auf die Erscheinungen einwirken soll, nicht zu biegsam seyn und einen gewissen Widerstand leisten, damit die Linien sich bilden. Streut man z. B. das Pulver auf Strohpapier (*Papier végétal*), welches über einen Holzrahmen gespannt ist, so zeigen sich die Linien auf dem Theil des Papiers, der auf dem Holze ruht, und nicht auf dem, der, in der Mitte des Rahmens, auf beiden Seiten die Luft berührt. Eben so erscheinen sie auf straff ausgespannter Seide nur sehr verworren, und, ohne diese Spannung, gar nicht.

VIII. Der Versuch gelingt gleich gut mit Pulvern von verschiedener Natur und Dichtigkeit, wie von Mag-

nesia, Lycopodium, Kreide, Gyps, Schwerspath, Kohle, sehr feinem Eisenfeilicht u. s. w. Nur die Anzahl der erforderlichen Entladungen, damit die Linien scharf erscheinen, ist desto größer, je dichter das Pulver ist. Die Erscheinungen sind übrigens genau dieselben. Dersungeachtet, wenn es auch, zur Vermeidung von Zeitverlusten, vortheilhaft ist, das das Pulver fein und von geringer Dichtigkeit sey, so darf es doch dieses nicht zu sehr seyn, weil es sonst den geringsten Lufterschütterungen nachgiebt. Ich gebe der Kreide oder dem Schwerspath, zweckmäfsig gepülvert, den Vorzug.

IX. Diese Erscheinungen zeigen sich auch, und mit demselben Aussehen, in verdünnter Luft; allein der Zwischenraum der Linien wächst in dem Maafse als die Elasticität des Gases abnimmt. Ich habe diese Versuche zu verschiedenen Malen und in verschiedener Weise wiederholt, sowohl mit einer Glocke mit zwei horizontalen, in Lederbüchsen beweglichen Metallstäbchen, unterhalb welcher in einem gewissen Abstände die bepuderte Metall- oder Glasplatte befindlich war, als auch mit einer Glocke, die nur ein einziges senkrechtes Stäbchen hatte. Man stellt das Stäbchen oberhalb und etwas entfernt von dem oberen Ende der Zogröhre (*conduct*) der Luftpumpe, streut das Pulver auf den Teller dieser, nachdem er wohl getrocknet worden, und verbindet das Stäbchen mit dem Innern der elektrisirten Flasche, deren Aeufseres die Zogröhre der Luftpumpe berührt; dann bilden sich die Linien. Bei Anwendung von Kreide erscheinen sie nicht, sobald der Luftdruck unter 5 oder 6 Millim. ist; allein bei Magnesia, bekanntlich einem sehr leichten Pulver, erscheinen sie noch unter einem Druck von 2 Millim.

Eben so gelingen die Versuche in Wasserstoff und Kohlensäure; doch bedarf es, zum Auftreten der Erscheinung, in dem ersten Gase einer größeren Zahl von Entladungen als in dem letzteren. Bei gleicher Elasticität dieser Gase sind auch die Zwischenräume der Linien

nahezu dieselben, wenigstens sind die Unterschiede sehr gering.

X. Die Resultate der vorbergehenden Paragraphen beweisen, dafs das umgebende Gas einen Einfluss auf diese Erscheinungen ausübt; allein sie lassen nicht entscheiden, ob die Elektrizität specifisch oder blofs als mechanische Kraft wirke.

Wenn Letzteres der Fall ist, so mufs man dieselben Erscheinungen hervorbringen können, wenn man in der Luft eine ähnliche plötzliche Bewegung hervorruft, wie sie der Durchgang der Elektrizität veranlafst. Wenn man nun auf einer bepulverten Marmorplatte mittelst Seifenwasser halbkugelförmige Blasen eines verpuffenden Gemenges von Sauerstoff und Wasserstoff hervorbringt, so wird, bei Anzündung der Blasen, das Pulver fortgeschleudert, auf einem mehr oder weniger grofsen Raum, je nach dem Volum des angewandten Gases, und darüber hinaus sieht man Linien erscheinen, welche eben so aussehen wie die durch elektrische Entladungen hervorgerufenen. Diese Linien haben eine desto gröfsere Erstreckung und liegen desto weiter, als das Volum der Blasen beträchtlicher ist; ihre Zwischenräume verringern sich auch ein wenig in dem Maafse als sie entfernter vom Ort der Explosion sind. Giebt man den Blasen einen Durchmesser von 25 Millm., so sind die Linien noch 25 Centm. von denselben sichtbar.

Sie bilden sich auch noch, zwar weniger breit und weniger deutlich, wenn man die Luft-Erschütterung durch kleine Mengen von Knallquecksilber hervorbringt, was mittelst der im Handel vorkommenden *Knallerbsen* geschehen kann; allein sie sind, obwohl sehr sichtbar, doch weniger regelmäfsig und weniger auseinanderliegend, wie wenn man Blasen von Knallgas anwendet.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs in den obigen Versuchen die Bildung der Linien einer durch den Uebergang der Elektrizität hervorgerufenen Bewegung der Luft

und keineswegs einer specifischen Wirkung dieses Agens zugeschrieben werden muß.

XI. Wahrscheinlich werden die Theilchen der von der Elektrizität durchlaufenen Gasmasse in sehr rasche Schwingungsbewegungen versetzt, und die Wellen, welche aus deren Fortpflanzung in den umgebenden Raum erfolgen, müssen mit einander interferiren, und, auf der mit Pulver bestreuten Platte, Knotenlinien in deren Vereinigungspunkten hervorrufen. Um sich zu versichern, ob dieser Ursache die Bildung der Linien zuzuschreiben sey, müßte man die Geschwindigkeit der Luft an jedem Punkt der Platte berechnen können, und zu dem Ende kennen: die Gestalt der Fläche, welche die von der Elektrizität erschütterte Luftportion begränzt, die Geschwindigkeit der Theilchen in jedem Punkt dieser Fläche, und das Gesetz, nach welchem sie sich in verschiedenen Richtungen fortpflanzt. Man kann dieses Phänomen keiner strengen Analyse unterwerfen; allein die Beobachtung zeigt, daß der Sinn der Fortpflanzung der Bewegung und des Widerstands der Platte einen großen Einfluß ausüben, und daß die detaillirte Erklärung des Phänomens ziemlich complicirt seyn muß.

XII. Wenn das Pulver hinlänglich entfernt vom Funken ist, so erscheinen die Linien nicht unter der Mitte des Zwischenraums der Spitzen, sondern nur weiterhin. Diefs scheint anzuzeigen, daß die Geschwindigkeit der Gastheilchen in A (Fig. 20 Taf. V Bd. LII) nach OA gerichtet ist, und in den anderen Punkten A' nach einer Geraden wie OA' . In dieser Hypothese muß die Geschwindigkeit in B parallel der Ebene zerlegt werden, damit sie das Pulver bewegen könne; und wenn man annimmt, daß diese im umgekehrten Verhältniß des Abstandes vom Erschütterungsmittelpunkt abnimmt, so ist leicht zu schließsen, daß die Horizontalcomponente am größten ist für die Punkte einer selben Ebene auf den Richtungen OA' , . . . , welche einen Winkel von 45° mit

der Verticalen bilden. In dem dieser Richtung entsprechenden Theil zeigen auch die Linien die größte Schärfe, wenigstens in einem großen Abstände vom Funken.

Vereinigt man einen Punkt *B* der Ebene mit der Mitte *O* des Zwischenraums und der Spitzen, so ist natürlich zu glauben, daß die auf der Linie *OP* liegenden Bewegungsmittelpunkte den größten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Luft in *B* parallel der Ebene ausüben; allein es ist unzweifelhaft, daß die übrigen Portionen der erschütterten Fläche ebenfalls eine Wirkung ausüben und diese sich seitwärts fortpflanzen kann. Fände das Letztere nicht statt, so müßten die Linien, wenn man zwischen dem Pulver und den Spitzen einen Schirm einschaltet, sich hinter dem Schirm, in der vom Zwischenraum der Spitzen unwarnehmbaren Gegend, nicht bilden; allein dies widerspricht der Beobachtung. Der Schirm kann vertical oder horizontal seyn, und doch findet man in beiden Fällen, daß das Pulver sich regelmäsig anordnet an Punkten, wo es keine Bewegung annehmen könnte, wenn die Wirkung sich nicht seitwärts fortpflanzte. Wenn z. B. die Spitzen 15 Millm. von einander und 20 Millm. von der Ebene abstehen, und man stellt, 14 Millim. von dieser und horizontal, eine Glastafel von 61 Millm. Breite und 10 Ctm. Länge auf, so sieht man auf den Rändern der Verticalprojection der Tafel die Linien entstehen. Für etwas kleinere Dimensionen als diese fand ich, daß sie sich unter die Platte erstreckten.

XIII. Eben so gewiß ist, daß der Widerstand der Platte einen großen Einfluß ausübt. Wie ich schon in VII. bemerkt, bilden sich die Linien nicht auf sehr biegsamen Flächen, was vielleicht davon herrührt, daß die auf die Fläche normale Componente nothwendig zerstört seyn muß, damit Linien entstehen können. Man begreift, daß wenn diese Componente ihre Wirkung ausübt, in der Membran eine Biegebewegung erfolgen

könne, welche den Staub verbindet so liegen zu bleiben, wie es bei einer widerstehenden Fläche geschieht.

Der Einfluß der Reflexion, welche an der Oberfläche der die Gastheilchen begegnenden Körper vor sich geht, läßt sich auch erweisen, wenn man auf die Platte Körper von cylindrischer oder kubischer Form legt. Dicht bei ihrer Oberfläche wird die Anordnung abgeändert; bei cylindrischen Körpern z. B. vertheilt sich das Pulver in Strahlen, die von der Axe des Cylinders zu divergiren scheinen. Eine ähnliche Anordnung bemerkt man, wenn die Wirkung sich unterhalb der Schirme fortpflanzt, dicht bei den Scheiben, die zu ihrer Unterstützung dienen.

Die den Theilchen eingeprägte Bewegung ist so energisch, daß sie von der nahe beim Funken befindlichen Luftportion auf eine andere übergehen kann, die von der ersten durch einen starren Körper von sehr geringer Dicke getrennt ist. Bringt man zwischen die Spitzen und das Pulver z. B. ein Blatt Strohpapier, das auf einem Holzrahmen befestigt ist, so bilden sich die Linien, die nicht auf dem Papier entstehen können, es sey denn sehr dicht am Rahmen, sehr gut darunter, selbst wenn man Kreide oder Schwerspath anwendet. Uebrigens habe ich mich durch Versuche, die, glaube ich, keinen Zweifel hinterlassen können, versichert, daß die Bewegung durch Vermittlung des Papiers durchgelassen ist. Ich stellte auf das Pulver eine umgestürzte Untertasse (*soucoupe en grès*), und überzeugte mich zunächst, daß, wenn man über ihrem Boden und selbst dicht bei demselben Funken überschlagen läßt, sich unter der Tasse keine Linien bilden. Macht man dagegen in dem Boden eine rechteckige Oeffnung von 15 bis 20 Millimeter Seite und stellt die Tasse auf ähnliche Weise, so sieht man die Linien entstehen. Bedeckt man diese mit einem Blatt Strohpapier, festgeklebt an den Rändern mit weichem Wachs, damit die Oeffnung wohl verschlossen sey, so

bewirken die Funken, die man darüber, in 15 bis 20 Millim. Abstand, überschlagen läßt, sehr leicht die Bildung von Linien unter der Tasse. Dagegen zeigen sie sich nicht, wenn man die Oeffnung auf gleiche Weise durch eine Platte von Metall, Glas oder dicker Pappe, von gleichen Dimensionen mit dem Blatt Papier, verschließt. Wenn die Platte bedeutend über die Ränder der Oeffnung hinaus geht, ist es unnöthig sie festzukleben; sind diese Ränder aber auf eine etwas beträchtliche Strecke entblößt, so können die Linien sich bilden; doch muß diese Strecke eine sehr beträchtliche Gröfse haben.

Der Versuch gelingt auch mit mehren solchen aufeinandergelegten Blättern, mit mehren Blättern Briefpapier, gewöhnlichem Papier, sobald es nicht zu dick ist. Eben so bilden sich die Linien noch, wenn man Magnesia anwendet, getrennt vom Funken durch ein oder zwei sehr dünne, auf die Ränder geklebte Zinnblätter. Funfzehn Blätter Strohpapier, eben so auf einander gebracht, hemmen die Wirkung nicht, wenn man sich der Magnesia bedient, und ich bin überzeugt, dafs die Linien noch bei der doppelten Anzahl sichtbar seyn würden. Es ist unnöthig hinzuzufügen, dafs die zwischen den Funken und die leichten Körper gebrachten Substanzen nicht von der Entladung durchbohrt werden.

XIV. Uebrigens ist leicht einzusehen, dafs es einer Oeffnung von beträchtlicher Gröfse bedarf, damit sich, wenn es keine anderen Communicationswege giebt, die Wirkung durch sie fortpflanzen könne. Es reicht hin, wie bei den vorhergehenden Versuchen, eine Untertasse oder einen gewöhnlichen Tassenkopf zu nehmen und die Oeffnung allmählig zu vergrößern, oder auch das Pulver mit einem Metalldiaphragma, das Oeffnungen von veränderbarer Gröfse hat, zu bedecken, z. B. mit einem solchen, wie man es zu optischen Versuchen anwendet. Wenn die Oeffnung klein ist, bemerkt man nichts Absonderliches; ist sie gröfser, so wird die Platte auf ei-

nem mehr oder weniger ausgedehnten, der Oeffnung entsprechenden Raum fortgerissen oder häuft sich unter derselben an. Bei Zunahme des Durchmessers wächst der Theil, worauf der Staub fortgerissen wird, ebenfalls, aber bald zeigen sich Linien darum herum, und erstrecken sich desto weiter, je mehr man den Durchmesser vergrößert. Wenn die Spitzen 15 Millm. von einander sind, die Oeffnung 15 Millm. vom Funken und 32 Millm. von der Ebene, finde ich keine Wirkung, sobald der Durchmesser der Oeffnung kleiner als 0,5 Millm. ist. Erst wenn dieser Durchmesser 2 Millm. beträgt, fangen die Linien zu erscheinen an, obgleich der Staub, wenn dessen wenig ist, fortgestoßen wird. Ist sie 8 Millm., so erstrecken sich die Linien über den ganzen Raum, der von dem 50 Millm. im Durchmesser haltenden Diaphragma bedeckt ist. Der Raum, wo sie erscheinen, ist größer als das Stück der Ebene, welches von dem Zwischenraum der Spitzen aus längs den Rändern der Oeffnung übersehen werden kann. Diefs beweist ebenfalls, daß sich die Wirkung seitwärts von dieser erstreckt.

XV. Nimmt man an, daß die Bewegungen, von welchen die aus Staub gebildeten Linien herrühren, von der Fläche ausgehen, welche die von der Elektrizität erschütterte Luftmasse begränzt, so begreift man, daß, wenn diese Luftmasse größer wird, die Dauer der Oscillationen der Lufttheilchen länger werden müsse. Dadurch erklärt sich, weshalb die Zwischenräume der Linien wachsen mit der Quantität und Tension der Elektrizität, mit dem Abstände und der abgerundeten Gestalt der Körper, zwischen denen der Funke überspringt, und mit der Verdünnung der umgebenden Luft.

Derselbe Zwischenraum, der in der Nähe der Projection des Funkens sehr klein ist, wächst bis zu einer gewissen Entfernung und nimmt darauf ab; sein Werth ist am größten für die Elemente der Ebene, welche gegen die dieselben mit dem Mittelpunkt des Zwischen-

raums der Spitzen verbindende Gerade um 45° geneigt sind. Man findet außerdem, daß er auch bei Linien von gleicher Richtung abnimmt mit der Entfernung von dem Funken; er scheint auch von der Natur des Gases abzuhängen, verändert sich aber nicht mit dem Druck. In der Hypothese einer Oscillationsbewegung und nach den allgemein angenommenen Ideen über die Fortpflanzung der Wellen in elastischen Flüssigkeiten scheint es, daß dieser Zwischenraum sich mit der Natur des Gases und mit der Entfernung vom Funken verändern müßte; allein um sicher zu seyn, daß dem so ist, müßte man das Phänomen streng berechnen können, mit Rücksicht auf die Abänderung, welche die durch den Uebergang der Elektrizität in dem Gase hervorgerufene Bewegung an der Oberfläche der Platte erleidet.

VI. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der strahlenden Wärme;*
vom Baron F. v. Wrede:

(Vorläufiger Bericht, aus den *Forhandlinger ved de skandinaviske Naturforskeres an det Møde, der holdtes i Kjöbenhavn fra 3. bis 9. Juli 1840.*)

Diese Untersuchung gründet sich darauf, daß, wenn die Wärme und das Licht in den Sonnenstrahlen ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeiten besitzen, sie auch eine ungleiche Aberration zeigen müssen, folglich das Licht- und das Wärmebild der Sonne in einem Fernrohr einander nicht vollständig decken können, sondern, in einer der Ekliptik parallelen Richtung gegen einander verschoben seyn müssen. Eine Folge hievon ist, daß die Temperatur an dem östlichen und westlichen Rande des Sonnenbildes nicht dieselbe seyn kann. Um

diefs zu ermitteln brachte der Verf. an dem Ocular-Ende eines parallaxisch aufgestellten zehnfüßigen Fernrohrs folgende Vorrichtung an, welche er der physikalischen Section vorzeigte.

An dem einen Ende eines in das Fernrohr geschöbeneden Messingrohrs brachte er einen vierkantigen Messingkasten an, auf solche Weise, daß dessen Mittellinie durch einen getheilten Kreis in einen gewissen, bestimmbaren Winkel gegen die durch die optische Axe des Fernrohrs gehende Ebene des Declinationskreises gestellt werden konnte. In diesen Kasten stellte er eine kleine Thermokette aus Wismuth- und Antimonstangen, deren Löthstellen eine gerade Linie bildeten, und auf solche Weise, daß die Säule, in einer gegen ihre Länge winkelrechten Richtung, mittelst einer feinen Mikrometerschraube verschoben werden konnte. Parallel mit den Löthstellen der Säule und in einer, gegen die Axe des Fernrohrs winkelrechten Ebene, spannte er einen Spinnfaden auf, ungefähr um den Durchmesser des Sonnenbildes von der Säule entfernt, und winkelrecht gegen diesen Faden spannte er einen anderen aus, welcher die Säule ungefähr in der Mitte ihrer Länge schnitt. Der erstere Faden kann der *verticale*, der andere der *horizontale* genannt werden. An der Rückseite des Kastens ist ein terrestrisches Ocular befestigt, so gestellt, daß das Fadenkreuz die Mitte seines Gesichtsfelds einnimmt.

Bei dem Versuch wurde der Apparat so ajustirt, daß man zuvörderst den horizontalen Faden parallel der Ekliptik machte, dann die Säule auf die Ostseite der Axe des Fernrohrs stellte, und den verticalen Faden, an seinem Berührungspunkt mit dem horizontalen, mit dem westlichen Rande des Sonnenbildes in Berührung brachte. Zufolge der oben beschriebenen Vorrichtung mußte dann der östliche Rand des Sonnebildes die durch die Löthstellen der Säule gehende Linie tangiren:

In dieser Stellung erhielt man nun den Apparat, mittelst einer an dem parallactischen Gestell angebrachten Schraube, ununterbrochen ungefähr fünf Minuten lang, beobachtete die Stellung des mit der Säule verbundenen Galvanometers ¹⁾ und zeichnete sie für jede halbe Oscillationszeit auf. Das Mittel aus so erhaltenen 30 Galvanometer-Angaben lieferte dann ein Maafs für die Temperatur am Ostrande des Sonnenbildes. Nun wurde der Kasten um 180° gedreht und der Versuch auf dieselbe Weise fortgesetzt, während der Ostrand des Sonnenbildes auf das Fadenkreuz fiel, und folglich der Westrand die Säule berührte.

Dieser Versuch wurde hierauf mehrmals wiederholt, nachdem jedesmal die Säule, durch einmaliges Umdrehen der Mikrometerschraube, dem verticalen Faden um die Länge eines Schraubenganges genähert worden war. Ein jedes Paar solcher Beobachtungen konnte dann, unabhängig von den übrigen, die Frage entscheiden, ob Wärme und Licht eine gleiche oder verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen, und welches dieser Agentien die gröfsere oder geringere.

Zur Erlangung eines quantitativen Maafses des Unterschiedes beider Geschwindigkeiten mußten alle Beobachtungen mit einander verglichen werden. Wenn man nämlich die am Ostrande und die am Westrande für sich gefundenen Temperaturen durch Interpolation in Function des Abstandes vom Sonnenbilde, gemessen in Umgängen der Mikrometerschraube, ausdrückte, so konnte man daraus herleiten, um wie viel mehr die Schraube auf der einen oder andern Seite fortgeschoben werden mußte, um in beiden Fällen dieselbe Temperatur-Angabe zu erhalten. Die Hälfte dieses Maafses mußte dann ergeben,

1) Es ist der schon im Bd. XXXXII S. 308 (Anmerk.) erwähnte, wobei noch zu bemerken, daß die Ablenkungen bei diesem Instrumente mittelst eines Spiegels und eines Fernrohrs beobachtet werden.

um wie viel das Wärmebild gegen das Lichtbild verschoben liegt, und diese Gröfse, auf Winkel reducirt, müfste dann den Unterschied zwischen den Aberrationen des Lichts und der Wärme geben.

Eine derartige Untersuchung erfordert natürlich eine grofse Menge von Beobachtungen, um ein ganz zuverlässiges Resultat zu geben. Der Verf. beklagte, dafs er, ungeachtet der Apparat drei Wochen vor seiner Abreise von Stockholm aufgestellt worden, durch ungünstiges Wetter verhindert ward, mehr als zwei Beobachtungsreihen zu machen, von denen noch dazu nur die eine unter ganz günstigen Umständen geschah. Bei dieser Reihe wurden sechs Paar Beobachtungen mit verschiedenen Stellungen der Schraube gemacht, und bei allen diesen Beobachtungen zeigte sich die Temperatur am *Ostrande* des Sonnenbildes *höher* als am *Westrande*. Die Regelmäßigkeit in den quantitativen Bestimmungen machte es schon durch diese eine Reihe höchst unwahrscheinlich, dafs die beobachteten Verschiedenheiten der Temperatur am östlichen und westlichen Sonnenrande von Beobachtungsfehlern herrührte. Bei der anderen Reihe, die ebenfalls aus sechs Paaren Beobachtungen bestand, und bei welcher das Fernrohr umgewandt worden, um die von ihm etwa herrührenden Beobachtungsfehler fortzuschaffen, waren auch, ohne Ausnahme, die Anzeigen am Ostrand der Sonne höher als am Westrande, obwohl die quantitativen Bestimmungen nicht ganz dieselbe Regelmäßigkeit zeigten, wie in der ersten Reihe. Allein diese Regelmäßigkeit war selbst dann nicht erwartet worden, theils weil der Himmel nicht frei von kleinen Wölkchen war, theils weil ein stärkerer Wind zuweilen eine Erschütterung des ganzen Apparats verursachte. Obwohl also bisher lange nicht die erforderliche Anzahl Beobachtungen gemacht werden konnte, um mit voller Sicherheit die Frage zu entscheiden, so hält es doch der Verfasser durch die bereits angestellten Versuche für höchst

wahrscheinlich, daß die Wärme eine stärkere Aberration, und folglich eine geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als das Licht besitzt.

Das Mittelresultat aus diesen beiden Beobachtungsreihen giebt die Verschiebung des Wärmebildes der Sonne gegen deren Lichtbild zu 0,28 Schraubengänge. Da nun jeder Schraubengang $= \frac{1}{119}$ schwed. Decimalzoll und die Brennweite des Fernrohrs $= 101,5$ schwed. Decimalzoll, so würde folglich der Unterschied zwischen der Aberration der Wärme und des Lichts betragen:

$$= \frac{0,28}{119 \cdot 101,5 \cdot \sin 1''} = 4'' ,78.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme würde sich folglich zu der des Lichts verhalten wie 20'',25 : 24'',03 oder nahe wie 4 : 5.

VI. Ueber die Coulomb'sche Drehwage als Elektroskop;

von *F. Dellmann*,

Gymnasial-Lehrer in Kreuznach.

Die Coulomb'sche Drehwage scheint zu elektrischen Versuchen weniger in Gebrauch zu seyn, als sie es meiner Ansicht nach verdient. Das wird zum Theil darin seinen Grund haben, daß sie zu eigentlich elektrometrischen Versuchen für ein zu difficiles Instrument gehalten wird, zum Theil auch darin, daß sie als Elektroskop zu wenig empfindlich ist.

Seit mehreren Jahren beschäftigt mit der Vereinfachung physikalischer und chemischer Apparate ¹⁾, kam

1) Man findet sie beschrieben in dem Werkchen: „der kleine Physiker für Schule und Haus, Meurs in der Rheinischen Schulbuchhandlung,“ von dem das 1. Bändchen, die wägbaren Stoffe behandelnd, im vorigen Jahre erschien und das 2. bald folgen wird.

ich auch auf eine leichte Construction des genannten Instrumentes. Vielleicht ist es experimentirenden Physikern angenehm, wenn ich ihnen einige Bemerkungen über die Anfertigung des Apparates und über seinen Gebrauch mittheile.

A. Ueber die Anfertigung des Apparates.

A (Fig. 3 Taf. III) ist ein Glas von 8 bis 10" Höhe und 4 bis 6" Weite, oben mit weiter Oeffnung. Hausfrauen brauchen diese Art Gläser, um Obst einzumachen. Für unseren Zweck ist es besser von weißem, als braunem Glase, weil das weiße Glas eine bessere Durchsicht gestattet. *B* ist ein Korkstück, mit dem das Glas oben verschlossen ist. *C* ist ein ziemlich steifer Draht, der oben zugespitzt und unten umgebogen ist; ersteres um ihn leicht durch den Kork stecken, letzteres, um einen Coconfaden anhängen zu können. *E* ist ein Coconfaden, an dem oben ein Aeuglein sich befindet, in welches man das Häkchen des Drahts bringt. Diefes Aeuglein erhält man am leichtesten auf folgende Weise. Man legt das Ende des Fadens auf die Spitze des Zeigefingers der linken Hand, biegt es herum zu einem Aeuglein, hält dies mit der Spitze des Zeigefingers und Daumens fest, während man dicht daneben auf die Spitze desselben Zeigefingers, mit der rechten Hand, ein Tröpfchen einer Schellackauflösung in Alkohol (etwa indem man den Stöpsel des Fläschens, in welchem man diese Auflösung aufbewahrt, nach vorhergegangenem Rütteln oder Umbiegen, um den Stöpsel zu befeuchten, herausnimmt und mit dem nüttern nassen Ende auf gedachte Fingerspitze dupft) und dann durch Schieben mit den beiden Fingerspitzen das Aeuglein in den Tropfen bringt, dabei aber dafür sorgt, daß das Ende des Fadens mit dem Faden zusammenbleibt. Auf diese Weise klebt das Ende des Fadens durch den Schellack, indem der Alkohol

schnell verdampft, mit dem Faden zusammen und das Aeuglein ist fertig. Das Knöten des Aeugleins ist mühsam und mißlingt wegen der geringen Dicke des Fadens häufig. *D* ist entweder ein ganzer Schellackfaden, oder zum Theil diefs und zum Theil ein feines, leichtes Holzstäbchen. Letztere Zusammenfügung habe ich practischer gefunden. Sie ist leichter und bricht nicht so leicht, wie ein Schellackfaden von einigen Zoll Länge. Einen Schellackfaden (den man aber in der Alkohollampe machen muß, um den Rufs zu vermeiden) zu ziehen, wird Keinem schwer fallen, und eben so wenig, den Schellackfaden mit dem Holzstäbchen zu verbinden. An das Ende des Lackfadens klebt man das Hollundermarkkügelnchen *a*, welches man etwas dicker wie einen Stecknadelknopf macht. Das Kügelchen braucht mit einem scharfen Messer nicht sehr sorgfältig geschnitten zu seyn, wenn man es nach dem Schneiden zwischen den (übrigens recht reinen, besonders nicht mit Schellackauflösung verunreinigten) Fingern noch etwas schiebt und drückt, wodurch die Kanten und Ecken desselben sich fast ganz verlieren.

Nun befestigt man diesen Wagebalken an das andere Ende des Coconfadens, nachdem man gemessen hat, wie lang der Faden etwa seyn muß, wenn beim Aufhängen der Wagebalken noch etwa einen Zoll vom Boden des Glases bleiben soll. Diefs Befestigen des Wagebalkens geschieht am leichtesten, wenn man das betreffende Ende des Fadens mehrmals um das Stäbchen oder den Schellackfaden dreht, dann mit dem Faden zusammenlegt zwischen die gedachten Fingerspitzen und verfährt wie oben beim Anfertigen des Aeugleins angegeben wurde. Darauf bringt man den Wagebalken in's Gleichgewicht, indem man von einer seiner Hälften allmählig etwas abbricht oder wegschneidet, oder eine seiner Hälften mit etwas Lack beschwert. Nun hängt man das Ganze in dem Glase auf und steckt den Draht *C* durch den

den Kork *B*, worauf man den Draht oben etwas umbiegt, um ihn besser drehen zu können. Das Glas läßt man bei *x* durchbohren, und befestigt dann in dem Loch die Stecknadel $\beta\gamma$ mit Lack, und zwar mit dem Knopfe γ nach außen, so daß derselbe einige Linien von der äußeren Wand des Glases entfernt ist. Inwendig steckt man auf die Spitze der Nadel das Hollundermarkkugelchen β , so daß aber die Spitze nicht aus dem Kugelchen hervorragt. Man schiebt nun so lange an dem Drahte *C*, bis die Kugelchen α und β in gleicher Höhe sich befinden. Darauf dreht man den Draht *C* um seine Axe ein oder ein Paar Mal, so daß er vermöge seiner Elasticität das Kugelchen α dicht an β legt.

Hat man den Apparat so weit, so reicht er für viele Versuche schon hin. Um noch einige Versuche über Vertheilungs-Elektricität mit demselben anstellen zu können, ist seitwärts in den Kork *B* der Draht *F* gesteckt, an dem der Coconfaden *G* mit dem Hollundermarkkugelchen δ hängt.

B. Versuche mit diesem Apparate.

Sind die Kugelchen an dem Apparate recht klein, die Fäden möglichst dünn und ist der Wagebalken sehr leicht, so ist der Apparat den besseren Elektroskopen wenigstens an die Seite zu setzen. In manchen Fällen ist er leichter zu handhaben. Fast die ganze Lehre von der Reibungs-Elektricität läßt sich an die Erscheinungen knüpfen, welche man bei etwas trockenem Wetter mit demselben hervorbringen kann. Diefs im Einzelnen zu zeigen ist überflüssig. Jeder, welcher mit der Elektricitätslehre bekannt ist, wird sich die Manipulation desselben bald angeeignet haben und auch die complicirten Erscheinungen zu deuten wissen. Deshalb wird das Folgende genügen.

Die Verschiedenheit der beiden Elektricitäten, ob ein Körper Leiter oder Nichtleiter sey, der Einfluß der Be-

schaffenheit der Oberfläche der Körper auf ihren elektrischen Zustand, so wie die Grund-Erscheinungen der Vertheilungs-Elektricität etc., Alles dies läßt sich sehr leicht zeigen. In einer Stunde läßt sich, wenn man die nöthigen Vorbereitungen getroffen hat, leicht die elektrische Reihenfolge von 12 bis 16 Körpern bestimmen.

Das durch Elektrizität abgestoßene und nach einigen Schwankungen (das Schwanken desselben dauert nie lange) zur Ruhe gekommene Kügelchen α bleibt nicht unbeweglich stehen, sondern nähert sich langsam, bei trockenem Wetter langsamer, bei nassem viel schneller, dem Kügelchen β . Man hat nun an der Zeit, in welcher sich das Kügelchen α durch einen gewissen Bogen bewegt, ein sehr empfindliches Maafs für den Feuchtigkeitszustand der Luft. Um diesen Bogen messen zu können, umklebt man das Glas etwas tiefer oder höher, als der Wagebalcken hängt, mit einem graduirten Streifen von Papier.

Nimmt einen, einige Linien dicken und mehre Zoll langen Draht, dessen Enden abgerundet sind und den man an einer isolirenden Handhabe halten kann, oder einen solchen Holzstab, der mit Metallpapier umklebt ist, bestreicht ihn mit der geriebenen Stelle einer Stange Lack und bringt dann den mittleren Theil desselben mit dem Knopf γ in Berührung, läßt das abgestoßene Kügelchen zur Ruhe kommen, indem man während des Schwankens desselben den Stab ruhig auf den Knopf liegen läßt, und bringt nun eins der abgerundeten Enden des Stabs mit dem Knopf in Berührung, so wird das Kügelchen noch weiter abgestoßen.

Läßt man das Kügelchen α nur um einige Grad (wenn es zu viel bekommen hat, so tupft man nur eben mit einem Finger auf den Knopf γ), etwa mit $+E.$, abfahren, wartet, bis es zur Ruhe gekommen, hält dann eine stark geriebene Lackstange in die Nähe des Knopfs γ , so schlägt augenblicklich das Kügelchen α an und wird bald mit $-E.$ wieder abgestoßen, was man daran sieht, dafs es dem Kügelchen β sich wieder nähert, wenn

man mit der anderen Hand eine zweite geriebene Lackstange von aussen so in seine Nähe bringt, daß es sich zwischen dieser Lackstange und β befindet.

Hält man eine geriebene Lackstange in die Nähe von γ , läßt α zur Ruhe kommen und berührt nun mit einem in der Hand gehaltenen Draht von aussen die Stecknadel, so schlägt α wieder an; wird aber wieder abgestoßen, wenn man vorher den Draht und dann die Lackstange wegnimmt, und zwar jetzt mit $+E$.

Durch Drehen des Korks B und Verschieben des Coconfadens G , der mit einem weiten Aeuglein auf dem Draht F hängt, so wie durch Verstecken dieses Drahts läßt sich das Kügelchen δ leicht in genaue Berührung mit dem Knopfe γ bringen. Ist diese Berührung hergestellt und man hält dann eine geriebene Lackstange unter den Knopf γ oder stellt sie darunter, so werden beide Kügelchen, α und δ , abgestoßen, und zwar α mit $-$, δ mit $+E$. Ersteres sieht man, wenn man eine andere geriebene Lackstange dem α so von aussen nähert, daß es sich zwischen derselben und β befindet; letzteres zeigt sich, wenn man die untergehaltene Lackstange nur etwas verrückt, indem das Kügelchen δ dann immer der Stange folgt, aber dabei γ flieht. Berührt man mit einem in der Hand gehaltenen Metalldraht die Stecknadel, während man die geriebene Lackstange unterhält, so schlägt α an, δ aber nicht. Nimmt man nun zuerst den Draht und dann die untergehaltene Lackstange weg, so werden beide Kügelchen wieder abgestoßen, und zwar mit $+E$.

Man sieht, daß die letzteren Versuche eine neue Bestätigung der Biot'schen Theorie der Elektricitäts-Vertheilung auf einem isolirten Leiter sind. Zur Verificirung dieser Theorie bedarf es also keines Mohr'schen 4füßigen Cylinders, sondern eine Stecknadel ist hinreichend.

VIII. Ueber ein neues Elektrometer;
von J. C. Oersted.

Dieses Instrument, welches der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen vorgezeigt wurde, sieht man in Fig. 4 Taf. III in halber Grösse abgebildet.

aa ist ein dünner ausgeglühter Messingdraht, der den Zeiger ausmacht; *bbb* ein Bügel von sehr dünnem Eisendraht, der einen äußerst schwachen Magnetismus haben muß; *cccccc* ist eine Messingröhre, welche sich in einem Bügel endet; *ee* ein Stift, um den das eine Ende eines Coconfadens gewunden ist; dieser Faden trägt den Zeiger.

dddd ist eine Glasröhre, worin die Messingröhre, die sich in einem Bügel endigt, mit Gummilack eingekittet ist. Man läßt den Lack nicht die ganze Länge der Röhre ausfüllen, damit der Weg über den Isolator hin um so viel länger werde.

gg ist ein Mikroskop mit senkrechtem Faden; das mittelst einer geeigneten Fassung an der Stange *ii* auf- und abgeschoben werden kann. Bei *h* ist ein Zapfen, um welchen *hi*, mithin auch das Mikroskop, gedreht werden kann; *ll* ist ein Zeiger, der während der Drehung des Mikroskops sich über einem durch *kk* ange deuteten getheilten Bogen hinwegzieht.

Das Mikroskop, welches von einem andern Instrumente genommen wurde, ist mehr als nöthig zusammengesetzt. In den allermeisten Fällen ist es überflüssig; ja wer scharf sieht, kann es ganz entbehren. Zu eigentlichen Messungen habe ich es noch nicht benutzt.

Der Glascylinder, worin das Elektrometer aufgehängt ist, der hölzerne Deckel und der Fuß mit den Stell-schrauben erfordern keine Beschreibung.

Ich habe das Instrument so zeichnen lassen, wie es für den ersten Augenblick fertig dasteht. Es trägt aber noch viele Spuren des ersten Versuchs an sich, wo früher verschiedene andere Einrichtungen gemacht waren. Ein neues ist schon in Arbeit. Die große Brauchbarkeit des Instruments zu feinen Messungen hat mich aber bewogen, diese Zeichnung mitzutheilen, da ein Jeder leicht die erforderlichen Verbesserungen daran anbringen kann.

Um den Gebrauch des Instruments zu verdeutlichen, fügen wir aus der vom Hrn. Verf. mitgetheilten: »*Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingar etc. i Aaret 1840*, noch Folgendes hinzu.
(P).

Der Wagbalken hängt in einem Glascylinder, durch dessen Deckel ein Metallbogen geht, isolirt man diesem durch Gummilack und Glasröhre, und dessen Enden solchergestalt mit denen des Wagbalkens in Berührung kommen, daß das eine die rechte und das andere die linke Seite berührt. Indem also der Metallbogen Elektrizität empfängt, geht diese zugleich in den Wagbalken über und erzeugt eine Drehung. Wenn die magnetische Richtkraft (des Eisenbügels) so geringe ist, daß sie kaum merkbar, zeigt dieß Elektrometer eine außerordentliche Empfindlichkeit. Um sehr schwache elektrische Wirkungen zu entdecken, theilt man ihm zuerst etwas Elektrizität mit, welche den Wagbalken um einige Grade dreht. Ein Körper, welcher dieselbe Art von Elektrizität besitzt, bringt dann, wenn er genähert wird, eine sehr bedeutende Vergrößerung der Abweichung hervor. Die Elektrizität, welche isolirte Zink- und Kupferplatten nach Berührung und Abhebung zeigen, wird auf diese Weise, ohne Hilfe eines Condensators, sehr wahrnehmbar.

IX. *Eine neue Vorrichtung zum Messen der Capillarität; von J. C. Oersted.*

Die experimentelle Untersuchung über die Haarröhrenwirkungen sind bisher in sehr enge Gränzen eingeschränkt gewesen, indem man sich fast ausschliesslich Röhren oder Platten von Glas bedienen mußte; und doch würde es sehr wichtig seyn, diese Wirkungen auch bei undurchsichtigen Körpern, namentlich Metallen, zu prüfen. Um diese Einschränkung zu entfernen, wurde der Apparat construirt, den Fig. 5a Taf. III in $\frac{1}{3}$ der wirklichen Gröfse darstellt.

aaaa, *bbbb*, *cccc* sind Glasröhren, welche mit einander in Gemeinschaft stehen. Das obere Ende von *aaaa* trägt einen kupfernen Ring, der nach oben hin dicker wird, und dessen breiter Rand plangeschliffen ist. Auf diesem passen mehre durchbohrte, unten plangeschliffene Platten wie *ll*. *LL* (Fig. 5b) stellt den Durchschnitt einer solchen in natürlicher Gröfse dar.

Wenn die Deckplatte von Metall ist, wie der Ring, kann die Dichtheit der Anschliessung durch Quecksilber bewirkt werden, in anderen Fällen durch Fett.

bbbb ist die Vergleichungsröhre, worin die Höhe der Flüssigkeitssäule die Gröfse der Haarröhrenwirkung in der gedeckten Röhre anzeigt.

cccc ist die Stempelröhre, worin ein oben und unten zugeschmolzener Glascylinder herabgedrückt oder emporgehoben werden kann, wodurch man auf den Stand der Flüssigkeit in den beiden andern Röhren wirkt.

gg ist ein senkrechter, in Millimeter eingetheilter Maafsstab, woran ein mit einem Nonius versehener Schieber *ee* auf- und abgehen kann.

Dieser Schieber trägt zwei in horizontaler Richtung

drehbare Arme f , f' . Der obere Rand von f und der untere von f' liegen in einer Linie.

Zum Anfange eines Experiments mit einer gegebenen Deckplatte, wird die Höhe des obersten Punktes, woselbst die Mündung einer Haarröhre ist, gemessen. Man dreht in dieser Absicht den Arm f darüber hin, und sorgt dafür, daß er an dem obersten Punkte anliegt. Nach der Messung wird er wieder seitwärts gedreht.

Die Dicke der Deckplatte wird mittelst des Sphärometers gemessen, um die Länge der durchgehenden Haarröhre genau zu bestimmen.

Die Weite der Haarröhren wird durch einen hineingepaßten Metalldraht, der nachher gemessen wird, bestimmt.

Die Höhe der von der Haarröhrenkraft getragenen Flüssigkeitssäule wird durch den Abstand zwischen der unteren Oeffnung der Haarröhre und der Oberfläche der Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre $bbbb$ gemessen.

f dient dazu, die Höhe der Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre auf den Maafsstab zu übertragen.

hh ist ein senkrechter Stab, der durch einen Schieber ii mit Ring und Schraube die Röhre $cccc$, und somit den ganzen Glasapparat festhält.

kk ist eine Einrichtung mit einem Ringe, wodurch der als Stempel dienende Cylinder geht, und durch Reibung in jeder gegebenen Lage festgehalten wird.

Der Fufs mit drei Stellschrauben braucht wohl nicht beschrieben zu werden.

Wenn die Flüssigkeit in den Röhren $aaaa$, $bbbb$ so weit emporgetrieben wird, daß sie anfängt über die obere Oeffnung der Haarröhrenplatte hervorzutreten, kann man noch eine Zeit lang den Druck erhöhen, ehe die Flüssigkeit überläuft. Die Gröfse des Druckes, wobei der Ueberlauf anfängt, kann durch den Stand der Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre bestimmt werden, und so erfährt man die herabdrückende Haarröhrenkraft.

Wenn diese Versuche mit Quecksilber angestellt werden, könnte die Deckscheibe leicht durch den Druck von unten abgehoben werden; man muß daher einen Gegendruck anwenden. Die in Fig. 5 c dargestellte Einrichtung, welche zur Herabdrückung der Deckplatte darüber gehangen wird, hat mir gute Dienste geleistet. Es ist ein hölzerner Cylinder, unten mit einem bleiernen Ring belastet, an zwei entgegengesetzten Seiten der Länge nach durchschnitten, um die Beobachtung des Fallens der Flüssigkeit in der Röhre zu erlauben. Oben ist eine halbkugelförmige Vertiefung, die in der Mitte eine Oeffnung von ein Paar Linien Durchmesser hat.

Zusatz. Noch hat, heisst es in der im vorigen Aufsatz erwähnten »*Oversigt*,« der Verfasser nicht Gelegenheit gehabt, recht zahlreiche Versuche nach dieser Methode anzustellen, doch hat er eine hinlänglich große Anzahl mit Wasser und mit Quecksilber ausgeführt, und dabei Oeffnungen von ziemlich verschiedenem Durchmesser, so wie Deckplatten von verschiedenen Stoffen, namentlich Metallen und Glas angewandt. Gleiche Oeffnungen in Deckplatten von amalgamirtem Kupfer und von Glas hoben das Wasser zu gleicher Höhe. Quecksilber wurde von durchbohrten Deckplatten von amalgamirtem Kupfer ungefähr $\frac{3}{4}$ so hoch als Wasser gehoben, woraus folgt, daß die Haarröhrchenkraft ein mehr als zehn Mal so großes Gewicht von Quecksilber als von Wasser trägt. —

X. *Vervollkommnung des Brunner'schen Aspirators; von Dr. O. R. Abendroth in Dresden.*

Da bei dem von Brunner vorgeschlagenen Aspirator ¹⁾ das öftere Aufbinden des Verbindungsrohres bei jedesmaliger Umdrehung, namentlich bei Arbeiten, welche einen langdauernden Luftstrom erfordern, bald lästig wird, zumal wenn der Kubikinhalt der Behälter nicht groß ist, so habe ich versucht, durch eine Aenderung diesem Uebelstande abzuhelfen, und es ist mir so vollkommen gelungen, daß ich nicht umhin kann, den Apparat, dessen Leistungen für die Folge mannigfache Anwendung finden dürften, zu beschreiben und zu empfehlen.

Auf Fig. 6 a Taf. III, welche zur leichteren Anschauung ohne Stativ gezeichnet ist, erkennt man die Axe sogleich in der, zwischen beide Behälter horizontal durchgehenden Röhre *aa*; ich bediente mich eines Pistolenlaufes, welchen ich in der Mitte mit Blei ausgoß und rund drehen ließ. An dem einen Ende dieser Axe befindet sich ein messingner Zapfen, welcher in die Fig. 6 b Taf. III besonders gezeichnete Zapfenmutter eingeschmirgelt ist und sich darin leicht luftdicht drehen läßt. Diese Zapfenmutter ist erst durch ein viereckiges Stück und dann durch ein rundes verlängert; über den viereckigen Theil paßt ein Sattel, welcher an das Stativ geschraubt wird, bei der Drehung des Apparates die Zapfenmutter festhält und mittelst der Spirale gegen den Zapfen drückt. An der runden Verlängerung werden die Röhren befestigt, durch welche der Luftstrom gesogen werden soll. An dem andern Ende der Axe befindet sich ein eisernes Zahnrad, welches nur die Drehung nach einer Richtung zuläßt, und bei kleinen Behältern zugleich zum Festhalten dienen kann.

1) S. *Annal.* Bd. XXXVIII S. 264.

Die Axe ist zunächst durch Stäbe oder Röhren *kk* mit den beiden Behältern verbunden; an den Verbindungsstellen *bb* aber ist sie an beiden Enden doppelt durchbohrt, indem von hieraus die Communication mit den Behältern durch enge, $\frac{1}{4}$ " weite Röhrchen *cc* stattfindet. In die Behälter führen in gleicher Entfernung von beiden Enden der Axe, möglichst nahe der Peripherie, zwei Röhren, auf jeder Seite, von denen eine, *dd*, mit dem Einströmungsende der Axe, die andere, *ee*, mit dem Ausströmungsende derselben durch die Röhren *cc* verbunden ist. Beide Röhren gehen durch die Behälter bis 1 Zoll von dem Boden derselben; die mit dem Ausströmungsende verbundenen Röhren *ee*, *e'e'* aber stecken in anderen *ff*, *f'f'* welche ihnen vom Boden der Behälter entgegen kommen und sie bis einen Zoll vom Deckel des Behälters umschließen.

Ist nun das obere Behältniß zu ungefähr $\frac{4}{5}$ bis $\frac{5}{6}$ mit Wasser gefüllt, und es wird der Hahn des Communicationsrohrs *gg* geöffnet, so kann die Luft durch *dd* leicht einströmen, während *ee* durch *ff* geschlossen ist; dagegen steht die Ausströmungsöffnung *e'e'* des unteren Behälters offen, während *d'd'* durch das einfallende Wasser geschlossen wird. Bei *hh* und *h'h'* sind im Innern kleine, 2" hohe Schirme angebracht, welche verhindern, daß das einfallende Wasser, an dem Deckel herablaufend, nicht in das Rohr *f'f'* oder *ff* gelange, in welchem Fall der Gang des Apparates gehemmt werden würde. Ist das Wasser abgelaufen, so dreht man ihn ohne weiteres in der bestimmten Richtung um, und der Apparat wiederholt sein Spiel so oft man will.

Aus der Construction dieses Aspirators ersieht man

- 1) daß derselbe immer in der Richtung gedreht werden muß, daß sich bei horizontaler Stellung des unteren mit Wasser gefüllten Behälters die Röhre *dd* entleeren kann;
- 2) daß der Apparat nicht ganz mit Wasser gefüllt werden darf;
- 3) daß die Umdrehung nie eher bewerkstelt-

ligt werden darf, als bis alles Wasser des oberen Behälters abgelaufen ist.

Wenn man mit Hülfe dieses Aspirators Luft durch Flüssigkeiten treiben will, wo also im Innern des oberen Behälters eine, der Höhe der zu überwindenden Flüssigkeitssäule entsprechende Luftverdünnung entsteht, so lehrt die Hydrostatik, dafs auch in der Röhre *ff* des oberen Behälters das Wasser um so viel niedriger stehen mufs, als die Höhe der zu überwindenden Flüssigkeitssäule beträgt, und dafs mithin beim Abfließen des Wassers bald ein Punkt eintreten mufs, wo die Luft nicht mehr durch *dd*, sondern durch *ff* in den oberen Behälter tritt; um dies zu verhindern, sind an beiden Röhrrchen *cc*, welche zum Ausströmungsende führen, Hähnchen *ii* angebracht, von denen immer das nach oben führende geschlossen wird, wo dann die ganze Höhe, vom Hahn des Communicationsrohres an bis zum Niveau des Wassers, wirksam ist.

Ich habe in einem heberförmigen Rohre, wie sich Liebig zur Darstellung des Chlorals bedient, Ammoniak mit schwefliger Säure gesättigt, indem ich durch den Aspirator Luft über brennenden Schwefel führte; der Schwefel brannte ohne Anwendung von äufserer Wärme fort; selbst Kohlen mit Hülfe der Spirituslampe glühend gemacht, brannten bei lebhaftem Gange des Apparates fort; und erzeugten, durch Kalicarbonat geführt, Bicarbonat. Besonders eignet sich der Apparat zur Darstellung des, jetzt zu den Daguerre'schen Bildern angewendeten unterschwefligsauren Natrons, indem auf nassem Wege bereitete Natronschwefelleber durch den Luftstrom oxydirt wird, bis sie anfängt die Farbe zu verlieren.

XI. *Ueber Thermoelectricität und Krystallgestalt des neutralen weinsauren Kalis, nebst einigen Bemerkungen; von Dr. Hankel.*

Es war mir schon längst aufgefallen, daß gerade der Zucker, die Weinsäure, das weinsaure Kali-Natron und der Bergkrystall, welche (die ersteren im flüssigen, der letzte jedoch im festen Zustande) jenen eigenthümlichen Zustand des Lichts, die circulare Polarisation erzeugen, auch durch die Wärme elektrisch werden, und ich glaubte deshalb, daß diese beiden Eigenschaften mit einander in Verbindung ständen. Um diese Ansicht zu prüfen, schien mir kein Körper passender als das neutrale weinsaure Kali, indem Biot ¹⁾ angiebt, daß die Ablenkung der Polarisationsebene am stärksten ist, wenn Weinsäure und Kali in einem Verhältnisse sich vorfinden, in welchem sie ein neutrales Salz bilden.

Man erhält bei der Verdunstung einer nicht sehr concentrirten Lösung von neutralem weinsauren Kali an der Luft leicht Krystalle, die mehr als einen Zoll in der Länge und über einen halben Zoll in der Breite haben. Sämmtliche von mir gebildete Krystalle zeigten sich auf den ersten Blick als höchst unsymmetrisch; ein Umstand, der allein schon hinreichte, um mich gewifs zu machen, daß sie auch elektrisch seyn würden.

Die Krystalle gehören zum rhombischen System; ihre einfachste Form ist die Fig. 7 Taf. III abgebildete. Das obere Ende trägt zwei Flächen N eines Sphenoids $\frac{P}{2}$, welche auf 2 Flächen des verticalen Prismas $M = \infty P$ ausgesetzt sind. Die Flächen O sind $\infty \bar{P} \infty$, und die

1) *Compt. rend. T. V p. 861.*

Flächen $L = \infty \bar{P} \infty$. Das untere Ende ist allein durch die Fläche senkrecht gegen die Axe $P' = 0 P$ gebildet. Durch das Anlegegoniometer erhielt ich den Winkel zwischen $\frac{P}{2}$ und der anliegenden Fläche von $\infty P = 112\frac{1}{2}^\circ$; der Winkel der beiden Flächen von $\frac{P}{2}$ gegen einander betrug 135° ; der Winkel der vorderen Fläche war $\infty \bar{P} \infty$ gegen die hintere Fläche von $\frac{P}{2} = 72^\circ$, und gegen die vordere $= 108^\circ$. Der Winkel von ∞P gegen $\infty \bar{P} \infty$ war 143° , und von ∞P gegen $\infty \bar{P} \infty = 127^\circ$. Hieraus ergibt sich das Axenverhältniß:

$$a : b : c = 0,334 : 1,369 : 1.$$

An zwei anderen Krystallen wurde am oberen Ende, aufser den schon angeführten Flächen, auch noch, aber

nur auf einer Kante, eine Fläche von $\frac{3\bar{P}3}{2}$ und $\frac{3P}{2}$

wahrgenommen. — Bei denjenigen Krystallen, welche sich auf dem Boden der Schale fein ausgebildet hatten, fand sich am unteren Ende nur die gerade angesetzte Endfläche; bei denjenigen aber, welche sich an den Seiten des Gefäßes an die obere Krystallhaut angesetzt hatten, zeigten sich aufser jener Fläche am unteren Ende auch noch mehrere andere Flächen, die jedoch wegen ihrer Unvollkommenheit, da die Krystalle mit diesem Ende festgesehen hatten, nicht bestimmbar waren.

Bei der Untersuchung der Krystalle mit dem Elektrometer zeigten sie sich sehr stark elektrisch, und ich möchte wohl behaupten, sogar stärker als die Weinsäure. Das obere Ende zeigte beim Erwärmen —, beim Abkühlen +; das untere verhielt sich umgekehrt. Die Wärme brauchte nicht sehr erhöht zu werden, um die Elektricität hervorzurufen. Sie schien mir an dem oberen

Ende stärker zu seyn als an dem unteren; eine Ungleichheit, die ich auch an den Krystallen anderer Substanzen fast immer wahrgenommen habe.

Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, mit Ausnahme des Seignettesalzes, gröfsere Krystalle anderer weinsaurer Salze darzustellen, um auch diese einer Untersuchung unterwerfen zu können. — Es wäre gut, wenn man ein Mittel hätte, um die Stärke der Elektrizität zu bestimmen, welche in jedem Augenblick, z. B. die Krystalle der Weinsäure und des neutralen weinsauren Kalis erzeugen, um diese mit ihrer Kraft in Bezug auf die circulare Polarisation zu vergleichen. Ein solches Mittel fehlt indess bis jetzt gänzlich.

Bei dem sauren weinsauren Kali habe ich bis jetzt keine elektrischen Pole auffinden können; ich erinnere mich aber auch nicht, dafs Biot von seiner circularen Polarisation redet, er hat vielmehr, um das Salz löslicher zu machen, stets mehr Kali zugesetzt. Beim Verdünnen einer Lösung von neutralem weinsauren Kali, wodurch ohne Zweifel ein Theil saures weinsaures Kali gebildet wird, nahm in Biot's Versuchen die Gröfse der circularen Polarisation ab. Auf jedem Fall ist dieselbe in dem sauren weinsauren Kali, wenn sie überhaupt noch vorhanden ist, schwach, und dasselbe dürfen wir auch von der Elektrizität glauben.

Bestätigt sich dieser Zusammenhang zwischen der circularen Polarisation und der Thermoelektrizität auch in anderen Fällen, so möchten, in Beziehung auf manche als thermo-elektrisch von Brewster ¹⁾ angeführte künstliche Krystalle sich bedeutende Zweifel erheben; mit den meisten derselben habe ich ebenfalls Versuche angestellt, ohne eine Spur von Elektrizität zu finden. Brewster hielt die Krystalle, um sie zu erhitzen, in die Flamme der Lampe. Sollte nicht durch das Verdampfen von Wasser aus den Krystallen die von Brew-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. II S. 297.

ster wahrgenommene Elektrizität entstanden seyn, da er sich mit der bloßen Anzeige der Elektrizität begnügt, und die Pole nicht weiter bestimmt hat? Mich wenigstens hat neulich eine Zeit lang der Salpeter auf diese Weise getäuscht. Nachdem ich die Krystalle in die Flamme einer Lampe gehalten hatte, erhielt ich sehr starke negative Elektrizität, aber nirgends gab es eine Spur von positiver; sie rührte allein von verdampftem Wasser her.

XII. Ueber die Krystallform des wasserhaltigen Kochsalzes; von Hankel.

Es gehören die Krystalle des wasserhaltigen Kochsalzes, wie schon Frankenheim ¹⁾ angegeben hat, zum monoklinoëdrischen Systeme. Die gewöhnliche Form dieser Krystalle ist die Fig 8 Taf. III abgebildete, wo n die Flächen der positiven $+P$, N die Flächen der zugehörigen negativen Halbpypamide $-P$, M die Flächen des verticalen Prismas ∞P , l das orthodiagonale Flächenpaar $\infty P \infty$, und T das klinodiagonale Flächenpaar ($\infty P \infty$) bezeichnen. An der Stelle des Prismas M finden sich aber eben so häufig auch die Flächen des Prismas $\infty P 2$.

Es wurden in der Kälte mit dem Anlegegoniometer gemessen die Winkel $n : l = 111^\circ$, $N : l = 122^\circ$, $n : n = 116\frac{1}{2}^\circ$, $M : l =$ ungefähr 44° , und der Winkel zwischen l' und der an der Stelle von M' auftretenden Fläche des Prismas $\infty P 2 = 30$. Hieraus ergibt sich der schiefe Axenwinkel zwischen a und b zu $81^\circ 42'$, und das Verhältniß zwischen der Hauptaxe a , der Klinodiagonale b und der Orthodiagonale c :

$$a : b : c = 0,6044 : 1 , 0,8854.$$

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 638.

Der Winkel von $l' : M$ ergibt sich hiernach durch Rechnung zu ungefähr 42° (durch Messung ungefähr 44°), der Winkel zwischen l' und der an der Stelle von M auftretenden Fläche des Prismas $\propto P2$ ungefähr zu 30° (eben so durch Messung). Die Krystalle hatten sämmtlich mit der Fläche l' angelegen, so das nur ihre vordere Hälfte vollständig ausgebildet war; einige derselben hatten die Länge von $\frac{3}{4}$ Zoll. Wahrscheinlich beobachtete Frankenheim unter dem Mikroskop sie in gleicher Lage, aber seine Winkel stimmen nicht zu den von mir gemessenen.

Die Untersuchung ergab, das die Krystalle 4 At. Wasser enthielten, wie von Mitscherlich angegeben ist. — Als ein sehr dünner Krystall zwischen zwei Nicol'sche Prismen gebracht wurde, und das Licht senkrecht gegen die Fläche l durchging, zeigten die dünnsten Stellen desselben ähnliche Farben wie dünne Blättchen von Gyps. Die Ebene der optischen Axen liegt wahrscheinlich in dem orthodiagonalen Hauptschnitte. Eine genaue Untersuchung dieser Verhältnisse war nicht möglich, weil die Krystalle zu leicht schmolzen.

XIII. *Zerlegung des Torfs;* *von W. F., Fürsten zu Salm-Horstmar.*

Veranlaßt durch die Analyse des Torfs, welche Regnault und Mulder gegeben haben, ohne Stickstoff unter dessen Bestandtheilen aufzuführen, habe ich den bei Coesfeld sich findenden schweren schwarzbraunen Torf einer Prüfung auf Stickstoff unterworfen.

Es wurden 0,299 Grm. im Wasserbade scharf getrocknetes Torfpulver mit der doppelten Menge trockenem Kalihydrat zuzammengerieben und dann in einer Glasröhre

röhre der trocknen Destillation unterworfen, wobei die sich bildenden Gasarten durch verdünnte Säure gingen.

Nachdem alle Theile der Masse langsam erhitzt waren, bis sich kein Gas mehr entwickelte, wurde die bräunliche Flüssigkeit der Vorlage durch Filtration von dem auf ihr schwimmenden Oel befreit und dann abgedampft. Der trockne Rückstand bestand aus Salmiakkrystallen, die von einem braunen Körper verunreinigt waren. Der Salmiak wurde davon gereinigt durch Sublimation bei sehr niedriger Temperatur, wobei der braune Körper sich nicht verflüchtigte.

Der sublimirte Salmiak im Wasserbade scharf getrocknet wog = 0,024 Grm.

0,299 Grm. Torf gaben also 0,024 Grm. Salmiak.

Dieses entspricht 0,0063 Grm. Stickstoff.

Folglich enthält dieser Torf 2,1 Proc. Stickstoff.

XIV. *Galvanoplastische Dendriten;* *von Gustav Preufs.*

Ingenieur des Locomotivenbaues in Cöln.

Wenn man einen amalgamirten Zinkcylinder (die meinsten sind 13 Zoll lang und $1\frac{1}{2}$ " Durchmesser) in ein nicht ganz anschliessendes Futteral (Schlauch) von neuem, weißem, mittelfeinem, dichtgewebtem Kattun oder Callico (franz. *percale*) steckt, und diesen Schlauch über dem Cylinderkopfe mittelst einer Schnirre anspannt und zubindet, so bildet sich am Cylinder entlang eine gewisse Anzahl straffgezogener Längefalten. Hängt man nun diesen so bekleideten Zinkcylinder in ein Kupfergefäß, welches mit schwefelsaurer, bei der Luft-Temperatur gesättigter und mittelst Schwefelsäure etwas angesäuert Kupferauflösung gefüllt ist, und schließt die

galvanische Kette, so wird man nach etwa einer Stunde den Grund der gedachten Falten des Kattuns mit einem kupfrigen Anfluge bekleidet finden, und zwar am stärksten und dichtesten in der Tiefe, wo das Zeug den amalgamirten Zinkcylinder unmittelbar berührt. Zieht man nun den bekleideten Zinkcylinder aus dem Gefäße und läßt ihn ungestört in seinem Futteral in verticaler Richtung suspendirt abtropfen, so bemerkt man bald, wie von der Tiefe der Falten aus, nach den bauschigeren Stellen des Schlauches hin, und zwar in der Richtung der Peripherie des Cylinders, dendritische Figuren in Grau sich auf den Kattun zeichnen, welche wie fein gefiederte, einen Zoll lange Moose oder Lichenen vom Hauptstamme auswachsend, um diesen sich borstweise gruppiren, und durch höchst gefällige und freie Mannichfaltigkeit ihrer Gruppierung, wie durch freie scharfe Zeichnung ihrer Blätter, die steife Monotonie der Künstlerhand gleichsam verspotten, welche bei unseren Kattundrucken bisher unvermeidlich blieb; sie erinnern vielmehr an die feinen Eisblumen unserer Stubenfenster, an Metallmoor, an den Arbor Dianae und manche Krystallisationen oder an seltene kaleidoskopische Figuren.

Wäscht man die Futterale, bald nachdem die Zeichnungen spontan hervorgetreten, in Regenwasser aus, so verschwinden zwar die Figuren; läßt man aber die Cylinder in ihrer Bekleidung 24 oder 48 Stunden lang hängen und wäscht sie dann erst aus, so widerstehen die Blumen selbst dem kalten Seifenwasser und zeigen sich braun, gelb und grau schattirt. Hängt man hingegen die Cylinder, nachdem die Zeichnung hervorgetreten, wieder in die Kupfervitriollösung und schließt auf's Neue die Kette, so werden die Blätter mit kupfrigem, schön metallisch mattem Anfluge bekleidet, der fest am Zeuggrunde haftet, und um so dichter und reicher wird, je länger die Kette geschlossen bleibt, je gesättigter die Lösung ist, und je näher der Cylinder an der Kupferwand hängt.

Ob Industrie und Mode Gelegenheit finden werden, diese Entdeckung mit Gewinn auf einige Zeit auszubeuten, sey es zum Figuriren von Geldbeuteln, Leibbändern, Halsbinden, Westen, Hosenträgern, Handschuhen, Glockenzügen, Sonnenschirmen, Pantoffeln, oder ganzer Stücke Kattuns oder andern Stoffs, in denen man etwa Zink- und Kupferdrähte oder variirt ausgehauene Bleche und Platten unter galvanischem Schlusse vertheilt, muß ich dahin gestellt seyn lassen, und begnüge mich, solches Verfahren nur oberflächlich anzudeuten, da es aufser meiner Tendenz liegt, der Sache weiter zu folgen, um selbst Nutzen daraus zu ziehen; sey dem aber wie ihm wolle, so bleibt sie, wenn auch nur als bloßes Phänomen betrachtet, in wissenschaftlicher Hinsicht nichts desto weniger interessant.

XV. *Ueber das natürliche kohlensaure Wismutoxyd; von A. Breithaupt.*

Schon mehrmals hat man angegeben, daß in der Natur ein kohlensaures Wismutoxyd vorkomme, aber in keiner Mineralogie ist eine Charakteristik zu finden. Zuletzt noch gab Hr. Gregor an, daß zu St. Agnes in Cornwall *kohlensaures Wismut* vorgekommen sey. Seine Untersuchung beweist jedoch, daß er einen gemengten Körper zerlegt hat. Was man früherhin Wismutoker genannt hatte, scheint wenigstens dreierlei zu seyn; denn ein Theil davon gehört Schüler's *Hypochlorit* an, ein anderer Theil dürfte vornehmlich Wismutoxyd ohne Kohlensäure enthalten, und ein dritter Theil, wahrscheinlich in den selteneren Abänderungen, zu dem in Rede stehenden Mineral zu rechnen seyn.

Auf der Eisensteingrube Arme Hülfe zu Ullersreuth

bei Hirschberg im Reufsichen Voigtlande findet sich unter andern in einem hornigen dichten Brauneisenerz: gediegen Wismut, Wismutglanz und Hypochlorid, der erstere in eingesprengten oder kleinen Parthieen, der zweite in eingewachsenen nadelförmigen Krystallen und ebenfalls derb. Diese zwei metallischen, von Kupferkies begleitet werdenden, Mineralien sind zuweilen an ihren Rändern und an der Oberfläche, gewöhnlicher aber durch und durch in eine blafsgraue oder grüne Substanz umgewandelt, die, wie ich gefunden habe, mehr oder weniger rein aus kohlensaurem Wismutoxyd besteht, und die deshalb, da sie doch jedenfalls ein eigenthümliches Naturproduct ist, den Namen:

Bismutit

führen möge. Sie zeigt folgende äufsere Kennzeichen:

Glasglanz in den reinsten Parthieen, selten lebhaft, öfters gering und bis matt.

Die Farbe ist in der aus Wismutglanz entstandenen Abänderung berg- und schmutzig zeisiggrün, selten bis strohgelb, in der aus gediegenem Wismut entstandenen aber gelblichgrau, stroh- und erbsengelb.

Der Strich in den dunkelgrünen Abänderungen grünlichgrau, sonst farblos.

Undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend.

Gestalt: Nadelförmige After-Krystalle, eingesprengt und derb.

Der Bruch ist in den Stellen, welche Glanz besitzen, muschlig, mit dem Verlorengehen des Glanzes wird der Bruch uneben, zum Theil fast erdig.

Die Härte ist 5 bis bis $5\frac{1}{2}$ in den frischen glänzenden, bis $4\frac{1}{4}$ in den glanzlosen Parthieen sinkend.

Sehr spröde.

Specifisches Gewicht:

6,864	vielleicht nicht ganz gesteinsfreie	}	Bruchstücke.
6,909	völlig gesteinsfreie		

Ganz reine Bröckchen zu erhalten ist sehr schwie-

rig; denn wenigstens ein Hauch von Brauneisenerz liegt in allen Klüften auf. Zur Wägung von blofs glänzenden Bröckchen, hatte ich keine genügende Menge; vielleicht geht deren Gewicht bis 7,0. Jedenfalls ist der Bismutit die schwerste von allen natürlichen kohlen-sauren Verbindungen, und merkwürdigerweise sogar schwerer und härter als der Wismutglanz, aus dessen Umwandlung er zum Theil entstanden ist.

Grüne, gelbe und graue Abänderungen lösen sich in den Säuren vollständig auf, in der Hydrochlorsäure erfolgt das Aufbrausen selbst ohne Erwärmung. Die Auflösungen reagiren als ein mit Eisenoxyd und in der grünen Abänderung auch mit Kupferoxyd verunreinigtes Wismutoxyd.

Hr. Oberschiedsgardein Plattner hatte die Güte, die grüne Abänderung ausführlicher chemisch zu untersuchen, und darüber das Folgende mitzuthemen:

»Im Glaskölbchen erhitzt, giebt der Bismutit nur äusserst wenig Wasser, decrepitirt und nimmt eine graue Farbe an.«

»Auf Kohle für sich schmilzt er sehr leicht, und reducirt sich unter Aufbrausen zu einem leichtflüssigen Metallkorne, welches bei fortgesetztem Blasen die Kohle mit Wismutoxyd und ein wenig schwefelsaurem Wismutoxyd beschlägt. Bläst man so lange bis das reducirte Metallkorn verflüchtigt ist, so bleibt ein wenig Schlacke zurück, welche im Reductionsfeuer zu einem Kügelchen schmilzt, das nach dem Erkalten eine schwarze Farbe zeigt, eine krystallinische Oberfläche besitzt, dem Magnete folgt, und bei der Behandlung mit Glasflüssen, hauptsächlich auf Eisen und Kupfer, so wie auch noch auf Wismut reagirt.«

»Die mit Hydrochlorsäure erhaltene Auflösung des Bismutits, welche schwach gelblich gefärbt war, gab, mit Chlorbaryum versetzt, eine ziemlich starke Trübung von schwefelsaurer Baryterde.«

»Das Mineral besteht demnach hauptsächlich aus *kohlensaurem Wismutoxyd*, welches nicht frei ist von Eisen (wahrscheinlich als kohlensaures Eisenoxydul) von Kupferoxyd (vielleicht an Kohlensäure und Hydratwasser gebunden) und Schwefelsäure (jedenfalls einem Theile des Wismutoxyds angehörig).«

Ich erlaube mir die Bemerkung, dafs das Eisen wahrscheinlich als Eisenoxydhydrat nur beigemischt sey, woraus sich auch vielleicht der sehr geringe Wassergehalt mit erklären liesse.

Auch im Erzgebirge ist der Bismutit vorgekommen, 1) zu Schneeberg, durch Umwandlung aus federartig gestreiften Blechen des gediegenen Wismuts entstanden; ich kann jedoch die Gruben nicht namhaft machen, und aus Wismutglanz (ganz wie zu Ullersreuth) auf Neue Hoffnung-Stolln zu Aue; 2) im Johannegeorgenstädter Revier auf Bergmannischer Preussen Hoffnung-Stolln.

Freiberg, am 1. September 1841.

XVI. *Krystallform des Greenockits;* *von A. Breithaupt.*

Im Bande LI S. 507 habe ich den *Greenockit* beschrieben. Hier folgt in Fig. 9 Taf. III die Abbildung eines Krystalls, dem die meisten Individuen gleich oder nahe kommen, und welche ein deutliches Bild des *Hemimorphismus* giebt. Es ist *oben* $t = 0P$ klein

$$o = \frac{1}{2}P$$

$$p = P$$

$$u = 2P$$

$$M = \infty P$$

hingegen kommt *unten* t groß und nur noch o vor.

XVII. *Plakodin, ein neuer Kies;*
von A. Breithaupt.

Der Güte des Hrn. Horstmann verdanke ich eine kleine Parthie deutlicher Kryställchen dieses neuen Minerals, welches auf der Grube Jungfer, bei Müssen, zwischen Eisenspath und Graunickelkies (Nickelglanz) vorgekommen seyn soll. Ein Blaufarbenwerks-Beamter hat bei Anlieferung von Kobalterzen die Kryställchen bemerkt und für die Wissenschaft gerettet. Ich besitze keinen aufgewachsenen Krystall, und muß mich daher ganz auf die mir gemachten Angaben verlassen.

Die Krystalle erscheinen sehr ausgezeichnet tafelförmig, darauf hat die Benennung: *πλακωδης*, tafelförmig, breit, Bezug. In der lateinischen Nomenclatur werde ich das Mineral als *Placodinus niccoleus* aufführen.

Die Charaktere sind folgende:

Metallglänzend.

Farbe bronzgelb, wenig lichter als bei Magnetkies. Strich schwarz.

Primärform: hemidomatisches Prisma erster Art $+P\infty$
 $=\rho=64^{\circ} 56'$; $-P\infty=h=59^{\circ} 55'$ gegen die Hauptaxe, $\infty P=M=64^{\circ} 32'$. Man vergleiche die Figuren 10 und 11 Taf. III. Gefunden ward am Reflexions-Goniometer: $b(=\infty P\infty)$ auf $M=122^{\circ} 16'$; also M auf M über $b=64^{\circ} 32'$. b auf $f=133^{\circ} 28'$ (aus M berechnet $=133^{\circ} 27'$) also f auf f über $b=\infty P\frac{2}{3}=86^{\circ} 54'$. b auf $\rho=115^{\circ} 4'$. b auf $h=120^{\circ} 5'$. n ist approximativ $=+2P\infty$. Noch kommt $-2P\infty=73^{\circ} 51'$ gegen die Hauptaxe oder $106^{\circ} 9'$ auf b vor. Die meisten Krystalle haben das Ansehen der Figur 10, und sind tetra-

gonalen Combinationen täuschend ähnlich, z. B. denen des Chalkoliths, und zwar in dem Grade, dafs ich das Mineral vor der Messung für ein tetragonales ansprach. Einige Krystalle sind jedoch in der Richtung der Brachydiagonale etwas erlängt, wie Figur 11 zeigt. Die Flächen sind meist sehr glatt und glänzend, am wenigsten aber die ν . Die Tafeln sind zum Theil zellig durcheinander gewachsen.

Spaltbar, primär-prismatisch (M) und brachydiagonal (b), auch wohl vorn hemidomatisch (ν), fast immer nur in Spuren. Bruch, zwischen muschlig und uneben das Mittel haltend.

Sehr spröde.

Härte $6\frac{1}{4}$ bis $6\frac{1}{2}$ (etwas über Apatit).

Specifisches Gewicht = 7,988 bis 8,062, nach zwei Wägungen.

Nach den zur Zeit nur qualitativen Untersuchungen des Hrn. Oberschiedsgardein Plattner besteht der Plakodin aus Nickel und Arsen, und zwar höchst wahrscheinlich als ein *Subarseniet des Nickels*, mit Spuren von Kobalt und Schwefel. Die quantitative Analyse wird demnächst folgen.

XVIII. *Nachträgliche Bemerkungen über die wahre Zusammensetzung des Humboldtits; von C. Rammelsberg.*

Im XXXXVI. Bande (S. 283) dieser Annalen habe ich einige Versuche beschrieben, wonach der Humboldt (Oxalit, Eisenresin) von Koloseruk bei Bilin in Böhmen nicht, wie Mariano de Rivero früher angegeben hatte, ein wasserfreies Salz ist, sondern der Formel $2\text{Fe}\ddot{\text{C}}+3\text{H}$ gemäß, aus 41,40 Eisenoxydul, 42,69 Oxalsäure und 15,91 Wasser besteht. In der That fand ich bei der Zersetzung des Minerals mittelst Ammoniak 41,13 Eisenoxydul, und durch Fällung der Säure mittelst Chlorcalcium 42,4 Proc. Oxalsäure. Indessen gestattete die große Seltenheit dieser Substanz nicht, mehr als 89,5 Milligrammen davon zu dem beschriebenen Versuche anzuwenden, daher auch weder das Wasser noch der Oxydationsgrad des Eisens unmittelbar bestimmt werden konnten. Gleichwohl trug ich kein Bedenken, diese Verbindung für ein einfaches Oxydulsalz nach der angeführten Formel zu halten, da theils das Ansehen des durch Ammoniak ausgeschiedenen Eisenoxyduls, welches, wie gewöhnlich, eine grüne Farbe besaß, theils die große Ähnlichkeit des Humboldtits mit dem künstlich dargestellten Salze, welches sich bei dieser Zersetzung ganz eben so verhielt, und überhaupt nur einen um $\frac{1}{3}$ größeren Wassergehalt besitzt, dafür zu sprechen schienen.

Vor Kurzem hat Berzelius zu zeigen gesucht ¹⁾, daß der Humboldt kein bloßes Eisenoxydulsalz seyn könne, sondern entweder ein basisches oxalsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}\ddot{\text{C}}^2+2\text{H}$, oder ein Doppelsalz, $\text{Fe}\ddot{\text{C}}+\text{Fe}\ddot{\text{C}}^2+3\text{H}$ sey.

1) Jahresbericht, XX, S. 241.

Er führt zu Gunsten dieser Ansicht an, daß ein Eisenoxydsalz, Jahrtausende hindurch mit der Feuchtigkeit der Erdrinde in Berührung, sich nothwendig, wenigstens theilweise, in Oxydsalz umwandeln müsse, und ferner, daß das Resultat der Analyse von $\text{Fe}\ddot{\text{C}}^2 + 2\text{H}$ leicht durch $2\text{Fe}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ ausgedrückt seyn könnte, in sofern beide Verbindungen sich nur darin unterscheiden, daß die zweite 1 At. Wasser an der Stelle von 1 At. Sauerstoff in der ersten enthält, die ganze Differenz mithin in 2 At. Wasserstoff beruht, deren Gewicht allerdings keinen großen Unterschied hervorbringen kann. In der That enthält:

	$2\text{Fe}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$		$\text{Fe}\ddot{\text{C}}^2 + 2\text{H}$
Eisenoxydul	41,40 = 46,11	Eisenoxyd	46,39
Oxalsäure	42,69		42,94
Wasser	15,91		10,67
	100.		100.

Es bedarf indessen wohl keines weiteren Versuchs, um zu entscheiden, ob der Humboldtit diese Verbindung $\text{Fe}\ddot{\text{C}}^2$ sey. Sein Verhalten zu den Alkalien, wobei ein grünes, an der Luft braun werdendes Hydrat abgeschieden wird, zeigt deutlich, daß er das Eisen, wenn auch nicht ausschließlich als Oxydul, doch zum großen Theil in dieser Form enthalten müsse. Außerdem ist der Humboldtit ohne Zweifel eine sehr neue Bildung in den Braunkohlen der Tertiärformation des nördlichen Böhmens, und endlich wissen wir aus älteren Versuchen von Döbereiner¹⁾, daß oxalsaures Eisenoxyd sich am Lichte vollständig in das Oxydsalz verwandelt, welches schon wegen seiner Unlöslichkeit viel beständiger ist, gleichwie das kohlen-saure Eisenoxydul, welches gewiß älterer Entstehung als der Humboldtit ist, nicht selten ganz frei von Oxyd angetroffen wird.

1) Schweigg. J. Bd. LXII S. 90.

Dagegen könnte es wohl seyn, daß der Humboldtitt neben Eisenoxydul auch Oxyd enthielte, und ihm die Formel $\text{Fe}\ddot{\text{C}} + \text{Fe}\ddot{\text{C}}^2 + 3\text{H}$ zukäme, wie es Berzelius vermuthet. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung, so müßte sie seyn:

Eisenoxydul	14,10	}	Eisenoxyd	47,12
Eisenoxyd	31,42			
Oxalsäure	43,64			
Wasser	10,84			
	100.			

Die Quantitäten von Eisenoxyd und Oxalsäure, welche man hiernach erhalten muß, kommen in der That den wirklich erhaltenen (45,81 Proc. Eisenoxyd, 42,4 Proc. Oxalsäure) ziemlich nahe.

Durch die Gefälligkeit des Hrn. Dr. Reufs in Berlin erhielt ich vor Kurzem eine kleine Quantität Humboldtitt, die zur Prüfung auf einen Gehalt an Eisenoxyd benutzt werden konnte.

Das gepulverte Mineral wurde, beim Ausschluss der Luft, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Von Kaliumeisencyanür wurde diese Auflösung mit *hellblauer* Farbe niedergeschlagen. Ein anderer Theil wurde mit frisch bereitetem klarem Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuß vermischt und hingestellt. Es entstand durchaus *keine Trübung*. Diese Probe halte ich für entscheidend; sie beweist die Abwesenheit von Eisenoxyd im Humboldtitt.

Ferner wurden 1,778 Grm. Humboldtitt in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und unter den gehörigen Vorsichtsmaßregeln mit Silberpulver einige Stunden fast bei 100° digerirt. Das Silber hatte am Gewicht um 0,024 zugenommen, was einen Gehalt von 0,053 oder von 2,98 Proc. Eisenoxyd anzeigen würde, der vielleicht theilweise erst im Verlaufe der Operation sich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wurden nach der Oxydation u. s. w.

durch Ammoniak 0,797 Eisenoxyd, = 44,82 Proc. erhalten.

In einem anderen Versuche lieferten 1,463 Grm. durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit Ammoniak 0,665 Eisenoxyd = 45,45 Proc.

Ich glaube, daß hierdurch die Einwürfe, als sey der Humboldtit nicht $\text{Fe}\ddot{\text{C}}+3\text{H}$, sondern eine oxydhaltige Verbindung, hinreichend widerlegt sind.

XIX *Vulkanische Erscheinungen im südlichen Abessynien.*

Nach Hrn. Rochet, der neuerlich die Küstenländer des rothen Meeres, und namentlich Abessynien bereist hat, befindet sich im südlichen Theil des letzteren, im Reiche *Choa* (*Schoa*), 19 Lieues östlich von dessen Hauptstadt *Ankobar*, aufser mehren erloschenen Vulkanen, ein noch thätiger, Namens *Dofâne*. Es ist indess dieser wohl eher eine Solfatara als ein Vulkan; denn Hr. R. sagt: Es ist ein vereinzelt stehender Berg am Rande einer grossen Ebene, gebildet aus trachytischem Gestein, der zum Theil durch Feuer zersetzt ist. Dieser Vulkan ist nur von einem einzigen Krater durchbohrt, auf dessen Wände sich Schwefelplatten (*plaques de soufre*) absetzen, die alle Nüancen vom hellsten Gelb bis zum Dunkelbraun darbieten. Die Mündung dieses Vulkans stößt beständig Dampf und Rauch aus. — Auch heisse Quellen finden sich dort. Bei *Fine-Fini*, 20 Lieues westlich von *Ankobar*, sind drei, die einen hohen Wasserstrahl austreiben, wie der Geyser in Island, und eine Temperatur von 80° R. besitzen. (*Compt. rend. T. XII p. 926.*)

XX *Beiträge zur Meteorologie;*
von N. Graeger zu Mühlhausen in Thüringen.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden hauptsächlich in der Absicht angestellt, um den Einfluss der Winde auf den Gang der meteorologischen Instrumente kennen zu lernen, und diesen mit dem an anderen Orten ermittelten vergleichen zu können.

Die Beobachtungen umfassen drei Jahre, nämlich 1837, 1838 und 1839; in der ersten Hälfte dieses Zeitraums wurden täglich drei, in der anderen täglich sechs gleichzeitige (um 19^h, 22^h, 1^h, 4^h, 7^h und 10^h) Beobachtungen der Wetterfahne, des Barometers, Thermometers und Psychrometers angestellt. Diese dreistündlichen Aufzeichnungen setzten mich in den Stand, die beobachteten Werthe auf die allgemeinen Mittel zu reduciren; um deren Genauigkeit zu prüfen, habe ich sie außerdem noch, wie meine früheren Temperaturbeobachtungen, nach der Formel für periodische Erscheinungen berechnet. Die Angaben in der Tafel sind die berechneten Werthe mit den Differenzen gegen die der Beobachtung.

Der Dampfgehalt der Atmosphäre ist aus den von Stierlin gegebenen Tafeln, und zwar jede Beobachtung einzeln, berechnet worden.

Der Gang des Barometers an einem Tage ist dem an anderen Orten bereits ermittelten, bis auf geringe Unterschiede, gleich; den der Feuchtigkeit habe ich mit anderen Orten nicht vergleichen können, weil mir Psychrometerbeobachtungen mit so kurzen Zeitintervallen, um ihn hieraus abzuleiten, nicht bekannt geworden sind. Aus den Beobachtungen über den Dampfgehalt der Atmosphäre ergibt sich auf's Entschiedenste, dass die Elasticitäten im Herbst, Winter und Frühling mit der

täglichen Temperatur wachsen, das aber im Sommer das Gegentheil stattfindet. Von dieser Erscheinung hat Dove bereits vor elf Jahren (dies. Ann. Bd. XVI S. 297) die genügendste Erklärung gegeben. Sie beruht, nach der Angabe dieses Physikers, darauf, das die Verdunstung bei der steigenden Wärme nicht gleichen Schritt halten kann mit der Menge von Wasserdampf, welche vom Courant ascendant nach der Höhe abgeführt wird.

Der Einfluß der Winde auf den Stand der Instrumente ist so entschieden, das man denselben als den eigentlichen Factor der Witterung selbst betrachten muß. Dieser Einfluß ist auch überall so bestimmt nachgewiesen, das eine Arbeit, welche dieses allein zum Zwecke hätte, zu spät kommen würde; es kann sich jetzt nur noch darum handeln, den Einfluß der Localverhältnisse und die Modificationen, welche dieselben bedingen, aufzusuchen. Daraus entspringt aber, um die Beobachtungen über die Richtung des Windes und dessen Einwirkung auf die Instrumente mit den anderer Gegenden vergleichen zu können, die Nothwendigkeit, die Configuration des Landstrichs, wo solche Beobachtungen gemacht sind, einigermaßen genau anzugeben, und hiezu mögen für Mühlhausen folgende Angaben dienen. Diese Stadt liegt 610,0 Par. F. über dem Meere, an der Unstrut, deren bisher südlicher Lauf sich in einen südöstlichen fortsetzt. Die Entfernung des westlichen und nördlichen Bergrückens, als der höchsten, beträgt $1\frac{1}{2}$ Meilen, und ihre Höhe nahe an 1500 Par. Fufs; nach NW. hin senken sich diese Höhen um ungefähr 200',0, was bei sich gleich bleibender Entfernung von der Stadt auch für SW.- und S.-Richtung der Fall ist. In NO., $\frac{3}{4}$ Meilen von hier erhebt sich der Forstberg, seine Längenausdehnung geht von NW. nach SO., er erreicht ebenfalls eine Höhe von 1160',0; nach SO. fällt er schnell in das Thal der Unstrut ab. Diese kurze Oberflächenbeschreibung wird dem obigen Zwecke genügen. Es geht daraus hervor, das

nur gegen O. und SO. Mühlhausen dem Einflusse ganz frei gegeben ist. Trotz dieser Ungleichheiten in der Umgebung kann man dennoch keine bedeutenden Abweichungen von den an anderen Orten gemachten Erfahrungen bezüglich der Richtung des Windes bemerken. Nur bei den Westwinden scheint darin eine Anomalie hervorzutreten, daß sie weniger geweht haben, als die SW.- und NW.-Winde; ob diese Erscheinung jedoch von jenen eben erwähnten Erniedrigungen des Gebirges, oder von mangelhafter Beobachtung der Windfahne abhängt, darüber werden spätere und mehr Beobachtungen entscheiden müssen.

Die Verhältniszahlen, welche unten in der Tabelle gegeben sind, rühren aus einer sechsjährigen Beobachtungsreihe her; ich habe hieraus für die verschiedenen Jahreszeiten folgende Richtungen der Stärke abgeleitet, wobei nach Kaemtz die Verhältnisse auf 1000 Winde berechnet sind, und von N. ab gezählt wurde:

	Richtung.	Stärke.
Frühling	292°,0 = N. 68° W.	192
Sommer	282 ,0 = N. 78° W.	365
Herbst	244 ,0 = S. 64° W.	194
Winter	260 = S. 80° W.	288
Jahr	269 ,5 = W.	260.

Für das Jahr ist also die Richtung sehr nahe eine rein westliche; sie ist am nördlichsten im Frühjahr, am südlichsten im Herbst. Eine Vergleichung der Windrichtungen mit dem Drucke der trocknen Luft in den verschiedenen Jahreszeiten, zeigt, daß letzterer weniger abhängig ist von der Richtung als vielmehr von der Temperatur des Windes.

Die in den nachstehenden Tabellen gegebenen Größen sind zugleich die allgemeinen Mittel für Mühlhausen, wobei für den Barometerstand noch bemerkt wird, daß derselbe für die Breite von 45°,0 und auf 0°,0 Tempe-

ratur, mit Berücksichtigung der Correction für die messingene Skale reducirt ist.

Es dürfte vielleicht hier nicht ganz unpassend seyn, etwas über die Methoden zu sagen, um aus den gegebenen Beobachtungen die richtigen Mittelwerthe herzuleiten. Den Werth einer beobachteten Gröfse kann man proportional betrachten der Anzahl ihres Vorkommens. Bei Anwendung dieses Princips erhält man die aus den Beobachtungen herzuleitenden wahren mittleren Werthe. Oft aber läfst man den Werth einer Gröfse ohne Berücksichtigung, und kommt dadurch zu ganz anderen Resultaten; eine dritte Methode berücksichtigt zwar jenen Werth, hält sich aber außerdem nur an die stattgehabten Veränderungen. Aus einem Beispiele wird man ersehen, dafs die letztere den Vorzug vor den beiden andern verdient. Man bestimmt nämlich irgend eine beobachtete Gröfse nach zuerst angegebener Methode, also mit Berücksichtigung der ihnen beigelegten Werthe, und nimmt für die folgenden nur die Differenzen in Rechnung. Um hiebei nicht ganz willkürlich zu verfahren, begann ich immer mit dem Winde, welcher am häufigsten geweht hat (also fast immer mit dem SW.), es wird hiebei vorausgesetzt, dafs die Werthe dieses Windes durch die Häufigkeit seines Vorkommens am besten gekannt seyen. Man habe beobachtet

im März:		im April:	
NO. 3 Mal	$=+2^{\circ},5$	NO. 2 Mal	$=+4^{\circ},0$
O. 8 Mal	$=+1^{\circ},5$	O. 1 Mal	$=+5^{\circ},0$

so ergeben die drei verschiedenen Brechungsweisen folgende Resultate:

Mittel von März und April nach		
1. Methode:	2. Methode:	3. Methode:
NO. 5 Mal $=+0^{\circ},70$	NO. $=+0^{\circ},75$	NO. 5 Mal $=+0^{\circ},70$
O. 9 Mal $=+0^{\circ},77$	O. $=+1^{\circ},75$	O. 9 Mal $=+0^{\circ},30$

A.

A. Tafel für den Gang des Barometers, Psychrometers und Thermometers an einem Tage nach dreistündigen Beobachtungen.

Anmerkung. Diese Größen sind nach unten stehenden Formeln aus den Beobachtungen berechnet.

Frühling.

0=Mittag.	Barometer. Millimeter.	Beobach- tungsfehler.	Elasticität. Millimet.	Beobach- tungsfehler.	Centesimal- grade.
1 ^b	742,250	-0,030	5,790	+0,071	9°,38
4	41,932	-0,077	5,856	+0,004	9,08
7	42,258	+0,040	5,786	+0,086	6,84
10	42,548	-0,058	5,564	-0,018	5,26
13	42,300	-0,028	5,408	-0,092	4,04
16	42,148	+0,018	5,443	+0,005	3,26
19	42,404	-0,170	5,568	+0,151	3,72
22	42,692	+0,002	5,670	-0,118	7,74
	742,316		5,636		6°,29

Sommer.

1 ^b	743,120	-0,021	9,928	-0,024	21°,24
4	42,774	-0,025	9,981	-0,009	21,10
7	42,984	+0,040	10,115	+0,030	18,07
10	43,340	-0,048	10,318	-0,093	15,06
13	43,280	+0,011	10,482	+0,122	13,20
16	43,170	+0,023	10,330	-0,090	12,54
19	43,410	-0,041	10,175	+0,189	15,12
22	43,520	+0,046	9,952	-0,004	19,08
	743,198		10,160		16°,93

Herbst.

1 ^b	741,516	+0,041	7,775	+0,114	12°,18
5	41,250	-0,023	7,795	+0,171	11,18
7	41,570	+0,008	7,341	-0,048	9,18
10	41,820	-0,010	6,994	-0,095	8,04
13	41,476	+0,022	6,886	+0,002	7,46
16	41,216	-0,028	6,778	+0,094	6,96
19	41,560	+0,034	6,786	+0,166	7,44
22	41,840	-0,042	7,412	-0,148	10,44
	741,531		7,220		9,11

W i n t e r.

0=Mittag.	Barometer. Millimeter.	Beobach- tungsfehler.	Elasticität. Millimet.	Beobach- tungsfehler.	Centesimal- grade.
1 ^h	744,622	+0,073	4,022	+0,090	+2°,60
4	44,312	-0,020	3,880	+0,077	1,72
7	44,424	-0,018	3,668	-0,034	0,86
10	44,640	+0,026	3,654	-0,012	-0,16
13	44,433	+0,001	3,665	+0,035	-0,56
16	44,166	-0,046	3,551	-0,021	-0,70
19	44,430	+0,083	3,562	-0,020	-0,72
22	44,772	-0,090	3,832	+0,067	+1,10
	744,476		3,730		+0°,52

F r ü h l i n g.

$$B_m = 742,316 + 0,1308 \sin(m 45^\circ + 191^\circ) \\ + 0,2952 \sin(m 90^\circ + 190^\circ 44').$$

$$El_m = 5,734 + 0,2134 \sin(m 45^\circ + 59^\circ) \\ + 0,0468 \sin(m 90^\circ + 292^\circ 37').$$

S o m m e r.

$$B_m = 743,198 + 0,2231 \sin(m 45^\circ + 200^\circ) \\ + 0,2280 \sin(m 90^\circ + 178^\circ 44').$$

$$El_m = 10,160 + 0,2786 \sin(m 45^\circ + 58^\circ 32') \\ + 0,0602 \sin(m 90^\circ + 81^\circ).$$

H e r b s t.

$$B_m = 741,531 + 0,024 \sin(m 45^\circ + 79^\circ) \\ + 0,301 \sin(m 90^\circ + 186^\circ 44').$$

$$El_m = 7,220 + 0,5002 \sin(m 45^\circ + 58^\circ 32') \\ + 0,1562 \sin(90^\circ + 57^\circ).$$

W i n t e r.

$$B_m = 744,476 + 0,0942 \sin(m 45^\circ + 92^\circ) \\ + 0,2270 \sin(m 90^\circ + 167^\circ 27').$$

$$El_m = 3,730 + 0,1866 \sin(m 45^\circ + 73^\circ 24') \\ + 0,1154 \sin(m 90^\circ + 97^\circ).$$

Die Formeln zur Berechnung der Temperatur s. Bd. XXXVI d. Ann.

Um für den Frühling die wahre mittlere Elasticität zu erhalten, müs-
sen 0,314 addirt werden.

Tafel für die Veränderungen der Instrumente nach den Winden.

Fr ü h l i n g.

Winde.	Verhältniss.	Barometer.	Differenz.	Elasticität.	Differenz.	Temperatur.
N.	82	744,302	-0,248	5,538	-0,092	4,46-0,44
NO.	93	45,276	+0,344	5,524	+0,090	5,12+0,72
O.	145	44,708	-0,454	5,730	-0,052	6,36-0,10
SO.	60	41,994	-0,244	6,047	+0,015	7,26+0,02
S.	32	40,572	-0,506	6,552	+0,022	7,69-0,09
SW.	195	39,128	+0,150	6,136	+0,008	7,46+0,08
W.	100	39,804	+0,280	5,580	-0,050	6,51-0,55
NW.	293	41,994	-0,134	5,226	+0,092	5,32+0,68
		742,222		5,734		6,29

S o m m e r.

N.	76	745,483	-0,223	10,068	-0,145	16,68-0,63
NO.	74	45,918	-0,005	10,032	+0,200	17,66+0,24
O.	82	44,344	-0,318	10,310	+0,112	18,07+0,04
SO.	57	42,263	-0,338	10,750	-0,125	18,68-0,30
S.	42	40,080	-0,292	11,049	+0,292	18,64+0,26
SW.	221	40,314	+0,168	10,372	-0,098	16,74+0,14
W.	190	42,342	-0,494	9,355	-0,147	14,42-0,82
NW.	258	44,290	+0,508	9,485	+0,225	14,65+0,67
		743,198		10,160		16,93

H e r b s t.

N.	62	744,120	+0,530	6,337	-0,080	8,14-0,12
NO.	75	44,886	-0,766	5,744	+0,194	7,06+0,50
O.	167	43,770	+0,650	6,503	-0,097	7,95-0,27
SO.	78	41,632	-0,096	7,596	+0,166	10,00+0,38
S.	51	39,230	-0,528	8,220	-0,038	11,10+0,06
SW.	283	38,080	+0,948	8,180	-0,124	10,82-0,44
W.	142	39,003	-0,645	7,936	+0,200	10,28+0,28
NW.	142	41,720	+0,047	7,596	+0,138	10,00+0,12
		741,531		7,220		9,365

W i n t e r.

N.	48	746,966	+0,320	3,055	+0,009	-2,38-0,02
NO.	88	48,334	-0,700	2,744	-0,090	-2,74-0,04
O.	112	46,418	+0,856	3,140	+0,260	-1,72+0,36
SO.	72	43,324	-0,706	3,234	+0,008	+0,73-0,25
S.	40	42,208	+0,330	3,752	+0,238	+3,32+0,26
SW.	274	42,066	+0,048	4,523	-0,227	+1,40+0,58
W.	192	42,312	-0,204	4,972	+0,332	+2,45-0,01
NW.	174	43,980	+0,050	4,032	+0,060	-0,22+0,78
		744,476		3,730		+0,545

Die Bedeutung der Spalten erklären die Uebersichten für den Frühling.

Formeln nach denen vorstehende Werthe berechnet

Frühling.

$$\begin{aligned}
 b_m &= 742,222 + 3,1046 \sin(m 45^\circ + 37^\circ) \\
 &\quad + 0,166 \sin(m 90^\circ + 133^\circ) \\
 E_m &= 5,734 + 0,5125 \sin(m 45^\circ + 278^\circ) \\
 &\quad + 0,3109 \sin(m 90^\circ + 71^\circ) \\
 t_m &= 6,29 + 1,6234 \sin(m 45^\circ + 265^\circ) \\
 &\quad + 0,2272 \sin(m 90^\circ + 289^\circ)
 \end{aligned}$$

Wahrscheinliche Fehler.

$$bf_m = 0,2322 ; Ef_m = 0,04235 ; tf_m = 2414.$$

Sommer.

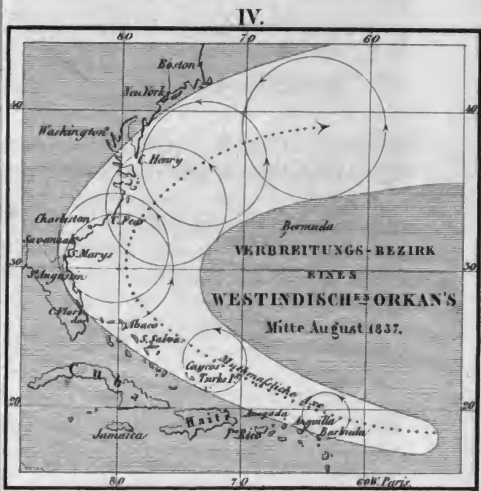
$$\begin{aligned}
 b_m &= 743,198 + 2,986 \sin(m 45^\circ + 65^\circ) \\
 &\quad + 0,4240 \sin(m 90^\circ + 259^\circ) \\
 E_m &= 10,160 + 0,6550 \sin(m 45^\circ + 300^\circ) \\
 &\quad + 0,4789 \sin(m 90^\circ + 85^\circ) \\
 t_m &= 16,9325 + 2,094 \sin(m 45^\circ + 330^\circ) \\
 &\quad + 0,7345 \sin(m 90^\circ + 68^\circ 51') \\
 bf_m &= 0,2002 ; Ef_m = 0,1215 ; tf_m = 0,3290.
 \end{aligned}$$

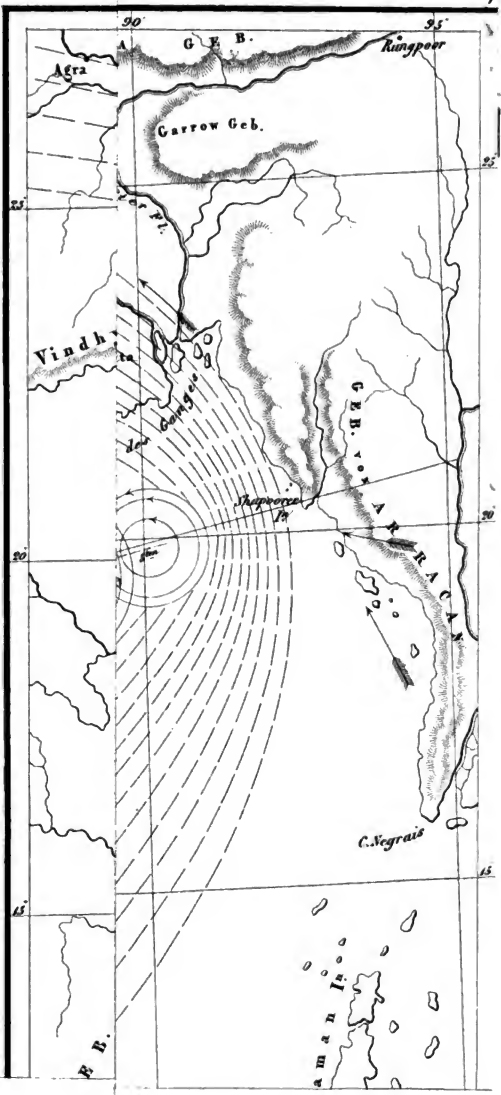
Herbst.

$$\begin{aligned}
 b_m &= 741,531 + 3,414 \sin(m 45^\circ + 45^\circ 44') \\
 &\quad + 0,2118 \sin(m 90^\circ + 138^\circ) \\
 E_m &= 7,220 + 1,2204 \sin(m 45^\circ + 230^\circ 31') \\
 &\quad + 0,2651 \sin(m 90^\circ + 167^\circ) \\
 t_m &= 9,365 + 1,8850 \sin(m 45^\circ + 231^\circ 45') \\
 &\quad + 0,4888 \sin(m 90^\circ + 149^\circ) \\
 bf_m &= 0,4052 ; Ef_m = 0,09445 ; tf_m = 0,2042.
 \end{aligned}$$

Winter.

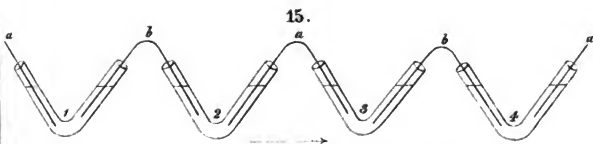
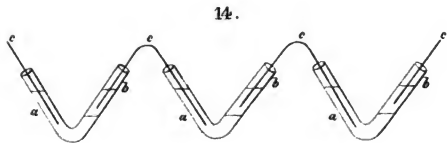
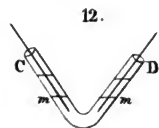
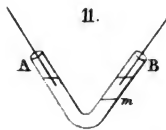
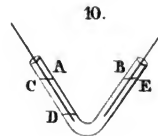
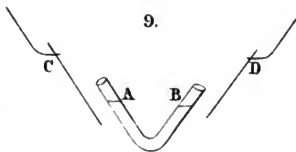
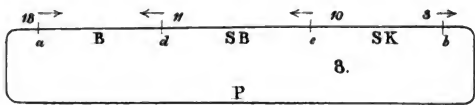
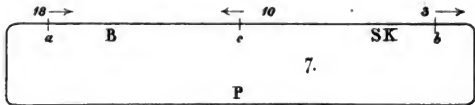
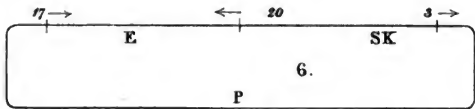
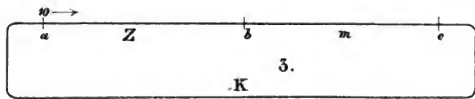
$$\begin{aligned}
 b_m &= 744,476 + 3,1440 \sin(m 45^\circ + 49^\circ) \\
 &\quad + 0,7516 \sin(m 90^\circ + 8^\circ 42') \\
 E_m &= 3,730 + 0,975 \sin(m 45^\circ + 200^\circ 31') \\
 &\quad + 0,340 \sin(m 90^\circ + 286^\circ) \\
 t_m &= +0,545 + 3,599 \sin(m 45^\circ + 232^\circ 34') \\
 &\quad + 0,296 \sin(m 90^\circ + 15^\circ 26') \\
 bf_m &= 0,3355 ; Ef_m = 0,1301 ; tf_m = 0,2565.
 \end{aligned}$$

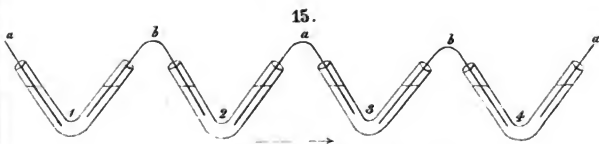
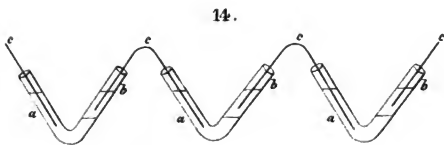
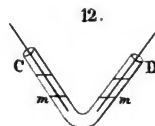
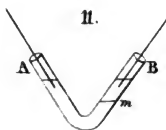
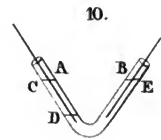
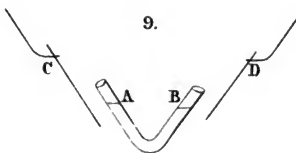
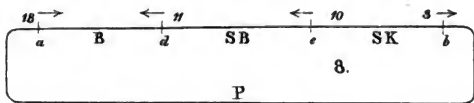
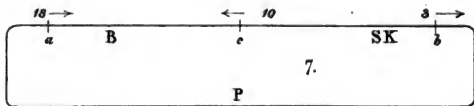
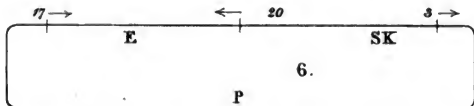
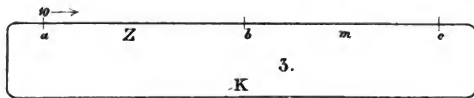
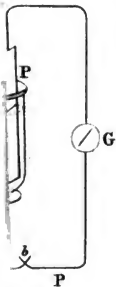


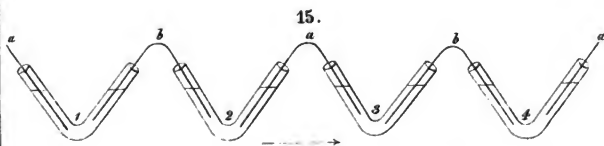
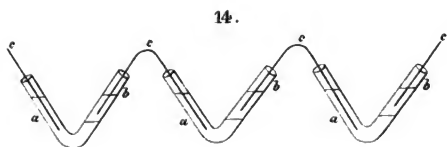
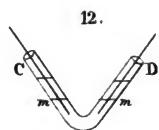
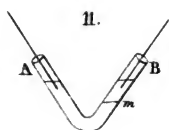
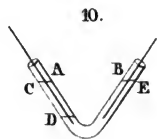
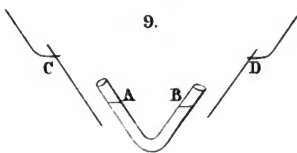
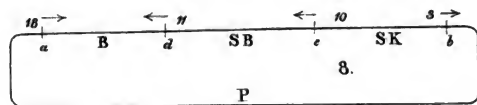
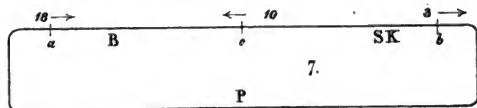
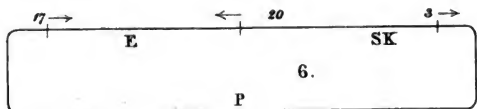
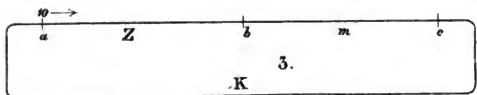


1

1



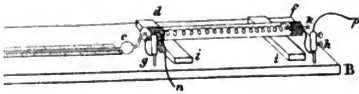




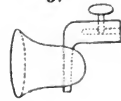
NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

TILDEN, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
L

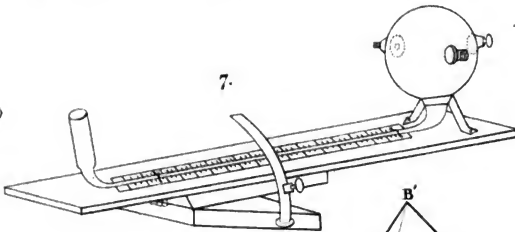
10.



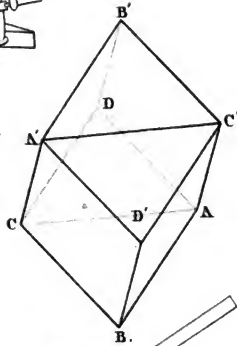
9.



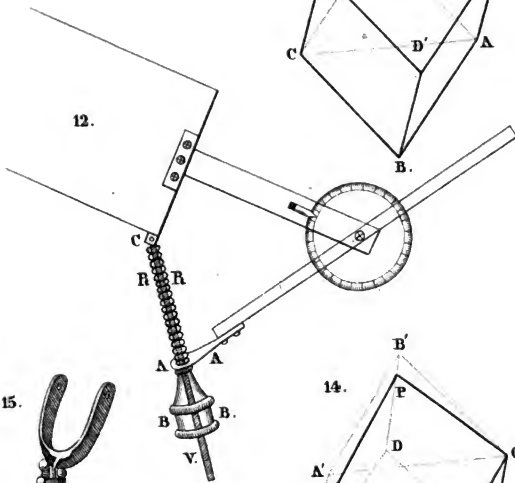
7.



13.



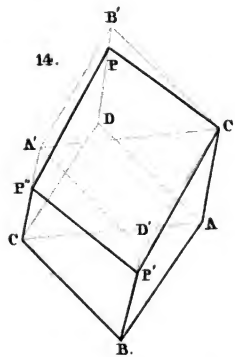
12.



15.



14.



**THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY**

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATION

R

L



