

sponding with the wellknown fact that sounds are heard a long way over water. If however, we consider the water to be a perfect reflector, the effective strength of the source would be doubled, while if we consider the grass to be non-reflecting, or acoustically a „black body“ we should expect the sound to be audible just twice as far over water but not three times. It accordingly would seem that the grass not only does not reflect the sound, but actually destroys some of it, probably by friction of the tangential component of the motion, by absorption, or in some hitherto not considered manner. This point I am now investigating. I mention this point in order to show that experiments made over grass to determine minimum audibility will require some correction.

Reducing the values for water to absolute measure, considering the water as a perfect reflector, I find for frequency 256 the compression

$$s = 8.88 \times 10^{-9}.$$

This agrees rather unexpectedly well with the value  $6 \times 10^{-9}$  obtained by Lord Rayleigh over grass whereas if my results for grass are used my value will be over three times larger. It is of course possible that the air over the water was so much more homogeneous than over the land that my results are illusory, still I feel that the result deserves attention.

I shall now make use of these results in order to obtain some information regarding fog-signals. I have not yet had the opportunity of testing the input of any actual signals, but I feel sure that there are no signals in the United States consuming the 130 and 600 horse-power attributed by Lord Rayleigh to the St. Catherines and Scottish signals. In the Report on Log-signal Experiments in the Report of the U. S. Light-house Board, 1894, by Major William R. Livermore, there is contained information as to the coal-consumption of a large number of signals. When reduced to continuous blowing, it is found that the average consumption for eighteen ten-inch whistles is 0,298 tons per hour.

It is impossible to tell how much coal the boiler uses per horse-power-hour, but if we assume about twenty pounds the boiler would be of about thirty-three horse-power. In

fact the keeper of the Duck Island Light has informed me that the boiler was called a thirtyhorse-power boiler. This whistle, which is one of those for which the above figures are given, I have often heard plainly at a distance of nine miles. The audible distance given by Major Livermore for such a whistle is twenty miles in favorable weather. I am informed that the Duck Island whistle has been heard at a distance of twenty-four miles, but this is probably extraordinary. Taking then twenty miles as the distance of extreme audibility, and using my value for  $s$  by 2. and 3. we find the sound emitted to be

$$W = \rho \frac{\omega^3 \omega}{2} r^2 s^2 = 1,25 \times 10^8 \frac{\text{erg.}}{\text{sec.}}$$

giving an efficiency of 0,00056. Thus the efficiency would be of the order, but less, than that of an organ pipe, as was to be expected. This is less than the efficiency attributed by Lord Rayleigh to a siren, by making two assumptions.

Finally consider the phone described above. I find that with a current of 14 amperes, and a voltage of 0,12 volts at the terminals of the coil  $M$ , there is an output of  $1,396 \times 10^4$  erg/sec giving an efficiency of 0,083. If we consider the whole voltage of the storage cell which is more than enough to drive the phone and auxiliary fork, we still have the efficiency 0,005. I therefore feel justified in believing that the phone described above is the most efficient sound producer known, and to assert that the best way to produce sound is not by blowing air or steam through orifices, where most of it is blown through without effect, but by actual push and pull of air into a resonator, probably by electrical means. I am now having constructed a large apparatus on this principle, to be driven by a dynamo, with which I hope to obtain still better results. I present the foregoing figures with reserve, hoping to improve upon them hereafter.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

## 111. Über den von Wirkungssphären freien Raum in einer Flüssigkeit und über das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung.

Von **Max Reinganum** in Münster i. W.

Eine von Boltzmann gegebene, im folgenden vorangestellte Beziehung für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf<sup>1)</sup> soll zu einigen Schlüssen benützt werden.

Gegeben seien die Volumeneinheiten einer Flüssigkeit und des mit ihr in Berührung stehenden Dampfes. Für ein beliebiges Molekül des Systems verhält sich die Wahrscheinlichkeit, daß es sich in der Flüssigkeit, zu derjenigen, daß es sich im Dampfe befindet, wie der für dasselbe verfügbare Raum  $1 - B_f$  in der ersten zu dem verfügbaren Raume  $1 - B_\phi$  in der zweiten Phase, multipliziert mit  $e^{\frac{3\chi}{m c^2}}$ . In letzterer Funktion bedeutet  $\chi$  die Arbeit, welche beim Übergang eines Moleküls von der Flüssigkeit in den Dampfraum geleistet werden muß. Sie ist gleich  $2mU$  zu setzen<sup>2)</sup>, wenn  $m$  die Masse eines Moleküls und  $U$  die Verdampfungswärme der Masseneinheit abzüglich der äußeren Arbeit bezeichnet.  $c^2$  ist das Mittel aus den Quadraten der molekularen Geschwindigkeiten.

Wir führen ferner die Molekülzahlen  $N$  und  $\nu$  in der Flüssigkeit und im Dampfe ein. Dieselben verhalten sich wie die bezeichneten Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens eines Moleküls in einer der Phasen. Daher lautet der schon ausgesprochene Satz:

$$(1) \quad \frac{N}{\nu} = \frac{1 - B_f}{1 - B_\phi} e^{\frac{3\chi}{m c^2}}.$$

Die Molekülzahlen in der Volumeneinheit verhalten sich wie

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 167. Leipzig 1898.

2) l. c. p. 168.

die Dichten  $\varrho_f$  und  $\varrho_\theta$  der Flüssigkeit und des Dampfes. Berücksichtigen wir ferner die bekannte Beziehung

$$(2) \quad \frac{c^3}{3} = \frac{RT}{M},$$

in welcher  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $M$  das Molekulargewicht bedeutet, so ergibt sich mit Rücksicht auf den Wert für  $\chi$ :

$$(3) \quad \frac{\varrho_f}{\varrho_\theta} = \frac{1 - B_f}{1 - B_\theta} e^{\frac{2MU}{RT}}.$$

Setzt man in (3) für  $U$  den Wert  $a(\varrho_f - \varrho_\theta)$  und für  $B$  die theoretische Volumenfunktion ein, so gelangt man zu der l. c., p. 169 mitgeteilten Gleichung. Obwohl dieselbe zu interessanten Beziehungen zu der zugrunde gelegten Zustandsgleichung führt, kann dieselbe praktisch nicht verwendet werden, da erstens die Annahme über die Form der inneren Verdampfungswärme zu begrenzt ist<sup>1)</sup>, und zweitens  $B$  als Funktion des Volumens nur bis zu Gliedern solcher Ordnung bisher bekannt ist, daß die Eigenschaften von Flüssigkeiten mit Hilfe derselben noch nicht dargestellt werden können. Es scheint mir daher nützlich zu sein, auf die allgemeinere Gleichung (3) zurückzugehen und aus dieser die Größe  $1 - B_f$ , die der theoretischen Berechnung so große Schwierigkeiten entgegengesetzt, empirisch zu bestimmen.

Die Bedeutung von  $1 - B_f$  ist folgende. Denken wir uns um den Mittelpunkt eines jeden Moleküls eine Kugel beschrieben, deren Radius gleich dem Molekulardurchmesser  $\sigma$  ist, so ist ein Teil des Raumes von diesen Kugeln erfüllt, der in der Volumeneinheit frei bleibende Raum, der also einem punktförmigen Moleküle zur Verfügung stehen würde, ist gleich der Größe  $1 - B_f$ . Dabei ist schon in Rücksicht gezogen, daß die gedachten Kugeln sich zum Teil ein oder mehrfach überdecken.  $B$  ist von der in die Zustandsgleichung eintretenden Größe  $b$  zu unterscheiden. Während der Grenzwert von  $B$  für große Volumina gleich dem achtfachen Volumen der

1) Vgl. M. Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung p. 30—37, 79—85 etc.; Inaug.-Diss. Göttingen 1899.

Moleküle ist, beträgt der Grenzwert von  $b$  nur das Vierfache des von den Molekülen eingenommenen Raumes.

Wir formen Gleichung (3) um, indem wir uns auf Temperaturen beschränken, bei welchen die Dichte des Dampfes so gering ist, daß wir  $B_\phi$  neben der Volumeneinheit vernachlässigen können, und erhalten als Gleichung für die innere Verdampfungswärme:

$$(4) \quad UM = \frac{RT}{2} \left[ \ln \frac{\rho_f}{\rho_\phi} - \ln(1 - B_\rho) \right].$$

Nach Griffiths und Marshall<sup>1)</sup> beträgt die molekulare Verdampfungswärme des Benzols bei 20° C. 8103 cal. und bei 50° C. 7743 cal.  $UM$  ist durch Subtraktion von  $RT$  zu erhalten, wenn  $R$  gleich 1,991 gesetzt wird. Ferner folgt nach einer Formel von Luginin<sup>2)</sup> für den Ausdehnungskoeffizienten des Benzols  $\rho_{f20^\circ} = 0,8800$  und  $\rho_{f50^\circ} = 0,8473$ . Der Dampfdruck  $p$  beträgt bei 20° 75,0 mm und bei 50° 272,0 mm Quecksilber. Die Dichte des Dampfes berechnet sich aus der Formel:

$$\rho_g = \frac{p \cdot M}{62400 \cdot T}.$$

Einsetzen der Werte in (4) ergibt:

$$1 - B_{f20^\circ} = 1,766 \cdot 10^{-8} \text{ ccm},$$

$$1 - B_{f50^\circ} = 2,070 \cdot 10^{-7} \text{ ccm}.$$

Für den Siedepunkt ergibt sich mit dem Werte 7367 für die molekulare Verdampfungswärme und mit der Dichte 0,8127:

$$1 - B_{f80,2^\circ} = 1,807 \cdot 10^{-6} \text{ ccm}.$$

Die Genauigkeit dieser Werte hängt natürlich davon ab, wie weit die Bedingungen der Theorie an der zugrunde gelegten Flüssigkeit, und bei Flüssigkeiten überhaupt, erfüllt sind. Da Benzol sich in bezug auf das Gesetz der übereinstimmenden Zustände normal verhält, so ist zu erwarten, daß die berechneten Werte wenigstens die Größenordnung richtig wiedergeben. Heben sich die Kräfte im Innern nicht ganz auf, eine

1) C. H. Griffiths u. J. T. Marshall, Phil. Mag. 41. p. 1. 1896.

2) Luginin, Ann. d. Chim. (4) 11. p. 453. 1867.

früher von mir eingeführte Annahme, so würden die numerischen Werte von denen verschieden sein, welche die Theorie rein elastischer Kugeln ergeben würde, jedoch ihre physikalische Bedeutung behalten.

Der von Wirkungssphären nicht überdeckte Raum ist also bei Flüssigkeiten unterhalb ihres Siedepunktes ein äußerst geringer Bruchteil des Gesamtraumes.

Er ist ferner eine starke Funktion der Temperatur bez. des Volumens. Während er bei 20° ungefähr gleich einem Kubus von  $\frac{1}{10}$  mm Kantenlänge ist, beträgt er bei 50° schon mehr als das Zehnfache, bei 80° das Hundertfache dieses Wertes.

Auf sehr kleine Werte für den freien Raum deuten auch die äußerst kleinen mittleren Weglängen hin, die Hr. Riecke<sup>1)</sup> aus der Diffusion wässriger Lösungen berechnet hat.

Es wäre von Interesse, die Weglängen  $l$  in Benzol oder anderen normalen Flüssigkeiten aus der Rieckeschen Gleichung zu bestimmen, durch Messung der Diffusion solcher Stoffe, welche sich in bezug auf das Molekulargewicht und die Konstitution möglichst ähnlich wie das Lösungsmittel verhalten. Man kann dann annehmen, gleichzeitig die Weglängen des letzteren angenähert zu erhalten. Aus der Beziehung von Clausius<sup>2)</sup>

$$l = \frac{2,8285 \cdot (1 - B_f)}{\Omega}$$

läßt sich dann die Oberfläche  $\Omega$  der Raumsumme  $1 - B_f$  bestimmen, und es würden die Daten vorliegen, um auch in bezug auf die in die Zustandsgleichung eintretende Größe  $b$  noch weiter vorzudringen.

Gleichung (1) gestattet ferner eine Anwendung auf die Theorie der Lösungen. Es sei die verdünnte Lösung eines nicht flüchtigen Stoffes gegeben. Das Lösungsmittel sei im Überschuß vorhanden, so daß bei Konzentrationsänderungen die Zahl der um ein gelöstes Molekül gelagerten und etwa in ihrer Konstitution beeinflussten Moleküle konstant bleibe und klein

1) E. Riecke, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 564. 1890.

2) R. Clausius, *Mechan. Wärmetheorie* III. 2. Aufl. p. 54 u. 65. Braunschweig 1889—1891.

sei gegen den unverändert bleibenden Teil des Lösungsmittels. Damit ist gegeben, daß der von den inneren Kräften herrührende Potentialunterschied  $\chi$  ungeändert bleibt, die innere Verdampfungswärme also die des reinen Lösungsmittels ist. In Gleichung (1) tritt dann zu  $\chi$  die bei dem Verdampfen eines Moleküls zur Zurückdrängung des gelösten Stoffes zu leistende Arbeit; dieselbe ist aus rein kinetischen Gründen aus den Gasgesetzen zu berechnen.<sup>1)</sup> Da  $m/\rho_f$  der von dem Moleküle in der Flüssigkeit eingenommene Raum ist, so ist bei der Verdampfung die Arbeit  $P \cdot m/\rho_f$  zu leisten, wenn  $P$  den Druck des gelösten Körpers bezeichnet.

Wir wenden Gleichung (1) auf die Volumeneinheit des ungeändert bleibenden Teiles der Flüssigkeit an. Es bleiben dann  $N$  und  $1 - B_f$  unverändert. Wir erhalten daher, wenn wir die Größen, welche sich bei einer Lösung verändern können, mit gestrichelten Buchstaben bezeichnen:

$$(5) \quad \frac{N}{N'} = \frac{1 - B_f}{1 - B'_f} e^{\frac{3}{m \cdot c^2} \left( \chi + \frac{mP}{e_f} \right)}.$$

Division durch (1) ergibt unter Vernachlässigung der Größen  $B$  für den Dampf:

$$(6) \quad \frac{v}{v'} = e^{\frac{mP}{e_f}}.$$

Bezeichnet  $M_g$  das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und  $\rho_g$  die in der Volumeneinheit enthaltene Menge desselben, so ist der Druck des gelösten Stoffes:

$$P = \frac{RT \rho_g}{M_g}.$$

$\rho_f/M$  ist gleich der Zahl  $N$  der Gramm-Moleküle des Lösungsmittels pro Volumeneinheit,  $\rho_g/M_g$  bedeutet die auf dasselbe Volumen fallende Zahl  $n$  gelöster Moleküle.  $v$  und  $v'$  sind proportional den Dampfdrucken  $p$  und  $p'$  der reinen Flüssigkeit und der Lösung.

1) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., p. 241—242. Stuttgart 1900. Speziellere Beweise haben L. Boltzmann, H. A. Lorentz und E. Riecke gegeben.

Durch Beachtung dieser Beziehungen erhalten wir daher aus (6):

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

*d. h. das Gesetz von Raoult ist erfüllt.*

Dasselbe folgt also aus dem zugrunde gelegten allgemeinen Satz. Da dieser trotz seiner mehrfachen Beziehungen zur Thermodynamik kinetischer Natur ist, so kann daher das Gesetz von Raoult ebenfalls als aus der kinetischen Theorie abgeleitet betrachtet werden.

(Eingegangen 2. Oktober 1903.)

## 112. Über mögliche Größe der optischen Resonatoren.

Von J. Kossonogoff in Kiew.

In einigen Mitteilungen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die selektive optische Reflexion von der Mikrostruktur der reflektierenden Oberfläche *quantitativ* abhängt. Aus meinen Untersuchungen ergab sich: 1. daß die Körner der Oberfläche eines farbigen Körpers die Rolle der Resonatoren für Lichtwellen spielen<sup>2)</sup>, 2. daß diese Körner in untersuchten Fällen (Schuppen der Schmetterlingsflügel, farbige Metallschichten, Films von den Anilinfarben) eine annähernd kugelförmige Gestalt haben, und 3. daß die von einer solchen Fläche reflektierenden Wellenlängen den Durchmessern der Körnchen fast gleich oder zweimal so groß sind.

Es hat sich auch erwiesen, daß 1. auf ein und dieselbe Lichtwelle die Körner von *demselben* Stoffe resonieren können, die die eine oder die andere oben genannte Bedingung befriedigen, und daß 2. umgekehrt ein Körnchen nicht nur auf eine *einzig*e Lichtwelle, sondern auf eine *Reihe* von Wellen resonieren kann, deren Längen im Verhältnisse 1:2:3... zueinander stehen. (Mindestens ist das für zwei Wellen bewiesen.) Auf solche Weise ist das Vorhandensein und die Möglichkeit der multiplen (*sui generis*) optischen Resonanz bewiesen.<sup>3)</sup> Um eine Vorstellung über diesen Gegenstand zu geben, wollen wir ein Beispiel anführen:

1) I. Kossonogoff, Phys. Zeitschr. **4**. p. 208, 258, 518. 1903.

2) Dieselbe Ansicht ist von Hrn. R. Wood (Phil. Mag. April 1902 p. 396, Oktober 1902 p. 425) etwas früher auf Grund qualitativer Untersuchungen ausgesagt. Vgl. Phys. Zeitschr. **4**. p. 518. 1903.

3) Ähnliches ist von Hrn. H. Rubens u. E. Nichols (Wied. Ann. **60**. p. 456. 1897) für Wellen von  $23,7\mu$  Länge bewiesen. Vgl. auch Du Bois (Wied. Ann. **46**. p. 548. 1892; **48**. p. 546. 1893); Du Bois u. H. Rubens (Wied. Ann. **49**. p. 593. 1893).

Silberschicht	$d = 459 \mu\mu$	$\lambda = 480 \mu\mu$
„	$d = 429 \mu\mu$	$\lambda = 440 \mu\mu$
„	$d = 314 \mu\mu$	$\lambda = 610 \mu\mu$
Neuviktoriagrün <sup>1)</sup>	$d = 363 \mu\mu$	$\lambda = 621 \mu\mu$
„	$d = 363 \mu\mu$	$\lambda < 467 \mu\mu$ . <sup>2)</sup>

Hier bedeutet  $d$  den mittleren Durchmesser der Körnchen und  $\lambda$  die mittlere reflektierte oder absorbierte Wellenlänge.

Jetzt vergleichen wir die von mir erzielten experimentellen Resultate mit den theoretischen Forderungen. Die Theorie gibt<sup>3)</sup> für die Schwingungsdauer einer leitenden Kugel

$$\tau = \frac{2\pi d}{v\sqrt{3}}$$

und für die von der Kugel ausgestrahlte Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi d}{\sqrt{3}},$$

wenn die Kugel in ein Mittel von der Dielektrizitätskonstante  $D = 1$  eingebettet ist. Diese Wellenlänge entspricht dem, sozusagen, optischen „Grundton“ der Kugel. Wenn wir aber die Möglichkeit der multiplen Resonanz in Anspruch nehmen, so können wir erwarten, daß ein Körnchen von einem Durchmesser  $d$  auf eine Reihe von Wellen resonieren kann, welche die Größen

$$\lambda = \frac{2\pi d}{\sqrt{3}}, \quad \lambda' = \frac{\pi d}{\sqrt{3}}, \quad \lambda'' = \frac{\pi d}{2\sqrt{3}} \text{ etc.}$$

haben. Dies gibt für diese Reihe von Wellen annähernd die Größen:

$$\lambda = 3,6 d, \quad \lambda' = 1,8 d, \quad \lambda'' = 0,9 d \text{ etc.}$$

Nun wollen wir sehen, inwieweit solche eine theoretische Forderung mit den experimentellen Angaben zusammenfällt.

1) Anilinfarbe von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

2) Das zweite Absorptionsband in der Schicht von Viktorigrün beginnt bei  $\lambda = 467 \mu\mu$  und reicht über den ultravioletten Teil des Spektrums hinaus; da ich aber kein Meßinstrument für Untersuchungen auf diesem Gebiet hatte, so konnte ich keine genaue Mittelwellenlänge bestimmen.

3) J. J. Thomsen, Recent Researches in Electr. p. 370; H. Poincaré, Oscill. Electr. p. 91. 1894; A. Lampa, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 112. (IIa) p. 51. 1903.

In der nachfolgenden Tabelle sind diese Angaben folgendermaßen zusammengestellt: in der ersten horizontalen Kolumne sind die experimentell gefundenen Durchmesser  $d$  der Körnchen gegeben, in der zweiten die mittleren Wellenlängen  $\lambda$  des von der untersuchten farbigen Schicht reflektierten (oder absorbierten) Strahlenkomplexes, in der dritten die nach dem gefundenen  $d$  berechneten Wellenlängen  $\lambda'$  oder  $\lambda''$  und schließlich in der vierten Kolumne die Größen

$$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100 \text{ oder } \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100.$$

#### A. Schuppen der Schmetterlingsflügel.

$d \mu\mu$	687	672	666	664	610	608	607	605	603	601	570
$\lambda \mu\mu$	660	655	632	650	628	545	632	576	627	545	556
$\lambda'' = 0,9 d$	618	605	599	598	557	547	546	545	543	541	513
$\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$	+6	+8	+5	+8	+11	0	+12	+5	+13	+1	+8
$d \mu\mu$	573	562	548	548	538	535	534	526	515	488	473
$\lambda \mu\mu$	560	556	550	577	537	557	532	526	500	475	465
$\lambda'' = 0,9 d$	516	506	493	493	484	482	481	473	464	435	426
$\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$	+8	+9	+10	+15	+10	+13	+10	+10	+7	+8	+8
$d \mu\mu$	440	426									
$\lambda \mu\mu$	460	435									
$\lambda'' = 0,9 d$	396	383									
$\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$	+14	+12									

#### B. Farbige Metallschichten.

$d \mu\mu$	389	385	335	326	318	314	300	291	250	298	283
$\lambda \mu\mu$	630	630	625	681*	620	610	595	570*	585*	575	530 <sup>1)</sup>
$\lambda' = 1,8 d$	700	693	603	587*	572	565	540	524*	450*	536	509
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100$	-11	-10	+4	+15*	+8	+7	+9	+8*	+23*	+7	+4
$d \mu\mu$	264	244	240	221							
$\lambda \mu\mu$	490	500*	482*	490*							
$\lambda' = 1,8 d$	475	439*	432*	398*							
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100$	-3	+12*	+10*	+19*							

\* Die Körner sind in Kollodium oder Gelatine eingebettet.

1) Diese mittlere Wellenlänge (für eine Platinschicht) konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

## C. Anilinfarbenschichte.

$d \mu \mu$	363	334	326	325	308	307	298	288
$\lambda \mu \mu$	621	571	566?	603	590	585	514	571
$\lambda' = 1,8 d$	653	601	587	585	554	552	522	518
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100$	-5	-5	-2?	+3	+6	-3	-2	+9

Indem wir die angeführte Tabelle betrachten, bemerken wir, daß die experimentellen Angaben den theoretischen Forderungen sehr nahe entsprechen und hierin können wir eine Bestätigung der Theorie sehen. Die Abweichungen

$$\left( \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100 \text{ oder } \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100 \right),$$

welche hier statt haben, stammen von zwei Ursachen her. Die erste von ihnen ist eine subjektive und besteht darin, daß die Grenzen des von einer Schicht reflektierten Strahlenbündels nicht mit voller Sicherheit<sup>1)</sup> gefunden werden konnten; dadurch muß ich einen Fehler von ca. 10 Proz. für die gefundenen Wellenlängen  $\lambda$  (bei Lepidoptera und Metallen) als möglich halten. Bei Anilinfarben war  $\lambda$  nach der Beobachtung der *Absorptionsstreifen* gefunden; hier ist obiger subjektiver Fehler viel kleiner und erreicht etwa 1 Proz.

Die zweite Ursache der Fehler liegt in der Natur der Erscheinung selbst und ist aus folgender Überlegung leicht verständlich. Beobachten wir Absorptionsstreifen in den Lösungen von einer Anilinfarbe, so finden wir folgendes: *je mehr wir die Lösungen verdünnen, desto enger wird das Absorptionsband und umgekehrt.* Daraus schließen wir, daß *je dichter die Resonatoren in einem Lösungsmittel gelagert sind, d. h. je mehr ihre gegenseitige Induktion stattfindet, desto breiter werden die Absorptionsbänder.*<sup>2)</sup> Dies hat eine wichtige Bedeutung bei der Qualifikation der Angaben, die die Anilinfarben betreffen. Für die Untersuchung der Absorptionsbänder der Anilinfarben nahm ich verhältnismäßig dicke (etwa  $5 \mu$ ), auf eine besondere Weise präparierte Spiegelschichten von diesen Stoffen; dadurch

1) Ich hatte kein Meßinstrument dazu und arbeitete bloß mit dem Spektroskop und dem Auge.

2) Dies steht im Einklang mit der theoretischen Forderung (J. J. Thomson, l. c. p. 533).

waren günstige Bedingungen dafür gegeben, daß die gegenseitige Induktion der Körnchen eine bedeutende Rolle spielen könne. Als Folge dieses Umstandes erschien die Verbreiterung des beobachteten Absorptionsbandes gegen jene Dimension, die es im Falle möglichst voller Beseitigung der gegenseitigen Induktion haben mußte, und die wir als „normale“ bezeichnen dürfen. Die Verbreiterung der Absorptionsbänder beim Verdichten der Lösung erfolgt aber *asymmetrisch*; wenn dem jedoch so ist, so kann die mittlere Wellenlänge des verbreiterten Absorptionsbandes mit der des normalen Bandes nicht zusammenfallen.

Die quantitativen Angaben, welche ich aus meinen Untersuchungen erzielt habe, zeigen, daß die Verschiebung der Mitte eines Absorptionsbandes beim Übergang von einer sehr verdünnten Lösung (ca. 0,005 Proz.) zu einer dickeren (ca. 0,1 Proz.) etwa 6—8 Proz. erreicht, d. h. um solch einen Teil seiner Größe ändert sich der Wert der mittleren Wellenlänge  $\lambda$  des von der Schicht absorbierten Strahlenkomplexes. Zum Beispiel habe ich gefunden: I. Lösung 1 g Methylviolett in 1000 ccm Alkohol: Absorption von  $\lambda_1 = 653 \mu\mu$  bis  $\lambda_2 = 467 \mu\mu$ ; mittlere absorbierte Wellenlänge  $\lambda = 571 \mu\mu$ . II. Lösung 1 g Methylviolett in 32000 ccm Alkohol: Absorption von  $\lambda_1' = 597 \mu\mu$  bis  $\lambda_2'' = 589 \mu\mu$ ; mittlere absorbierte Wellenlänge  $\lambda' = 593 \mu\mu$ ;

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} \cdot 100 = + 5,6^1).$$

Dieser Umstand zwingt uns zuzulassen, daß im Falle von Anilinfarben die nach der Untersuchung einer dicken trockenen Schicht gefundene mittlere Wellenlänge des Absorptionsbandes ähnlicherweise bis ca. 8 Proz. von der „normalen“ Absorptionswellenlänge verschieden sein kann.

Für die Metallschichten und Schuppen von Lepidoptera spielt diese Ursache keine wichtige Rolle, da in diesen die Körner ziemlich voneinander entfernt sind, so daß man den Einfluß der gegenseitigen Induktion für ziemlich klein halten kann.

---

1) Eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand ist auf meine Anregung von Hrn. Bjalobjewski unternommen und jetzt ergänzt. Er hat in allen von ihm untersuchten Fällen *denselben* Verlauf der Erscheinung gefunden.

Auf solche Weise spielt bei dem Aufsuchen der wahren Größe  $\lambda$ , welche dem Durchmesser der Körnchen entspricht, für die Metallschichten und Lepidopteraschuppen die erste Fehlerursache und für die Anilinfarben die zweite eine wichtige Rolle. Der Einfluß dieser beiden Ursachen ist aber recht verschieden, wie aus folgendem leicht ersichtlich ist. Die Größe der Wellenlänge  $\lambda$  für Metallschichten und Lepidopteraschuppen war größtenteils nach dem Vergleichen der Farbe<sup>1)</sup> der zu untersuchenden Schicht mit den Farben eines objektiven Spektrums gefunden, das auf eine kalibrierte Skala entworfen war. Das Auge orientiert sich immer leichter im linken (zum Rot näheren) helleren Teile des Spektrums; indem wir die Reflexion von einer Schicht (z. B. von einer Schuppe) beobachten, bemerken wir die reflektierten Strahlen im linken Teile des Spektrums leichter als im rechten (violetten) und dadurch begrenzen wir unwillkürlich den reflektierten Strahlenkomplex mit längeren Wellen, als es in der Tat sein sollte. Auf solche Weise finden wir die mittlere Wellenlänge dieses Komplexes immer etwas größer, als sie wirklich ist.

Bei den Anilinfarben spielt die zweite Ursache die Hauptrolle, und zwar im recht entgegengesetzten Sinne: wegen der Asymmetrie der Verbreiterung des Absorptionsbandes gegen die „normale“ Dimension verschiebt sich die Mitte des Bandes in den dicken Schichten, wie oben gesagt ist, und zwar *immer* (in von mir untersuchten Farben) *zum violetten* Ende des Spektrums (also zu den geringeren Wellenlängen) hin. Dadurch müssen wir für Metalle und Lepidopteraschuppen im allgemeinen *positive* Werte von

$$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100 \text{ oder } \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$$

erhalten, für Anilinfarben dagegen — *negative*, was sich auch als tatsächlich ergibt, wie man aus der oben angeführten Tabelle ersehen kann.

Weiter können wir aus der Tabelle auch den Einfluß des die Körner umfassenden Mediums sehen: bei den Zahlen, welche mit dem Zeichen \* versehen sind, erblickt man die größten Abweichungen der experimentellen Angaben von den theoretischen.

1) Vgl meine erste Mitteilung. Phys. Zeitschr. 4. p. 209. 1903.

Diese großen Abweichungen werden jedoch leicht erklärbar, wenn man in Betracht zieht, daß diese Fälle sich auf die in Kollodium oder Gelatine eingebetteten Resonatoren (gewöhnliche photographische oder Lippmannsche Films) beziehen. Dieses Resultat entspricht sehr gut einer Schlußfolgerung der theoretischen Untersuchung von Hrn. A. Lampa, welche den Fall betrifft, wenn die Resonatoren von einer dünnen Schicht von Dielektrikum ( $D > 1$ ) umkleidet sind: die von einem Resonator in die Luft ausgestrahlte Wellenlänge ist in diesem Falle etwas *größer* „als die Wellenlänge der von der Kugel allein ausgehenden Strahlung“<sup>1)</sup>

Was die Genauigkeit der Messungen der Körnchendurchmesser betrifft, so war diese sehr groß: der Messungsfehler war in jeder Messungsreihe nicht größer als  $6\mu\mu$  für ein Körnchen; doch sind *die Körner selbst etwas ungleich*: bei den Schuppen z. B. erreichen die mittleren Abweichungen der Durchmesser der Körnchen an verschiedenen Stellen ca. 8 bis 9 Proz.

Wenn wir nun alles Obenerwähnte in Betracht ziehen, so werden die Abweichungen zwischen den experimentellen Angaben und denen der Theorie leicht verständlich.

Auf Grund der Angaben der oben angeführten Tabelle können wir, so scheint es mir, sagen:

1. Die selektive optische Reflexion hängt von der Mikrostruktur der das Licht reflektierenden Oberfläche *quantitativ* ab.

2. Die Körner, aus welchen die reflektierende Schicht zusammengestellt ist, können als Resonatoren für optische Schwingungen in demselben Sinne aufgefaßt werden, wie die Leiter als Resonatoren für Hertz'sche Schwingungen. Dabei ist auch multiple optische Resonanz möglich.

3. Das Verhältnis zwischen den linearen Dimensionen der optischen Resonatoren und den von ihnen reflektierten Wellenlängen entspricht der Theorie.

4. Die von uns gefundenen Resonatorengrößen sind nicht die einzigen, sondern nur einige von den möglichen. Es ist unzweifelhaft, daß auch kleinere Resonatoren möglich sind,

1) A. Lampa, l. c. p. 65.

die zu den von uns untersuchten im einfachen Verhältnisse stehen.

5. Die Resonatorenkörner in einer farbigen Schicht sind nicht von genau identischer Größe, diese letztere variiert etwas; die herrschende (mittlere) Größe der Resonatoren bedingt die Farbe der Schicht.

6. Bei dem Vorhandensein in einem Raume ziemlich dicht eingelagerter Resonatoren übt ihre gegenseitige Induktion einen Einfluß auf ihre Schwingungsdauer aus, wie es schon von Hrn. Dr. F. Kirchner für Lippmannsche photographische Films bei deren Aufquellen beobachtet ist.<sup>1)</sup> Bei seiner Untersuchung konnte aber auch das neue Dielektrikumwasser (außer Gelatine) auf die Erscheinung einen Einfluß ausüben.

7. Die Vergrößerung der gegenseitigen Induktion bedingt (in von mir untersuchten Anilinfarbenlösungen — Neuviktoria-grün, Kristallviolett, Cerise, Corallin, Methylviolett, Eosin bläulich, Phloxin, Fuchsin) immer die Verkleinerung der mittleren Wellenlänge vom absorbierten Strahlenkomplexe.

8. Das die optischen Resonatoren umgebende Mittel beeinflußt ihre Schwingungsdauer im Sinne der elektromagnetischen Theorie, wie es für Hertzsche Resonatoren von den Herren E. Aschkinass und Cl. Schaeffer<sup>2)</sup> bewiesen ist.

Kiew, Phys. Laboratorium d. k. Universität.

---

1) F. Kirchner, Sitzungsber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig 30. Juni 1902.

2) E. Aschkinass u. Cl. Schaeffer, Ann. d. Phys. 5. p. 489. 1901.  
(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

### 113. The Influence of Low Temperatures upon Certain Color Indicators.

By **E. L. Nichols** and **Ernest Merritt** in Ithaca N. Y.

In the course of some recent experiments upon the optical behavior of organic bodies at low temperature, certain striking color changes were observed in bodies of the class used in chemistry as indicators when these were subjected to cooling under the influence of liquid air. It is the purpose of the present paper to describe the phenomena observed, particularly in the case of two typical substances, phenol-phthalein and cyanine, and to consider the bearing of the color changes shown by solutions of these indicators upon the accepted theory of this subject.

#### Experiments with phenol-phthalein.

1. A normal solution of sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 53 g per liter, was saturated with phenol-phthalein at  $15^\circ\text{C}$ . This liquid, of the usual intense reddish purple, was placed in a test tube, the lower end of which was submerged in liquid air. Ice formed rapidly in the bottom of the tube, extending gradually upwards until the entire solution was frozen. The ice was slightly translucent and very faintly pink in color, but changed, upon warming, to a deep red before the melting point was reached. The color of the ice after this transformation appears to be a purer red than that of the unfrozen solution, as though a portion of the violet component of the color of the liquid had been suppressed.

When the tube of red ice, previously formed, was mounted within a cylindrical Dewar bulb, the bottom of the test tube being just above the surface of the liquid air, the restoration of the pale pink color began at the bottom of the tube creeping upward as cooling progressed. The line of demarcation was very sharp and it was evident that the change of color occurred suddenly and at a definite temperature. With more

dilute solutions the ice was snow white when cold, showing no trace of color, and became red as before upon warming. The column of ice from the test tube, when in the red state, was hard and when broken it was found that the color extended throughout the mass. There was no perceptible lack of homogeneity. When, however, pieces of the red ice were suspended in warm air it was noticed that, in process of melting a strongly colored red liquid drained away, leaving a clear colorless ice behind.

Similar results were consistently obtained with various strengths of the phenol-phthalein solution irrespective of the alkali employed; and solutions made by adding a few drops of the alcoholic solution of phenol-phthalein to water gave the same result.

2. In order to compare the phenomena just described with those occurring in an alcoholic solution of phenol-phthalein, from which water had been so far as possible excluded, a suitable amount of that indicator was dissolved in absolute alcohol which had been previously made alkaline by the immersion of a stick of dry sodium hydroxid (NaOH). The solution contained a sufficient amount of phenol-phthalein to give strong coloration to the liquid. When it was placed in a test tube and cooled by liquid air, in the manner previously described, a gelatinous mass distinctly pink (pale reddish purple) in color formed at the bottom of the tube and the lower portions of this jelly were subsequently converted into hard ice of the same color. Above the surface of the purple jelly the solution was entirely colorless and clear for a distance which depended upon the steepness of the temperature gradient through the liquid. The upper portion of the solution retained its original reddish purple color until a certain temperature was reached at which its color became lost. In this case it is to be noted that the loss of color occurs at a temperature above that at which alcohol begins to assume a solid form. The relative positions of these various zones or layers in the course of the experiment is shown in Fig. 1.

The color of the frozen alcoholic solution was observed to diminish appreciably with falling temperature; being more intense at the top of the hard ice than below. Upon the re-



petition of these observations with the alcoholic solution diluted by an equal bulk of water it was found that the purple solution retained its color, although with slightly diminishing intensities,

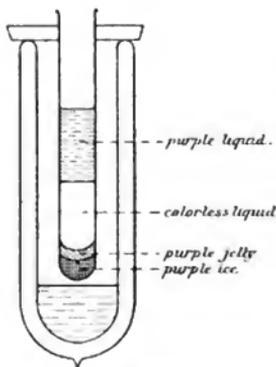


Fig. 1.

down to the zone in which the gelatinous ice was forming. The latter however was clear with a distinct greenish yellow color, which was converted, at a still lower temperature, into an opaque mass of pale reddish purple or pink ice.

It was noted that only those portions of the ice assumed the pink color which, owing to their proximity to the liquid air, had been rapidly frozen. In parts of the tube above the surface of the liquid air the yellowish green jelly retained its color even when converted into solid form.

Upon repeating the freezing of this solution in a tube the bottom of which did not reach the surface of the liquid air only yellow ice was formed and this, when subsequently submerged, did not turn purple. It appears therefore that the purple color is a result of sudden freezing.

3. To determine the temperatures at which these striking color changes occur, a ring shaped coil of No. 40 copper wire (diameter 0,0078 cm) with silk insulation was made. The diameter of the coil was 1,6 cm. The body of wire constituting the ring was approximately cylindrical and about 0,2 cm in diameter. By means of a framework of light glass tubing this ring was supported in a horizontal position within a test tube of diameter just sufficient to freely admit it. Wires of heavier copper were attached to the terminals of the coil and were carried vertically upward within the glass tubes which supported it. The resistance of the coil at room temperature (18,45°) was 14,90 ohms. The resistance of the insulation when the coil was submerged in aqueous solutions at room temperature was found to be about 100000 ohms.

This coil, the resistance of which was to be used for the measurement of temperatures, was calibrated by submergence

successively in melting ice, in a thick pasty mixture of carbon dioxide and ether (the temperature of which according to careful determinations by Olszewski, is  $-79,80^{\circ}$ ), and in freshly prepared liquid air, the temperature of which probably varied but little from  $-192^{\circ}$ . The calibration curves of coils prepared from modern commercial copper wires differ so little from straight lines between  $-195^{\circ}$  and  $0^{\circ}$ , that one may for most purposes content himself with the determination of the three points just mentioned. Measurements of the coil at room temperature fell accurately upon the prolongation of the straight line joining the observation points at  $0^{\circ}$  and at  $-79,8^{\circ}$ . It is believed that for temperatures lying between these points the error of determination of the temperature of the coil nowhere exceeds  $0,1^{\circ}$  C. By means of this coil it was found that the temperature at which the white ice, formed by the freezing of the normal solution of sodium carbonate saturated with phenol-phthalein, begins to assume a red color, is  $-2,8^{\circ}$  C. The melting point of the red ice thus formed is  $-2,1^{\circ}$  C.

The temperature at which the undiluted alcoholic solution described above loses its color is  $-76,5^{\circ}$ . The temperature of transition into jelly, and from jelly into ice, is more difficult of determination. These temperatures are however approximately  $-98^{\circ}$  (formation of jelly) and  $-165^{\circ}$  (production of hard ice). In the case of the 50 proc. solution, where the color change corresponds to the transition from liquid to jelly, the whole of the liquid being pink and the whole of the solid yellow, the temperature of transition was found to be  $-50^{\circ}$ .

4. In order to determine conclusively whether the red ice of the aqueous solution of phenol-phthalein is a homogeneous solid or whether, as the observations already described had led us to suspect, the color was due to an intensely red liquid permeating the mass of colorless ice, the following experiment was tried. An alkaline aqueous solution of the indicator was introduced into a thick walled glass of small bore. This was then sealed off at one end, and was connected with a Caillietet pump. The solution was frozen to white ice by the application of cold brine, into which a small amount of liquid air had been stirred. The tube, still surrounded by the brine,

was then allowed to rise in temperature until near the point of color change, when pressures up to about 200 atmospheres were applied by means of the pump. The ice column turned red, and upon release from pressure returned to its white form. This striking change of color could be observed at every stroke of the pump, the color disappearing as the pressure ran down by leakage between the strokes. It is evident that the red color of the ice is due to included particles of a liquid which has a slightly lower freezing point and which in this experiment is melted by pressure.

#### Experiments with Cyanine.

5. Crystals of cyanine were dissolved in alcohol and a few drops of the alcoholic solution were added to water. The solution was rendered colorless by the addition of sulphuric acid. When a test tube filled with the acidulated solution was placed over liquid air, in the manner already described, white ice formed in the bottom of the tube. To the upper

portion, which was still liquid, sodium hydroxid was added until the solution had a strong blue color. This portion when frozen was still blue with a suggestion of purple at the top.

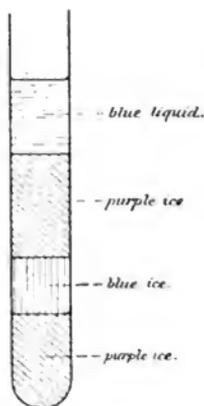


Fig. 2.

6. Water to which enough of the alcoholic solution of cyanine had been added to give a strong blue color was frozen from below. The ice was purple at liquid air temperatures, a brilliant blue in the layers lying some distance above the surface of the liquid air and possessing a somewhat higher temperature, and purple in the still warmer regions near the top. The lines of demarcation were quite sharp.

The relation of these zones as observed in the course of the experiment is indicated in Fig. 2.

7. Blue solutions of cyanine were very carefully decolorized by the addition of dilute aqueous solutions of various acids, great care being taken to add only the precise amount

of acid necessary to effect the destruction of color. The acids used for this purpose were respectively oxalic, acetic, citric, and sulphuric. Upon freezing these carefully balanced solutions, in the manner already described, ice was produced which possessed in each case the remarkable display of colors obtained by freezing blue solutions of cyanine. The ice column was purple at very low temperatures, with a blue ring or band covering the region of intermediate temperatures, and purple in the still warmer portions at the top of the tube. We have here the remarkable phenomenon of *colored ice produced by the solidification of a liquid devoid of color*. For purpose of comparison a solution of phenol-phthalein was largely diluted with water. To this the largest amount of sodium hydroxid was added which the phenol-phthalein solution would take without turning red; when frozen, the product was a colorless ice.

8. To determine the temperature at which the purple ice produced by the freezing of cyanine solutions changed to blue, and the lower temperature at which the restoration to purple took place, the copper coil was inserted in the test tube as in the temperature measurements already described. Blue solutions of cyanine, and solutions which had been brought to the point of decolorization by means of sulphuric acid and of acetic acid respectively were tested in turn. The process, as before, consisted in cooling the test tube from below with liquid air and measuring the resistance of the coil when its position coincided with the upper and lower edge of the blue ring. It was not found possible to determine the temperatures at which these color changes took place with the same accuracy as in the case of the ice from the phenol-phthalein solution, but the temperatures are believed to be accurate within two or three degrees. The results obtained in three characteristic cases are shown in the following table:

T a b l e

	Purple to blue	Blue to purple
Dilute aqueous solution (alkaline)	- 30,0°	- 91,5°
Dilute aqueous solution (with sulphuric acid)	- 31,5°	- 91,0°
Dilute aqueous solution (with acetic acid)	- 33,5°	- 94,5°

The freezing point of an aqueous solution, which contained about 1 ccm of the strong alcoholic solution of cyanine to 250 cm of water, was  $-2,7^{\circ}$ .

9. A solution of cyanine in absolute alcohol was frozen by the gradual application of liquid air from below. Perfectly clear ice was formed at a temperature of  $-155^{\circ}$ . When viewed by transmitted light this ice showed a blue color almost identical with that of the liquid. By reflected light it was however a deep red. The test tube containing this alcoholic ice was subsequently observed when illuminated by the light of the spectrum. The color by reflection was found to be due to a fluorescence, which was excited most strongly by the yellow and green rays and disappeared when exposed to the blue or violet.

#### **Experiments with other indicators.**

In addition to the experiments with phenol-phthalein and cyanine the following observations were made of the effects of freezing solutions of other substances capable of being used as indicators.

10. Methyl orange was dissolved in the proportion of one gram to the liter of water and a few drops of this solution were added to 10 ccm of water in a test tube. The pale yellow alkaline solution freezes to an ice faintly tinged with yellow at the temperature of liquid air. On warming, it turns to a bright yellow just before the melting point is reached. The acid (red) solution freezes to a dark reddish brown ice.

11. Tropaeolin. The alkaline solution freezes to a yellow ice of a paler color than the liquid. The color increases greatly in intensity on approaching the melting point. The acid solution (red) freezes to a dark brownish purple ice.

12. Para-nitro-phenol. The alkaline solution freezes to a white ice, which becomes greenish yellow just before melting. The colorless acid solution freezes to a white ice.

13. Corallin. The red aqueous solution yields a reddish salmon colored ice which retains its color at liquid air temperatures. The yellow acid solution yields a pale yellow ice.

14. Phenacetolin. The red alkaline solution yields a pink ice which retains its color at liquid air temperatures. The

yellow acid solution gives a white ice which changes to yellow before melting.

15. Carminic acid. The purple alkaline solution yields a purple ice, the acid solution an ice of much lighter color (nearly white). Both colors become stronger upon approaching to the melting point.

#### Theoretical Considerations.

The generally accepted theory of the color changes of indicators assumes that the color of such solutions is due either to the presence of free ions, in which case it appears upon dissociation; or that the color is due to the molecules of the indicator, in which case it disappears upon dissociation. In the case of the aqueous solutions the observations recorded above are in harmony with this theory, and the following conclusions may be reached:

a) The red color of alkaline phenol-phthalein is ionic, since it disappears upon freezing. The faint pink observed in the ice of the stronger solutions is probably a molecular color, which, in the liquid, is masked by the stronger red due to the free ions.

b) The color of the blue solutions of cyanine is chiefly molecular, but the redder purple of the ice as compared with the blue of the liquid suggests that one component of the color of the solution is suppressed by freezing. We know of no existing theory to account for the suppression of the red component at  $-30^{\circ}$  and its restoration at  $-91^{\circ}$ . The fact that upon freezing the dissociated colorless solution, carefully brought to a balance by the addition of acid, the same purple and blue varieties of ice are produced as when an alkaline solution is frozen, suggests that, when dissociation ceases, the molecular compounds formed correspond to some extent at least to those existing in the alkaline solution.

c) Methyl-orange appears, from the color of the ice, to possess a faint yellow molecular color superimposed upon an intense yellow due to free ions. The acid solution possesses a brownish red color of molecular origin, which in the liquid is probably also modified by the yellow color due to the ions.

Upon freezing the stronger ionic yellow is suppressed, leaving a pale yellow ice and a brown ice respectively.

d) The salt formed from tropaeolin, when that indicator is rendered alkaline appears to possess a pale molecular yellow in addition to the strong yellow due to the ions. The acid solution shows a similar combination of ionic yellow and of dark brownish purple due to the molecules.

e) The rose color of the alkaline solution of phenol-acetolin appears to be molecular in character; where as the yellow of the acid solution is ionic.

f) Both colors of the carminic acid solutions appear to be chiefly molecular, although the increased coloration of the ice upon warming may indicate that in partly dissociated solutions ionic color is superimposed upon that due to the molecules.

g) The color of the alkaline solution of para-nitro-phenol appears to be purely ionic.

In the case of the alcoholic solutions tested a satisfactory explanation of the observed color changes is more difficult. The greater complexity of the phenomena of solution in alcohol and the fact that the ice formed is amorphous are doubtless reasons for expecting more complicated color changes than those observed in aqueous solutions. We are of the opinion that a more extended experimental study of the phenomena is necessary before a satisfactory interpretation of these results can be reached.

Certain interesting phenomena of fluorescence which were observed in the course of this investigation and of which all mention has been omitted here, we propose to consider in a forthcoming paper.

Physical Laboratory of Cornell University, Sept. 1903.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

## 114. The Van der Waals $a$ in Alcohol and in Ether.

By Edwin H. Hall in Cambridge Mass. U. S. A.

If we make the two assumptions:

1. that the pressure due to molecular attraction within a fluid is  $a/v^2$ , where  $v$  is the specific volume and  $a$  is some constant;

2. that the energy per molecule, aside from the potential energy due to the attraction just mentioned, is a function of temperature only, so that it remains constant during any isothermal change of state;

we can find the value of  $a$  by means of the well known equation <sup>1)</sup>

$$(1) \quad \rho = a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right),$$

where  $\rho$  = the internal work of evaporation,

$v_1$  = the specific volume of the liquid under the pressure of its saturated vapor;

$v_2$  = the specific volume of the saturated vapor.

The value of  $a$  thus obtained will hereinafter be referred to as  $a'$ .

If we apply assumption 2 in the case of isothermal changes of volume occurring in the liquid state, without evaporation, we get

$$(2) \quad a = \left( \frac{e}{k} T - p \right) v^2,$$

where  $p$  is the external pressure,

$v$  is the specific volume,

$T$  is the absolute temperature,

$e$  is the coeff. of expansion,  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) \frac{1}{v}$ ,

$k$  is the coeff. of compressibility  $-\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right) \frac{1}{v}$ .

If, by using equations (1) and (2) with a given fluid at

1) See, for example, W. Nernst, Theoret. Chem. **4**. p. 241. 1903.

various temperatures and pressures, we get always the same value of  $a$ , and if this value is the same as that given by a study of the same fluid in the vapor state, we find ourselves justified in holding both of our assumptions. But if, in our investigation, we find that  $a$ , as calculated by means of equations (1) and (2), shows variations which cannot be explained by mere errors of observation or calculation, we must conclude that one, at least, of our assumptions is untenable.

It is to be observed that such an investigation does not undertake to test the applicability of the van der Waals continuity equation to the liquid state, for it has nothing to do with the  $b$  of that equation.

A brief study<sup>1)</sup> of the behavior of water has shown the value of  $a$ , from the data of the liquid state, to be much less than the value of  $a'$ , from the evaporation data, both at 15° C. and at 50° C., though the discrepancy is far less at the higher temperature than at the lower.

A study of the data given by Amagat<sup>2)</sup> for  $k$  and for  $e$  in the case of ethyl alcohol and ethyl ether, supplemented by the evaporation data of these substances, has given the results tabulated below.

As Amagat does not give the values of the needed coefficients at definite temperatures and pressures, but only the mean values of  $k$  through considerable intervals of pressure at particular temperatures and the mean values of  $e$  through considerable intervals of temperature at particular pressures, it has been necessary to get the particular values of  $k$  and  $e$  by means of curves plotted from the data given by Amagat. In this process and in various others, some inaccuracies have doubtless entered, but, in the opinion of the writer, none which seriously affect the general character of the results reached.

The observations of Amagat extended from 1 to 1000 atmospheres and from 0° to 198° C. with each of the liquids examined; but it has appeared hazardous to try to get from the data which he gives values of both  $k$  and  $e$  for particular conditions below 20° in temperature and 50 atmospheres in

1) See the Physical Review 17, p. 122. Aug. 1903.

2) Comp. rend. 115, p. 639 and 919. 1892.

pressure. An attempt has been made, however, to get values of these coefficients for particular conditions up to the highest pressure and, in the case of ether, up to the highest temperature. With alcohol Amagat had no stopping place between  $100^{\circ}$  and  $198^{\circ}$ , and it has not seemed to the writer advisable to try for particular values of  $k$  and  $e$  at points above  $100^{\circ}$  in the case of this liquid.

In the following tables all values except those of  $P$  (the external pressure in atmospheres) are given in terms of the C. G. S. system, the dyne being taken as the unit of force.

The numbers in brackets, to the right of each  $a$  column, are the result of an attempt to establish a regular gradient of  $a$ , with varying pressure, corresponding in a general way to the indications of the  $a$  column.

Alcohol.						
$P$ (atm.)	20° C.		40° C.		60° C.	
	$a' = 1197 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$	$a' = 1197 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$	$a' = 1164 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$
50	1,259	458 (465)	1,285	478 (479)	1,315	483 (496)
100	1,258	458 (468)	1,276	471 (477)	1,306	486 (494)
200	1,242	460 (458)	1,262	476 (472)	1,291	491 (491)
300	1,231	457 (458)	1,250	470 (467)	1,276	494 (487)
400	1,222	449 (448)	1,239	465 (463)	1,265	492 (484)
500	1,214	448 (448)	1,230	459 (459)	1,253	486 (481)
600	1,205	439 (538)	1,222	455 (454)	1,245	479 (477)
700	1,197	422 (433)	1,213	450 (450)	1,236	476 (474)
800	1,189	422 (429)	1,205	444 (446)	1,227	472 (471)
900	1,181	426 (424)	1,197	445 (442)	1,219	464 (468)
1000	1,175	434 (420)	1,189	438 (433)	1,211	466 (465)

$P$ (atm.)	80° C.		100° C.	
	$a' = 1112 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$	$a' = 1072 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$
50	—	—	—	—
100	1,340	531 (533)	1,371	567 (570)
200	1,321	524 (527)	1,350	560 (564)
300	1,306	519 (522)	1,330	556 (559)
400	1,291	521 (517)	1,315	563 (553)
500	1,276	518 (512)	1,300	551 (548)
600	1,265	513 (507)	1,288	538 (542)
700	1,256	506 (502)	1,276	526 (537)
800	1,247	490 (497)	1,268	533 (532)
900	1,239	486 (493)	1,259	521 (527)
1000	1,230	494 (488)	1,250	541 (522)

P (atm.)	Ether.					
	20° C.		60° C.		100° C.	
	$a' = 495 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$	$a' = 491 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$	$a' = 482 \times 10^7$ $v$	$a \times 10^{-7}$
50	1,411	545 (538)	—	—	—	—
100	1,400	532 (535)	1,493	515 (527)	1,603	504 (511)
200	1,380	533 (528)	1,462	522 (522)	1,552	506 (508)
300	1,362	509 (521)	1,435	519 (517)	1,514	504 (504)
400	1,347	514 (514)	1,413	518 (512)	1,486	511 (501)
500	1,333	507 (507)	1,393	512 (507)	1,462	503 (498)
600	1,321	504 (500)	1,377	506 (506)	1,439	487 (494)
700	1,309	499 (493)	1,365	501 (497)	1,419	485 (491)
800	1,299	587 (486)	1,352	500 (492)	1,403	485 (488)
900	1,289	475 (497)	1,340	475 (487)	1,387	486 (485)
1000	1,280	472 (473)	1,330	481 (483)	1,374	490 (482)

P (atm.)	188° C.		198° C.	
	$a' = ?$ $v$	$a \times 10^{-7}$	$a' = ?$ $v$	$a \times 10^{-7}$
50	—	—	—	—
100	—	—	—	—
200	1,656	510 (509)	—	—
300	1,600	506 (505)	1,766	491 (500)
400	1,560	502 (501)	1,699	484 (496)
500	1,528	493 (497)	1,648	497 (493)
600	1,500	490 (492)	1,607	506 (490)
700	1,476	484 (488)	1,574	511 (486)
800	1,455	484 (484)	1,545	493 (483)
900	1,435	481 (480)	1,521	465 (480)
1000	1,419	480 (476)	1,500	457 (477)

Inspection of these tables, made with the use of assumption 2, indicates that, *if assumption 2 is correct*, the following propositions hold:

1.  $a$  is not a constant but, in each of the liquids examined, a function of both  $p$  and  $T$ .

2. In each liquid at constant temperature  $a'$  increases with increase of volume.

3. In alcohol  $a$  is much less than  $a'$  at low temperatures; but with rise of temperature the difference diminishes,  $a$  growing larger and  $a'$  growing smaller.

4. In ether  $a$ , at moderate pressures, is somewhat larger than  $a'$ ; and both  $a$  and  $a'$  diminish slowly with rise of temperature, apparently approaching equality.

If, on the other hand, assumption 1 is correct, it is plain that assumption 2 does not hold and that isothermal change of volume in the liquid state is accompanied by change of the internal energy, aside from the potential energy due to molecular attraction, the rate of this change with change of volume being a function of both volume and temperature.

Further discussion of this matter must be postponed.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

---

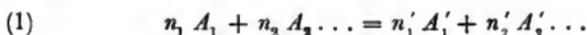
## 115. Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle.

Von W. Nernst in Göttingen.

Bekanntlich hat die Behandlung homogener chemischer Gleichgewichte zu der Anschauung geführt, daß ein solches eindeutig durch seine Temperatur und Konzentrationsbedingungen bestimmt ist.

Im folgenden möchte ich zeigen, daß dieser Satz für jeden Punkt nur dann gilt, wenn die Temperatur nicht gar zu rasch variiert und daß im allgemeinen das Gleichgewicht eines chemischen Systems auch von der Stärke des Temperaturgefälles abhängt.

1. Betrachten wir ein gasförmiges System, in welchem sich bezüglich der Reaktion:



( $n$  Molekülzahl,  $A$  Molekülgattung) Gleichgewicht herstellen und längs der  $x$ -Achse des Gemisches, das sich in einem Zylinder vom Querschnitte  $q$  befindet, ein Temperaturgefälle herrschen möge. In einem chemisch inaktiven Gasgemische stellt sich bekanntlich, nachdem das Diffusionsgleichgewicht eingetreten, für jede Molekülgattung der gleiche Partialdruck her; tritt aber außerdem ein chemisches Gleichgewicht ein, so wird im allgemeinen der Partialdruck jeder Molekülgattung von Punkt zu Punkt längs der Zylinderachse variieren, und wir erhalten einen fort-dauernden Diffusionsvorgang, der das System im stationären Zustande vom chemischen Gleichgewicht entfernt. Es wird offenbar, weil die Diffusion eben ausgleichend wirkt, die Änderung der Partialdrucke mit der Temperatur weniger rasch erfolgen, als es die Formeln für das chemische Gleichgewicht verlangen.

Nehmen wir an, um die Begriffe zu fixieren, die Reaktion gehe im Sinne von links nach rechts (bei konstant erhaltenem Druck) unter Wärmeabsorption vor sich; dann folgt bekanntlich aus dem zweiten Hauptsatze, daß die Partialdrucke  $p$  der

Moleküle  $A$  mit wachsender Temperatur sinken, diejenigen  $p'$  der Moleküle  $A'$  ansteigen; es werden also die Molekül-gattungen  $A$  dem Temperaturgefälle entgegen, die Molekül-gattungen  $A'$  im Sinne desselben wandern.  $D$  sei der Diffusions-koeffizient der Molekül-gattung  $A$ ; ein Querschnittselement an der Stelle  $x$  von der Dicke  $dx$  muß im stationären Zustande von jeder Molekül-gattung eine konstante Konzentration be-halten; da nun in der Zeit  $dz$  von jeder Molekül-gattung  $A$  die Menge

$$- D q \frac{dp}{dx} dz$$

hineinwandert, und

$$- D q \frac{dp}{dx} dz - D q \frac{d^2 p}{dx^2} dx dz$$

herauswandert, so verbleibt ein Überschuß von

$$+ D q \frac{d^2 p}{dx^2} dx dz$$

und entsprechend von jeder Molekül-gattung  $A'$  ein solcher im Betrage von

$$- D' q \frac{d^2 p'}{dx^2} dx dz;$$

damit jede einzelne Konzentration konstant bleibt, muß offen-bar einerseits

$$\sum D \frac{d^2 p}{dx^2} + \sum D' \frac{d^2 p'}{dx^2} = 0$$

sein; andererseits muß in dem betrachteten Querschnittselement fortwährend eine chemische Umsetzung erfolgen, welche die Molekül-gattungen  $A$  in diejenige  $A'$  überführt, wenn

$$\sum D \frac{d^2 p}{dx^2} > 0$$

ist und eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne, wenn

$$\sum D' \frac{d^2 p'}{dx^2} > 0$$

ist. Damit die Reaktion nach der Gleichung (1) stattfinden kann, muß ferner

$$D_1 \frac{d^2 p_1}{dx^2} : D_2 \frac{d^2 p_2}{dx^2} \dots = n_1 : n_2 : \dots$$

und analog

$$D'_1 \frac{d^2 p'_1}{dx^2} : D'_2 \frac{d^2 p'_2}{dx^2} \dots = n'_1 : n'_2 : \dots$$

sein. Der chemische Umsatz (bezogen auf die Moleküle  $A_1$ ) in dem betrachteten Querschnittelement beträgt nun aber

$$q dx dz (k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots) \text{ Mole,}$$

die einer Abnahme des Partialdruckes der Moleküle  $A_1$  im Betrage von

$$R T q dx dz (k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots)$$

entsprechen; es diffundieren hinzu  $D_1 \frac{d^2 p_1}{dx^2} dx dz$  Moleküle derselben Gattung und somit wird schließlich unter Fortlassung des gemeinschaftlichen Faktors  $q dx dz$ :

$$(2) \quad D_1 \frac{d^2 p_1}{dx^2} + R T (k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots) = 0.$$

Für die dem Gleichgewichte entsprechenden Konzentrationen  $C$  gilt bekanntlich

$$(3) \quad k C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots - k' C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots = 0;$$

wir sehen also, daß die gewöhnliche Gleichgewichtsbedingung nur dann gilt, wenn der erste Ausdruck der Gleichung (2) verschwindend klein wird, weil nur dann die  $C$ - und  $c$ -Werte einander gleich werden. Wenn andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der zweite Ausdruck der Gleichung (2) verschwindet, so haben wir ein chemisch inaktives Gasgemisch und es wird natürlich dann (wie auch leicht aus obigen Gleichungen abzuleiten) für alle Molekül-gattungen der Partialdruck im ganzen Zylinder konstant.

Denken wir uns z. B. ein Temperaturgefälle von sehr hohen bis zu gewöhnlichen Temperaturen in Wasserdampf hergestellt, so findet bekanntlich bei sehr hohen Temperaturen (oberhalb 2000°) eine weitgehende Dissoziation statt; andererseits aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit so ungeheuer groß, daß der erste Ausdruck der Gleichung (2) nicht merklich werden kann; bei mittleren Temperaturen (etwa in der Nähe von 1500°) ist die Dissoziation zwar nur gering, aber die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier bereits so gesunken sein, daß die beiden Ausdrücke der Gleichung (2) kommensurabel werden, und der Effekt wird sein, daß infolge von Diffusion bei starkem Temperaturgefälle die kälteren Schichten mehr Knallgas erhalten, als ihrer Temperatur entspricht. Da schließlich bei tieferen Temperaturen (unterhalb ca. 400—500°) die sehr stark ab-

fallende Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein gegen die Diffusionsgeschwindigkeit wird, welche letztere sich bei Gasen mit der Temperatur immerhin nur relativ langsam ändert, so bekommen auch die kalten Schichten merkliche Mengen freien Knallgases.

Wir erkennen also, daß Gleichung (2) gleichzeitig die quantitative Theorie der bekannten Devilleschen Versuche enthält, bei denen mittels des kalt-warmen Rohres aus Wasserdampf Knallgas erhalten wurde.

Setzen wir für den betrachteten Querschnitt

$$dT = u dx,$$

so wird Gleichung (2)

$$(4) \quad D_1 a^2 \frac{d^2 p_1}{dT^2} + RT (k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots) = 0.$$

Wir sehen dann sofort, daß die Wirkung des Wärmegefälles auf das Gleichgewicht mit der Diffusionsfähigkeit, dem Temperaturgefälle und der Beschleunigung mit der das Gleichgewicht mit der Temperatur sich verschiebt, ansteigt. Bei mäßigem Temperaturgefälle und daher nur kleinen Verschiebungen des Gleichgewichtes können wir die Werte von  $d^2 p_1 / dT^2$  aus der Wärmetönung berechnen und finden so, daß dieser Ausdruck mit wachsender Temperatur anfänglich negative Beträge annimmt, dann durch Null geht, um hierauf positive Werte anzunehmen und bei sehr hohen Temperaturen wiederum zu verschwinden, wodurch gleichzeitig der Sinn der Abweichung vom gewöhnlichen Gleichgewichte sich ergibt.

Von einer weiteren Diskussion der Formeln (2) und (4) sei hier Abstand genommen und nur noch bemerkt, daß bei Flammen, Funkenentladungen, Geisslerschen Röhren und dergl. der Einfluß der großen Temperaturdifferenzen in nahe benachbarten Punkten, z. B. auch bei spektralanalytischen Untersuchungen, sich zuweilen bemerklich machen dürfte.

Ähnliche Betrachtungen sind natürlich auch auf wässrige Lösungen anwendbar, doch dürften hier im allgemeinen wegen der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe im Vergleich zu den Gasen die besprochenen Erscheinungen schwieriger nachweisbar sein; Versuche, die Hr. Th. Wulf vor einiger Zeit auf meinen Vorschlag angestellt hat und welche

die Prüfung der Frage bezweckten, ob die Leitfähigkeit von Säuren, bei denen ein Dissoziationsgleichgewicht sich herstellt, oder von Chlor, das hydrolysiert wird, durch ein starkes Temperaturgefälle beeinflusst wird, gaben ein negatives Resultat.

2. Die obigen Betrachtungen sind aber auf einem wesentlich anderen Wege einer experimentellen Prüfung zugänglich. Da nämlich nach den angestellten Erwägungen fortwährend Moleküle der Gattung  $A$  entgegen dem Wärmegefälle und solche der Gattung  $A'$  im Sinne desselben wandern, ferner eine Energiedifferenz zwischen ihnen besteht, so wird entsprechend eine gewisse Wärmemenge fortdauernd durch den Querschnitt wandern; das bedeutet aber, daß über die gewöhnliche Wärmeleitung des Gasgemisches noch eine neuartige sich superponiert, deren Betrag wir berechnen können.

Wir wollen die Rechnung gleich für das einzige in dieser Richtung bisher quantitativ untersuchte Beispiel durchführen, nämlich für Stickstoffdioxid. Hier wird Gleichung (1)



es wandert von kälteren nach wärmeren Schichten die Menge

$$-q D \frac{dp}{dx} dz \text{ N}_2\text{O}_4$$

( $p$  gleich Partialdruck des  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) oder mit Berücksichtigung von

$$p = c R T,$$

die Menge

$$- \frac{q D}{R T} \frac{dp}{dx} dz \text{ Mole N}_2\text{O}_4,$$

welche die Wärmemenge

$$- q \frac{q D}{R T} Q \frac{dp}{dx} dz \text{ g-cal.}$$

von den wärmeren Schichten nach den kälteren transportieren; darin bedeutet also  $Q$  die Dissoziationswärme bei konstantem Druck. Ist die gewöhnliche Wärmeleitung des Gasgemisches, d. h. diejenige, die wir ohne den chemischen Umsatz erhalten würden und dem von den Molekülen transportierten Energieinhalte entspricht,  $\kappa_1$ , so wird die gesamte Wärmemenge

$$q \kappa \frac{dT}{dx} dz = q \kappa_1 \frac{dT}{dx} dz - \frac{q D}{R T} Q \frac{dp}{dx} dz$$

und somit beträgt die Wärmeleitung  $\kappa$

$$(6) \quad \kappa = \kappa_1 - \frac{D Q}{R T} \frac{d p}{d T}.$$

Bedeutet  $P$  den im gesamten Gasraume konstanten Druck und  $\alpha$  den Dissoziationsgrad, so wird<sup>1)</sup>

$$p = P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad \ln \frac{(1 - \alpha^2) T}{\alpha^2 P} = + \frac{Q_0}{R T} + \text{konst.},$$

worin

$$Q_0 = Q - R T$$

die von der Temperatur praktisch unabhängige Dissoziationswärme bei konstantem Volumen bedeutet.

Es wird

$$d p = - P \frac{2}{(1 + \alpha)^2} d \alpha$$

und

$$\left( \frac{d \alpha}{d T} \right)_P = \frac{\alpha - \alpha^3}{2} \left( \frac{Q_0}{R T^2} + \frac{1}{T} \right),$$

so daß wir schließlich unter Berücksichtigung von (6) erhalten:

$$(7) \quad \kappa = \kappa_1 + \frac{D Q_0 P}{R T^2} \left( 1 + \frac{R T}{Q_0} \right) \left( \frac{Q_0}{R T} + 1 \right) \frac{\alpha - \alpha^3}{(1 + \alpha)^2}.$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  der  $N_2O_4$ - gegen die  $NO_2$ -Moleküle läßt sich direkt natürlich nicht bestimmen; er läßt sich aber mit ziemlicher Sicherheit schätzen. Eine Betrachtung der vorhandenen Beobachtungen lehrt nämlich, daß der Diffusionskoeffizient verschiedener Gase z. B. gegen Kohlensäure um so kleiner wird, je größer das Molekulargewicht  $M$  und je größer die Zahl der Atome  $n$  in dem Moleküle des betreffenden Gases ist. Setzen wir

$$D = \frac{11,0}{\sqrt{n M}},$$

so resultiert folgende Tabelle; unter I., II. und III. befinden

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoret. Chemie, IV. Aufl. p. 641. 1903. Daß wir  $p$  aus der Formel für das Gleichgewicht berechnen, wird dadurch gerechtfertigt, daß die weiter unten zu besprechenden Messungen auch bei niederen Temperaturen kein Anwachsen der Wärmeleitung mit abnehmendem Temperaturgefälle erkennen lassen, daß also eine merkliche Beeinflussung des Gleichgewichtes durch das Temperaturgefälle bei der betreffenden Versuchsanordnung nicht auftrat.

sich die Messungen von Loschmidt, Obermayer und Winkelmann.<sup>1)</sup>

Gas	D ber.	D beob.		
		I.	II.	III.
H <sub>2</sub>	0,550	0,556	0,534	—
CH <sub>4</sub>	0,123	0,159	0,146	—
O <sub>2</sub>	0,137	0,141	0,136	—
CO	0,147	0,141	0,131	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,085	—	0,101	—
N <sub>2</sub> O	0,096	0,098	0,092	—
H <sub>2</sub> O	0,150	—	—	0,131
CS <sub>2</sub>	0,073	—	—	0,063
CH <sub>3</sub> O	0,080	—	—	0,088
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	0,054	—	—	0,069
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,036	—	—	0,033
Luft	0,142	0,142	0,134	—

Mit Ausnahme einiger komplizierterer Verbindungen gibt unsere empirische Formel die Beobachtungen wohl ziemlich innerhalb der Genauigkeit der Messungen wieder; wir berechnen also wohl mit genügender Sicherheit für den Diffusionskoeffizienten

$$\text{N}_2\text{O}_4 | \text{CO}_2, \quad D = 0,047$$

und entsprechend für

$$\text{N}_2\text{O}_4 | \text{NO}_2, \quad D = 0,046.$$

Diese Zahlen gelten für  $T = 273$  und wachsen dem Quadrat von  $T$  proportional.

Nun ist allerdings zu beachten, daß im Gegensatze zur gewöhnlichen Diffusion, wo bekanntlich durch jeden Querschnitt stets *gleichviel* Moleküle der beiden Gase in entgegengesetzter Richtung hindurchwandern, in unserem Falle offenbar stets *doppelt* soviel NO<sub>2</sub>-Moleküle als N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Moleküle den Querschnitt passieren müssen, damit der Gesamtdruck der gleiche bleibt. Vielleicht haben wir hier Verhältnisse vor uns, deren weitere Verfolgung für die Theorie der Gasdiffusion überhaupt aufklärend wirken dürfte. Wahrscheinlich wird der obige Wert von  $D$  nur für den Fall, daß die Zahl der NO<sub>2</sub>-

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik 1. p. 643 ff. 1891.

diejenigen der  $N_2O_4$  - Moleküle merklich übersteigt, genauer zutreffen, und in anderem Falle etwas abnehmen. Da übrigens bei den später zu besprechenden Beobachtungen in der Tat fast durchgängig obige Bedingung erfüllt ist, so scheint die Benutzung des in der angegebenen Weise berechneten Wertes ziemlich einwandfrei und kann wohl kaum erhebliche Fehler verursachen.

Für die numerische Ausrechnung können wir hinreichend genau  $R = 2,00$  setzen; es beträgt ferner

$$Q_0 = 12900 \quad \text{und} \quad Q = 12900 + 2T \text{ g-cal.}$$

$P$ , der Gesamtdruck des Gases, war bei den unten zu besprechenden Messungen 1 Atm., worauf sich auch der Wert von  $D$  bezieht; die Einheit des Druckes ist aber, weil bei  $D$ , wie auch bei den weiter unten zu besprechenden Absolutwerten der Wärmeleitung als Längeneinheit der cm gilt, derjenige, der aus der Gleichung

$$P = c R T$$

folgt, wenn wir darin  $R = 2,00$ ,  $c = 1$  Mol pro  $cm^3$  und  $T = 1$  setzen, d. h. es wird für  $P = 1$  Atm.

$$P = \frac{2.273}{22420}$$

(22420 = Volum eines Moleküls bei 1 Atm. und  $T = 273$ ). Wir erhalten so aus Gleichung (7)

$$(8) \quad x = x_1 + x_2 = x_1 + 0,9692 \cdot 10^{-4} \left( \frac{6450}{T} + 2 + \frac{T}{6450} \right) \frac{\alpha - \alpha^3}{(1 + \alpha)^2}.$$

Die Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds ist von Magnanini gemessen worden; Veranlassung gaben hierzu qualitative Erwägungen ähnlicher Art, wie oben, die mein verehrter Freund Magnanini und ich gemeinsam anstellten<sup>1)</sup>, und bald darauf entdeckte Magnanini im Verein mit Malagnini (l. c) die überraschend große Wärmeleitung des im Dissoziationszustande befindlichen Stickstoffdioxyds. In einer späteren Arbeit erbrachten dann Magnanini und Zunino<sup>2)</sup> noch weiteres Beobachtungsmaterial.

1) Vergl. Rendic. Accad. dei Lincei vom vierten Juli 1897. p. 22.

2) Gazz. chim. 30. p. 405 1900.

Da eine quantitative Theorie damals nicht vorlag, so begnügte sich Magnanini mit mehr orientierenden Beobachtungen und gab keine absoluten Werte der Wärmeleitfähigkeit. Da er aber bei seinen Messungen der Abkühlungsgeschwindigkeit auch stets Wasserstoff, Luft und Kohlensäure in den gleichen Gefäßen untersuchte, so sind wenigstens einige seiner Messungsreihen zur nachträglichen Ermittlung der absoluten Wärmeleitung brauchbar.

Die absoluten Wärmeleitungskoeffizienten der obigen drei Gase sind in neuerer Zeit von Winkelmann und von Graetz gemessen worden<sup>1)</sup>; außerdem hat O. E. Meyer eine theoretische Formel gegeben, die sich den Beobachtungen gut anschließt und zwischen die Werte der beiden obigen Beobachter fällt. Als zur Zeit wahrscheinlichste Werte möchte ich das Mittel aus diesen drei Zahlenreihen ansehen und wir setzen daher

$$\begin{aligned} \text{für Wasserstoff } \kappa &= 3,5 (1 + 0,0024 t) \cdot 10^{-4}, \\ \text{„ Luft } \kappa &= 0,51 (1 + 0,0025 t) \cdot 10^{-4}, \\ \text{„ Kohlensäure } \kappa &= 0,32 (1 + 0,0050 t) \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Bei der Ähnlichkeit der Konstitution von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_2$  und der geringen Verschiedenheit ihrer Molekulargewichte (44 und 46) können wir die Wärmeleitung beider Gase gleich gross annehmen, was auch in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Messungen an völlig dissoziierten  $\text{NO}_2$  sich befindet, und auch  $\kappa_1$  der Formel (8), das sich auf das Gemisch der  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Moleküle bezieht, wird nur so wenig davon verschieden sein, daß wir, zumal es bei niederen Temperaturen nur die Rolle einer Korrekionsgröße spielt, dafür den Wert für Kohlensäure einsetzen können.

Von den Messungen Magnaninis zeigen diejenigen der ersten Arbeit den regelmäßigsten Verlauf und sind offenbar erheblich genauer, als die zahlreichen, mehr zur allgemeinen Orientierung angestellten Versuche der zweiten Abhandlung. Aus den beobachteten logarithmischen Dekrementen (vgl. unten Kolumne 2—4) ergeben sich folgende Werte für die Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds:

1) Vergl. darüber O. E. Meyer, Kinetische Theorie. 2. Aufl. p. 294. 1899.

Temp.	Luft	H <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	× 10 <sup>4</sup>	
				beob.	ber.
40°	0,175	0,56	0,59	4,1	3,90
70°	0,179	0,56	0,56	4,1	4,05
110°	0,183	0,56	0,256	1,29	1,18

In der letzten Kolumne sind die nach Gleichung (8) berechneten Werte verzeichnet, die mit den Beobachtungen Magnaninis befriedigend übereinstimmen. Im besonderen fand Magnanini, daß die Wärmeleitung im mittleren Dissoziationszustande die des Wasserstoffs erreicht; unsere Formel gibt in der Tat eine so gewaltige Vergrößerung der Leitfähigkeit und es ist wohl bemerkenswert, daß sich die überraschend große Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds im absoluten Maße aus der Dissoziationswärme und den Dissoziationsgesetzen mit Hilfe der Anschauungen der kinetischen Gastheorie berechnen läßt.

Setzen wir nach den bekannten Formeln die Wärmeleitung eines Gases einfach der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen<sup>1)</sup> proportional, so würde, da die innere Reibung mit dem Dissoziationszustande relativ wenig variieren dürfte, eine Vergrößerung der Wärmeleitung auf das 14fache infolge der Dissoziation erfolgen müssen. Für 70° würde sich so 0,6, also ein merklich zu hoher Wert ergeben. Selbstverständlich aber sind die bisherigen Formeln auf im Dissoziationszustand befindliche Gase nicht ohne weiteres anwendbar.

Die in der zweiten Arbeit Magnaninis mitgeteilten logarithmischen Dekremente weisen große Schwankungen auf; indem ich die Endtemperatur des Thermometers nicht, wie Magnanini, der (bei den verschiedenen Versuchen wohl nicht hinreichend konstant erhaltenen) Badtemperatur gleichsetzte, sondern aus den direkten Thermometerablesungen extrapolierte, konnte ich zum Teil regelmäßiger Zahlen erhalten. Unter Fortlassung einiger Beobachtungsreihen, bei denen z. B. Kohlensäure größere Dekremente lieferte, als Luft, und die offenbar durch Störungen entstellt sind, berechnete ich folgende Zahlen:

1) Für Stickstoffdioxyd berechnet von A. J. Swart, Zeitschr. f. phys. Chemie 7. p. 120. 1891.

	Apparat Nr.			$\kappa$ beob.	$\alpha$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa$ ber.
	I	II	III					
40°	3,3	4,1	—	4,1	0,295	0,38	3,52	3,90
50°	2,3	3,7	—	4,0	0,404	0,40	3,65	4,05
60°	—	4,0	—	3,9	0,526	0,42	3,39	3,81
70°	1,9	3,0	—	3,7	0,656	0,43	2,75	3,18
80°	—	3,6	—	3,4	0,760	0,45	2,04	2,49
110°	—	—	—	1,4	0,922	0,50	0,68	1,18
130°	—	—	1,6	1,1	—	—	0,33	0,87
160°	—	—	0,8	0,7	0,985	0,58	0,18	0,76
190°	—	—	0,62	0,62	0,998	0,62	0,015	0,635

Indem ich schließlich sämtliche Beobachtungen graphisch auftrug und denjenigen der ersten Arbeit etwa das doppelte Gewicht beilegte, erhielt ich durch graphische Interpolation die in der vierten Kolonne unter  $\kappa$  beob. verzeichneten Mittelwerte.

In den folgenden Kolonnen befinden sich die Dissoziationsgrade  $\alpha$  bei Atmosphärendruck<sup>1)</sup>, die nach Gleichung (8) berechneten (mit  $10^4$  multiplizierten Werte) von  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ , die die Beteiligung der Dissoziation an der Wärmeleitung des Gases bei den verschiedenen Temperaturen illustrieren, und schließlich die theoretischen Werte von  $\kappa$ . Größere Differenzen, als den Unsicherheiten der Messungen entspricht, treten nirgends zwischen Rechnung und Versuch auf, wie ein Vergleich der Zahlen  $\kappa$  beob. und  $\kappa$  ber. lehrt.

In der Untersuchung der Wärmeleitung von Gasen besitzen wir also nicht nur einen qualitativen Nachweis der Dissoziation, wie schon R. Goldschmidt<sup>2)</sup> hat nachweisen können, sondern dieselbe dürfte auch zur quantitativen Untersuchung dieses Phänomens in einzelnen Fällen sich eignen. Von besonderer Bedeutung würde die Methode offenbar werden, wenn sie auch auf Flüssigkeiten sich übertragen ließe.

Bekanntlich führen nach Williamson, Clausius, Guldberg u. a. die kinetischen Anschauungen, die in ihrer Anwendung auf chemische Vorgänge sich bereits wiederholt so frucht-

1) Vgl. darüber A. J. Swart l. c. u. K. Schreiber *ibid.* 24, p. 651. 1897.

2) Thèse, Brüssel 1902.

bar erwiesen haben, zu dem Resultat, daß auch im Gleichgewicht fortwährend ein chemischer Umsatz von gleichem, aber entgegengesetzten Betrage sich abspielt, dessen Größe ich bereits früher berechnet habe<sup>1)</sup>; wie mir scheint, hat die obige Theorie der Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds, die ja eine fortwährende Trennung und Wiedervereinigung der  $\text{NO}_2$ -Moleküle annehmen muß, zu einer direkteren Prüfung und Bestätigung jener Anschauung geführt, als es bisher möglich war. Insofern darf ich die vorliegende Notiz vielleicht als einen bescheidenen Beitrag zur Verwirklichung der von Boltzmann<sup>2)</sup> ausgesprochenen Hoffnung ansehen, daß auch die Erkenntnis der Tatsachen der Chemie durch die mechanischen Bilder der kinetischen Gastheorie sich wird fördern lassen.

---

1) Theoret. Chem. IV. Aufl. p. 575.

2) Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 206. 1898.

(Eingegangen 3. Oktober 1903).

## 116. Mechanische Analogien der Beziehungen zwischen Torsion und Magnetismus.

Von **H. Nagaoka** in Tokyo.

Die merkwürdigen Wechselbeziehungen zwischen Torsion und Magnetismus wurden von G. Wiedemann<sup>1)</sup> auf Grund der drehbaren Moleküle erklärt, während Maxwell<sup>2)</sup> die Torsion eines stromtragenden Eisendrahtes durch Magnetisierung auf den wohlbekannten Versuch von Joule über die Längenänderung durch Magnetisierung zurückgeführt hat. Die Theorie von Kirchhoff<sup>3)</sup> über Magnetostriktion kann derart erweitert werden, daß die Wechselwirkung zwischen Torsion und Magnetismus leicht aus seinen Gleichungen hergeleitet werden, wie dies zum Teil von Voigt<sup>4)</sup>, Drude<sup>5)</sup> und mir<sup>6)</sup> entwickelt worden ist. Nach J. J. Thomson<sup>7)</sup> kann man einen magnetisierten Draht als ein mechanisches System auffassen und somit die verschiedenen diesbezüglichen Fragen beantworten. Im folgenden werde ich erst beweisen, daß ein stromdurchflossener magnetisierter Draht als ein unecht bityklisches System betrachtet werden kann, und dann die mechanischen Analogien der verschiedenen Erscheinungen der Magnetostriktion durch Anwendung des Hamiltonschen Prinzips erläutern.

Die zyklischen Koordinaten eines polyzyklischen Systems seien gegeben durch  $p, p_1, \dots, p_r$ ; die Geschwindigkeit der  $h$ ten Masse  $m^{(h)}$  wird gegeben durch

$$v^{(h)} = a^{(h)} \dot{p} + b_1^{(h)} \dot{p}_1 + \dots + b_r^{(h)} \dot{p}_r,$$

1) G. Wiedemann, *Elektricität*, 3. p. 767. 1895.

2) J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, 2. Nr. 447.

3) G. Kirchhoff, *Berlin. Mon. Ber.* p. 139. 1884.

4) W. Voigt, *Compendium d. theoretischen Physik*, 2. p. 202. 1896.

5) P. Drude, *Wied. Ann.* 53. p. 69. 1897.

6) H. Nagaoka and K. Honda, *Phil. Mag.* 4. p. 66. 1902.

7) J. J. Thomson, *Applications of Dynamics to Physics a. Chemistry*, p. 47. 1888.

worin die Koeffizienten  $a^{(h)}$ ,  $b^{(h)}$  bloß Funktionen der Parameter sind. Die kinetische Energie des Systems läßt sich dann schreiben

$$T = \frac{\dot{p}^2}{2} \sum m^{(h)} (a^{(h)})^2 + \dot{p} \sum_{h=1}^n \sum_{\kappa=1}^{\nu} m^{(h)} a^{(h)} b^{(h)} \dot{p}_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{h=1}^n \sum_{\kappa=1}^{\nu} m^{(h)} (b^{(h)} \dot{p}_{\kappa})^2.$$

Wenn die Anzahl der zyklischen Koordinaten  $p_{\kappa}$  sehr groß ist, so kann man annäherungsweise

$$\sum_{h=1}^n m^{(h)} a^{(h)} b^{(h)} \dot{p}_{\kappa} = C \dot{p}_b,$$

$$\sum_{h=1}^n m_h \sum_{\kappa=1}^{\nu} m^{(h)} (b^{(h)} \dot{p}_{\kappa})^2 = B \dot{p}_b^2$$

setzen, wo  $\dot{p}_b$  die mittlere zyklische Geschwindigkeit bezeichnet. Folglich erhält man

$$T = \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{B}{2} \dot{p}_b^2 + C \dot{p} \dot{p}_b.$$

Die so abgeleitete kinetische Energie kann als diejenige eines unecht bizeyklischen Systems angesehen werden.

Offenbar können  $\dot{p}$  und  $\dot{p}_b$  den elektrischen Strömen analog betrachtet werden. Nimmt man an, daß die Magnetisierung durch spezielle Anordnung einer großen Anzahl von Molekularströmen  $\dot{p}_{\kappa}$  bedingt ist, so wurde der Ausdruck für die kinetische Energie eines magnetisierten Drahtes, durch den elektrischer Strom von der Stärke  $\dot{p}$  hindurchfließt, angepaßt. Um die Konfiguration dieser Molekularströme anzugeben, denken wir uns  $\dot{p}_b$  immer mit einer Größe  $\sigma$  assoziiert, so daß das Produkt  $\sigma \dot{p} = J$  das Moment eines Solenoides von der Stromstärke  $\dot{p}_b$  darstellt; dadurch ist die Größe  $J$  der Magnetisierung äquivalent. Durch Einführung dieser Größen läßt sich der Ausdruck für die kinetische Energie folgendermaßen schreiben:

$$T = \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{b}{2} \sigma^2 \dot{p}_b^2 + C \dot{p} \sigma \dot{p}_b,$$

$$= \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{b}{2} J^2 + c \dot{p} J,$$

wobei  $B = b \sigma^2$ ,  $C = c \sigma$  gesetzt sind. Es wird weiter vorausgesetzt, daß  $A$  und die mittlere Stärke der Molekularströme  $\dot{p}_b$  durchaus konstant bleiben, und  $b$ ,  $c$  und  $\sigma$  von einem Parameter, der mit  $\tau$  bezeichnet wurde, abhängig sind.

Damit das Problem der Torsion eines magnetisierten Drahtes entspricht, wurde die potentielle Energie des Systems gleich  $\frac{1}{2} \mu \tau^2$  gesetzt, wobei  $\mu$  die Torsionskonstante und  $\tau$  den Torsionswinkel bezeichnen. Folglich erhalten wir für das kinetische Potential  $H$  den Ausdruck

$$H = \frac{1}{2} \mu \tau^2 - \left( \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{b}{2} J^2 + c \dot{p} J \right).$$

Die Kraft, welche  $p$  zu vergrößern strebt, ist gegeben durch

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{p}} \right) = - \frac{d}{dt} (A \dot{p} + c J),$$

wenn  $\dot{p}$  nicht vorhanden ist, so wird

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi = - \frac{d}{dt} (c J), \\ \quad = - \frac{d}{d\tau} (c J) \frac{d\tau}{dt}. \end{array} \right.$$

Diese Kraft ist der elektromotorischen Kraft äquivalent, die durch Torsion eines longitudinal magnetisierten Drahtes entsteht. Experimentell mißt man den vorübergehenden Strom, dessen Gesamtstärke durch

$$\int \Pi dt = - c J$$

gegeben ist.

Als Parameterkraft tritt

$$- \frac{1}{p} \frac{\partial H}{\partial \sigma} = - \frac{\partial H}{\partial J} = b J + c p.$$

Für  $\dot{p} = 0$  ist diese Kraft gleich

$$(2) \quad \mathfrak{S}_m = b J;$$

und für  $J = 0$  ist sie gleich

$$(3) \quad \mathfrak{S}_p = c \dot{p}.$$

$\mathfrak{S}_m$  gibt die magnetisierende Kraft, die durch Torsion eines longitudinal magnetisierten Drahtes entsteht, und  $\mathfrak{S}_p$  diejenige Kraft, welche durch Torsion eines stromführenden Drahtes hervorgerufen ist.

Die Kraft

$$- \frac{\partial H}{\partial \tau} = - \mu \tau + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \tau} (b J^2) + \frac{\partial}{\partial \tau} (c J) \cdot \dot{p}$$

besteht aus drei Teilen  $P$ ,  $P_m$  und  $P_p$ .

$$P = -\mu \tau$$

mißt die Kraft, mit welcher der Draht im unmagnetisierten Zustande dem tordierenden Kräftepaar entgegenwirkt;

$$(4) \quad P_m = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \tau} (b J^2)$$

mißt die Torsionskraft, die durch Magnetisierung des ferromagnetischen Drahtes hervorgerufen wird; fließt der Strom  $\dot{p}$  durch den Draht, so entsteht noch ein anderes Kräftepaar

$$(5) \quad P_s = \frac{\partial}{\partial \tau} (c J) \dot{p}.$$

Zwischen  $\Pi$  und  $P_s$  besteht die Reziprozität, die durch

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} = - \frac{\partial P_s}{\partial \dot{p}}$$

gegeben ist.

Die mechanischen Analogien, die hier abgeleitet worden sind, zeigen die Existenz von fünf Größen  $\Pi$ ,  $\mathfrak{S}_m$ ,  $\mathfrak{S}_s$ ,  $P_m$  und  $P_s$ , die miteinander verkettet zusammentreten. Zur Bestätigung dieser Größen im ferromagnetischen Draht liegen verschiedene experimentelle Untersuchungen vor. Leider ist unsere Kenntnis des magnetischen Verhaltens von Kobalt noch etwas mangelhaft, aber für Eisen und Nickel haben wir reiche Materialien für die Diskussion der Eigenschaften dieser Größen, wie es unten angedeutet wird.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß bei der Torsion eines magnetisierten Eisendrahtes ein elektrischer Strom erzeugt wird, der so lange andauert, als die Torsion sich ändert<sup>1)</sup>; dies erklärt offenbar die Existenz der elektromotorischen Kraft, welche durch  $\Pi = - \frac{\partial}{\partial \tau} (c J) \cdot \frac{d \tau}{d t}$  dargestellt ist. Dagegen wurde ein magnetisierter Draht tordiert durch Hindurchfließen eines elektrischen Stromes<sup>2)</sup>; diese Torsionskraft bleibt so lange bestehen, als der Strom andauert. Bekanntlich ist diese Kraft gegeben durch  $P_s = \frac{\partial}{\partial \tau} (c J) \cdot \dot{p}$ . Wegen der Reziprozität zwischen  $\Pi$  und  $P_s$  wird der Verlauf der Kurven, welche die

1) C. Matheucci, Ann. d. Chim. et d. Phys. 53. p. 385. 1858.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 103. p. 571. 1858; 106. p. 161. 1859; C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. 32. p. 193. 1883; 35. p. 377. 1889.

Torsion durch  $P$ , bzw. die elektromotorische Kraft  $\Pi$  darstellen, miteinander ähnlich sein. Im Eisen ist die Torsion und auch die elektromotorische Kraft im entgegengesetzten Sinne wie im Nickel.<sup>1)</sup> Ferner erweisen die Kurven für die elektromotorische Kraft und die Torsion ein Maximum in den beiden ferromagnetischen Metallen. Mit starker Magnetisierung wird die Richtung der elektromotorischen Kraft im Eisen umgekehrt, was auch mit der Torsion der Fall ist.<sup>2)</sup> Somit ist die mechanische Analogie für die beiden Kräfte  $\Pi$  und  $P$  für Eisen und Nickel erwiesen. Ferner ist es auch klar, daß  $c$  verschiedenen Charakter im Eisen und Nickel besitzt.

Experimentell wurde es gefunden, daß ein stromführender ferromagnetischer Draht durch Torsion longitudinal magnetisiert wurde; diese Kraft hat ihre Analogie in  $\mathfrak{S}_c = c\dot{p}$ .<sup>3)</sup> Wie oben erwähnt wurde, ist das Verhalten des  $c$  entgegengesetzt im Eisen und Nickel; so wurden für gleichgerichteten Strom und Torsion im gleichen Sinne, die Drähte der beiden Metalle entgegengesetzt magnetisiert, wie durch Beobachtung bestätigt worden ist.

Bei der Torsion eines magnetisierten Drahtes wurde die Magnetisierung auch geändert, wie durch das Vorhandensein des  $\mathfrak{S}_m = bJ$  erklärt wurde. Ähnlicherweise ist die Torsion eines gedrehten Drahtes geändert durch Magnetisierung, wobei die Torsionskonstante eine scheinbare Änderung erfährt<sup>4)</sup>; diese Wirkung würde auf das Vorhandensein der Kraft

$$P_m = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} (cJ^2)$$

zurückzuführen sein. Beim konstanten  $J$  ist

$$P_m = \frac{\partial \mathfrak{S}_m}{\partial r} \cdot \frac{J^2}{2};$$

daher wird die mechanische Analogie bestätigt, wenn die Torsionsänderung durch Magnetisierung und die Änderung der Magne-

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 38. p. 68. 1889; H. Nagaoka, Phil. Mag. 29. p. 123. 1890.

2) S. Bidwell, Phil. Mag. 22. p. 253. 1886; C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. 35. p. 377. 1899; H. Nagaoka a. K. Honda, Phil. Mag. 4. p. 60. 1902.

3) G. Wiedemann, Wied. Ann. 27. p. 383. 1886.

4) K. Honda u. a., Phil. Mag. 4. p. 537. 1902.

tisierungskraft durch Torsion miteinander sich ähnlich verhalten. Bei der Torsion eines Eisendrahtes im schwachen Felde steigt die Magnetisierung erst und nimmt dann allmählich ab<sup>1)</sup>; in starken Feldern findet beständige Abnahme der Magnetisierung statt; bei der Magnetisierung eines tordierten Eisendrahtes ist das Verhalten der Torsion analog wie für die Magnetisierung. Beim Nickel<sup>2)</sup> ist die Wirkung der Torsion auf die Magnetisierung wieder gerade entgegengesetzt wie im Eisen; gleiches gilt auch von der Wirkung der Magnetisierung auf die Torsion. In starken Feldern dagegen verhält sich der Nickeldraht gleich wie Eisendraht; man beobachtet beständige Abnahme der Magnetisierung durch Torsion bez. der Torsion durch Magnetisierung. Kobalt verhielt sich wie Eisen und Nickel in starken Feldern.<sup>3)</sup> Dabei haben wir die Ähnlichkeit zwischen der Torsionskraft und der Magnetisierungskraft durch Torsion bestätigt und somit auch deren mechanische Analogien in  $P_m$  und  $\mathfrak{S}_m$  gewonnen.

Um das Verhalten eines gedehnten Drahtes zu studieren, setzen wir den Parameter gleich  $\delta$  und die kinetische Energie

$$T = \frac{A}{2} \dot{j}^2 + \frac{\beta}{2} J^2 + \gamma \dot{j} J.$$

Eine ähnliche Betrachtung wie für den tordierten Draht zeigt das Vorhandensein der fünf Größen; nämlich

$$\Pi(\delta) = -\frac{d}{d\delta}(\gamma J), \quad \mathfrak{S}_m(\delta) = \beta J, \quad \mathfrak{S}_s(\delta) = \beta J,$$

$$P_m(\delta) = \frac{1}{2} \frac{\delta(\beta J^2)}{\delta \delta} \quad \text{und} \quad P_s(\delta) = \frac{\delta(\gamma J)}{\delta \delta} \dot{j},$$

welche dieselbe Bedeutung für den gedehnten Draht haben, wie oben für den tordierten Draht angedeutet worden ist.

Beim Eisen ist die Magnetisierungskraft  $\mathfrak{S}_m(\delta)$ , welche durch Dehnung eines magnetischen Drahtes entsteht, von der Magnetisierung abhängig, für schwache Magnetisierung wächst sie bis zu einem Maximum und nimmt dann allmählich ab<sup>4)</sup>; beim Nickel ist das Verhalten einfach und der Magneti-

1) Lord Kelvin, Phil. Trans. für 1879. p. 72.

2) H. Nagaoka, Journ. Coll. Sci., Tokyo 2. p. 283. 1888; 3. p. 189. 1890.

3) K. Honda u. a., Phil. Mag. 4. p. 537. 1902.

4) E. Villari, Pogg. Ann. 126. p. 67. 1868; J. A. Ewing, Phil Trans. 176. 1885.

sierung entgegengesetzt, ohne ein Maximum zu erreichen<sup>1)</sup>; beim Kobalt ist das Verhalten dem Eisen gerade entgegengesetzt.<sup>2)</sup> Untersucht man die scheinbare Änderung der Dehnungskonstante durch Magnetisierung, so zeigen Eisen, Nickel und Kobalt ähnliches Verhalten wie für die Magnetisierungskraft durch Dehnung<sup>3)</sup>; diese Analogien ersieht man im Ausdruck für  $P_m(\delta)$  und  $\mathfrak{S}_m(\delta)$ .

Beim Eisen und Nickel hat man auch einen äußerst kleinen Wert für die Dehnungskraft durch Hindurchfließen eines elektrischen Stromes gefunden<sup>4)</sup>, welche ihre Analogie in  $P_e(\delta)$  besitzt, aber unsere experimentelle Kenntnis der Größen  $H(\delta)$  und  $\mathfrak{S}_e(\delta)$  ist noch mangelhaft. Man braucht kaum zu sagen, daß diese elektromotorischen und Magnetisierungskräfte, wenn sie überhaupt existieren, sehr klein und ziemlich schwer von Störungen zu trennen sein müssen.

Diese verschiedenen Beziehungen sind meistens nur in qualitativer Hinsicht bestätigt worden; genau gesprochen müssen wir stets die Hysterese, die diese Erscheinungen begleitet, berücksichtigen; die wirklich beobachteten Erscheinungen sind daher viel komplizierter, als man mit Hilfe eines einfachen bityklischen Systems erläutern kann.

Tokyo, Phys. Institut der Universität.

1) J. A. Ewing u. G. C. Cowan, *Phil. Trans.* 189. p. 325. 333. 1888.

2) C. Chree, *Phil. Trans.* 181A. p. 329. 1890; H. Nagaoka u. K. Honda, *Phil. Mag.* 4. p. 54. 1902.

3) K. Honda u. a., *Phil. Mag.* 4. p. 459. 1902.

4) A. Righi, *Anm. di Bologna*, 4. 1879; S. Bidwell, *Proc. Roy. Soc.* 51. p. 495. London 1892; K. Honda, *Journ. Coll. Sci.* 13. p. 77. Tokyo 1900.

(Eingegangen 4. Oktober 1903.)

## 117. Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen.

Von R. Wachsmuth in Rostock.

Die Schwingungen tönender Luftsäulen sind vor Jahren ein Gegenstand des Studiums für den Jubilar<sup>1)</sup> gewesen; so mag Hr. Boltzmann ein kleines Interesse vielleicht auch der nachfolgenden Verwertung solcher Schwingungen entgegenbringen. Es soll gezeigt werden, daß sich Dichtebestimmungen in einfacher Weise durch die Änderung der Tonhöhe ein und derselben kleinen Labialpfeife ausführen lassen, wenn man diese nacheinander von verschiedenen Gasen oder Dämpfen durchströmen läßt.

Diese Erscheinung hat man wiederholt zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit  $v$  benutzt, indem man die Schwingungszahl  $n$  der Pfeife und die Wellenlänge  $\lambda$ , also

$$v = \lambda n$$

ermittelte. Andererseits ist diese Geschwindigkeit unter guter Übereinstimmung mit dem Experiment auch aus der bekannten Dichte  $d$  und dem Druck  $p$  eines Gases berechnet worden. Es gilt die Gleichung

$$v = \sqrt{\frac{\kappa p(1 + \alpha t)}{d}},$$

wobei  $\kappa$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeutet. Durch Kombination beider Gleichungen kommt man zu einem Ausdruck für die Dichte, welcher ihre Bestimmung auf experimentellem Wege gestattet. Wenn man die Dichten auf Luft bezieht, also  $d_0 = 1$  setzt, so erhält man für ein beliebiges Gas:

$$d = \frac{\kappa p(1 + \alpha t) \lambda_0^2 n_0^2}{\kappa_0 p_0(1 + \alpha t_0) \lambda^2 n^2}.$$

Hier beziehen sich sämtliche mit Index 0 versehene Größen

1) A. Toepler u. L. Boltzmann, Pogg. Ann. 141. p. 321. 1870.

auf Luft. Bläst man nun dieselbe Pfeife mit zwei verschiedenen Gasen an, so ist die Wellenlänge konstant und nur die Tonhöhe verändert sich, entsprechend dem wechselnden  $v$ . Es bleibt also als endgültige Formel:

$$d = \frac{\alpha p (1 + \alpha t) n_0^2}{\alpha_0 p_0 (1 + \alpha t_0) n^2}.$$

Ist der Wert von  $\alpha$  bekannt, so kann man hiermit unmittelbar die Dichte bestimmen.

Legt man — wie dies bei Molekulargewichtsbestimmungen meist der Fall — nicht Wert auf absolut genaue Resultate, sondern begnügt sich mit einer Ungenauigkeit von maximal 10 Proz., so lassen sich weitere Abkürzungen anbringen, die durch die experimentelle Erfahrung gegeben sind. Zunächst für Gase: Hier wird man Luft wie Gas bei derselben Zimmertemperatur benutzen können, die Temperaturkorrektion also fortlassen dürfen. Dagegen wird eine Unkenntnis des Verhältnisses der spezifischen Wärmen in der Tat einen Fehler bedingen, wenn  $\alpha$  von 1,4 wesentlich abweicht. Bei bekannter Dichte läßt sich hier der Wert von  $\alpha$  bequem ermitteln. Sonst setzt man näherungsweise  $\alpha = \alpha_0$ . — Der Druck fällt aus der Gleichung heraus, weil der zum Ansprechen der Versuchspfeife notwendige Überdruck stets klein ist gegenüber dem Druck der Atmosphäre.

Für Dämpfe tritt als Erleichterung hinzu, daß hier  $\alpha$  für hochmolekulare Verbindungen nur wenig von 1,1 abweicht. Benutzt man Dampf von 100° und vergleicht mit Luft von Zimmertemperatur, so fallen die  $\alpha$ -Werte und die Temperaturkorrekturen fort, weil sich die Quotienten gegenseitig ziemlich genau aufheben. Es bleibt dann

$$d = \frac{n_0^2}{n^2}.$$

In der Folge sollen zuerst die Apparate beschrieben und sodann für einige Gase und Dämpfe die erzielten Resultate als Proben für die Methode mitgeteilt werden.

Die Apparate bestehen im wesentlichen aus einer mit einigen Schutzhüllen versehenen Versuchspfeife, die mit dem Gasometer oder dem Verdampfungsapparat verbunden wird, und einer als Vergleichspfeife dienenden regulierbaren Stimm-pfeife.

Aus einer 10 cm langen und 1,1 cm weiten, dünnwandigen Messingröhre wurde eine kleine offene Labialpfeife mit gerader Lippe angefertigt. Der Fuß der Pfeife ist 8,3 cm lang, die Maulweite beträgt 0,3 cm.

Derartig kleine Pfeifen erhalten im Handel stets einen gekrümmten Rand der Lippe (vgl. Fig. 1 a). Das hat den Vorteil, daß der Grundton nicht so leicht in die Obertöne umspringt, vielmehr wegen der verschiedenen Länge der Luftlamelle auch bei etwas verändertem Druck ein

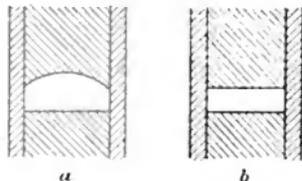


Fig. 1.

Resonanzton zustande kommt. Jedoch hängt die Höhe dieses Tones in ziemlich weiten Grenzen von der Stärke des Anblasens ab, wie man sich leicht an jeder kleinen derartigen Pfeife überzeugen kann. Wenn das für gewöhnlich nicht störend ins Gewicht fällt, so liegt es an der zumeist ziemlich eng begrenzten Stärke des verwendeten Winddruckes. Anders eine gerade Lippe (Fig. 1 b). Hier hält sich die Höhe des Grundtones fast ganz unverändert, freilich springt aber der Ton viel leichter in die Oktave. Diese Gefahr liegt jedoch bei den schwachen, hier verwendeten Drucken (ca. 10—20 cm Wasser) nicht vor, während es wichtig ist, die Höhe von dem Druck unabhängig zu machen. — Kleine Maulweiten bedingen leichteres Ansprechen.

Die Pfeife erhielt einen Ansatzschlauch und wurde durch einen Kork in eine 3 cm weite und 20 cm lange Glasröhre eingeführt (vgl. Fig. 2), damit eine Gas- oder Dampfhülle von gleicher Art wie der Blasestrom gesichert ist. Ein vielfach ausgezackter Kork hält die Versuchspfeife leicht in axialer Lage, ein Verschlußkork mit kleiner Durchbohrung läßt am anderen Ende der Glasröhre nur so viel Dampf austreten, als in die Pfeife eintritt. Auch diese Öffnung muß für den Anfang nahezu verschlossen werden, damit sich zuerst ein Überdruck einstellt und die vorhandene Luft verdrängt wird.

Durch die umhüllende Röhre sinkt die Tonhöhe der Pfeife. Die Schwingungszahl muß also auch für Luft in dieser Hülle neu bestimmt werden.



Handelt es sich um ein *Gas* von Zimmertemperatur, so ist der Apparat damit fertig. Für Gase, die leichter sind als Luft, richtet man die Pfeife nach unten, sonst erhält sie eine nach oben gerichtete Lage. Man wird dann die Pfeife mit dem Schlauchansatz an das betreffende Gasometer anschließen. Ist der Druck hier zu gering, so kann man eine Drucksteigerung durch Zwischenschaltung einer Gummiballvorlage erzielen, wie solche für Wasserzersetzer in Gebrauch sind.

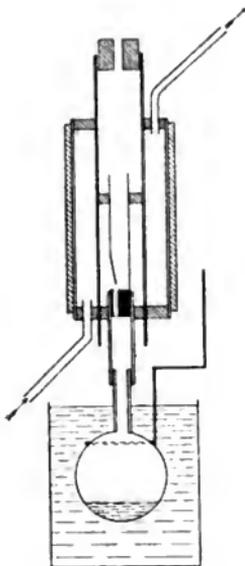


Fig. 2.

Die Hauptverwendung wird diese Methode aber für Bestimmung der Dichte von *Dämpfen* haben. Hier liefert eine Glaskugel mit Ansatzrohr, wie sie für die Dampfdichtebestimmung nach Dumas gebraucht wird, den nötigen Dampf. Die Füllung mit Flüssigkeit geschieht in der üblichen Weise durch Ansaugen. Man verwendet etwas mehr Substanz, als für die Dumasseche Methode nötig, um den Verdampfungsprozeß länger auszudehnen. Die Verdampfung erfolgt in einem Bade von konstanter Temperatur. Dampf derselben Temper-

ratur wird durch einen Heizmantel geschickt. Zu diesem Zweck erhielt das Glasrohr, welches mit Dampf erfüllt werden soll, noch einen koaxialen Mantel von 6 cm Durchmesser und 14 cm Länge (vgl. Fig. 2) mit Zuleitung und Ableitung für den durchströmenden Dampf. Ich habe bei meinen Versuchen siedendes Wasser als Bad und Wasserdampf als Anheizung des Zylinders benutzt. Die Pfeife und ihre Umhüllungen waren an einem eisernen Stativ befestigt, ebenso ein Halter, der die Glaskugel unter Wasser hielt.<sup>1)</sup>

Nachdem das Bad in starkes Sieden gekommen und auch

1) Der Apparat wird in verbesserter Gestalt durch die Firma Kaehler & Martini in Berlin geliefert.

der Mantel durch den durchströmenden Dampf hinlänglich erwärmt ist, kann der Versuch beginnen.

Der Versuch selbst gestaltet sich äußerst einfach. Man schiebt den Glasballon in das untere Schlauchende der Pfeife bis an den Halter, hebt das Stativ mit dem ganzen Apparat in die Höhe und senkt diesen in das Bad. Sofort oder innerhalb einer halben Minute (je nach der Höhe des Siedepunktes der Substanz) fängt die Pfeife an zu tönen und hält die fast sofort erreichte Tonhöhe, bis die Flüssigkeit in dem Ballon verdampft ist. Die Tonhöhe aber bestimmt man mit Hilfe einer Stimmpfeife. Die Einstellung läßt sich leicht auf 1 mm genau machen. Die Dichte bestimmt man dann nach dem oben Gesagten als  $d = n_0^2/n^2$ .

Die Berechnung der Schwingungszahl der Stimmpfeife aus den Dimensionen gestaltet sich auch bei Anwendung der Cavalier-Colschen Formel ziemlich fehlerhaft, sobald die Tiefe der Pfeife groß wird gegen ihre Länge. Ich habe daher meine Stimmpfeife mit einer willkürlichen Millimeterskala versehen und die Höhe der eingestellten Töne auf einem Monochord ermittelt. Als solches war bequem ein 1 m langer Eisendraht von 0,1 mm Dicke, der mit einem Gewicht von  $1\frac{1}{2}$  kg gespannt war. Für ganz hohe Töne (Wasserstoff) empfiehlt sich die Anwendung der Galtonpfeife. Sind die Schwingungszahlen einmal ermittelt, so würde man praktischerweise diese oder auch gleich (wenn man immer dieselbe hohe Temperatur benutzt) die Dichten auf dem Stempel der Stimmpfeife anbringen. Es wird dann jede Rechnung überflüssig. Aber auch so erfordert eine Dampfdichtebestimmung nur noch wenige Minuten.

Über den Grad der erreichten Genauigkeit werden am besten einige Resultate ein Urteil gewähren. Dabei ist hervorzuheben, daß eine Wiederholung des Experimentes stets genau dieselben Einstellungen der Vergleichspfeife ergab, die Bestimmung der Tonhöhe der Vergleichspfeife am Monochord dagegen wegen der verschiedenen Klangfarbe Fehlern ausgesetzt war und mehrfach wiederholt werden mußte. Gerade diese aber läßt sich dauernd festlegen.

Von Gasen wurden mit dem definitiven Apparat, aber unter Benutzung eines weiteren Rohres nur Leuchtgas und

Kohlensäure untersucht. Die Tonhöhe der Pfeife betrug für Luft 1720 Schwingungen. Die Rechnungen gestalten sich immer gleich: Bestimmung der Schwingungszahl durch Beziehen auf die Länge der Monochordsaite für  $a_1 = 435$ , Bildung des Quotienten der Schwingungszahlen und Quadrierung. Für die Ausrechnung genügt der Rechenschieber. Für Kohlensäure ist die Rechnung unten durchgeführt.

Für *Leuchtgas* pflegen Bestimmungen auf der Wage Werte zwischen 0,38 und 0,40 zu geben. Die akustische Methode ergab ohne Korrektion 0,395.

Für *Kohlensäure* ( $d = 1,519$ ) wurde das Resultat mit  $\kappa/\kappa_0$  d. h.  $1,3/1,4$  multipliziert und die Dichte zu 1,50 gefunden, nämlich:

$$\frac{36,4}{11,7} 435 = 1352. \quad \left| \left( \frac{1720}{1352} \right)^2 = 1,62 \quad \left| \quad 1,62 \frac{1,3}{1,4} = 1,50.$$

Für Dämpfe war das übergeschobene Glasrohr so eng, daß die wesentliche Erniedrigung der Tonhöhe auf 1615 Schwingungen eintrat. Die Resultate sind folgende:

<i>Benzol:</i>	$d = 2,73$	woraus	Molekulargewicht	79	statt	78
<i>Äthylbromid:</i>	$d = 3,8$	„	„	110	„	109
<i>Chloroform:</i>	$d = 4,09$	„	„	118	„	119
<i>Tetrachlorkohlenstoff:</i>	$d = 5,38$	„	„	156	„	154

Die Brauchbarkeit dieser Resultate zeigt die Berechtigung der erwähnten Vernachlässigungen. — Es wäre gewiß interessant, nach der vorliegenden Methode die Dichte von dissoziierten Dämpfen zu untersuchen, doch ist das aus Mangel an Zeit unterblieben.

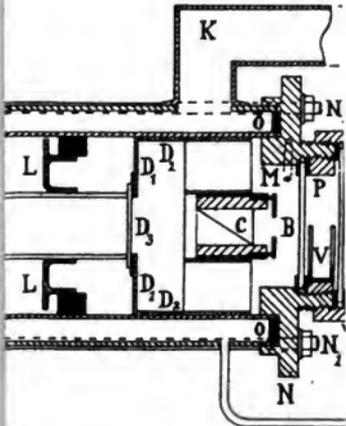
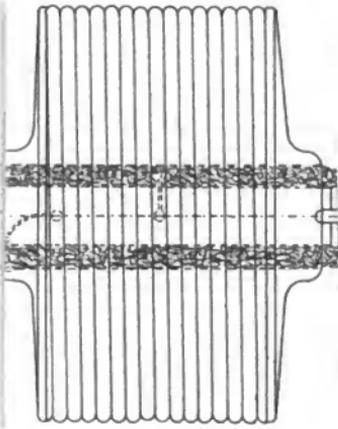
(Eingegangen 4. Oktober 1903.)

## Namenverzeichnis der Mitarbeiter.

	Seite		Seite
Abraham, M. . . . .	85	Forch, C. . . . .	696
Andrade, J. . . . .	51	Frege, G. . . . .	656
Arrhenius, S. . . . .	860	Frischauf, J. . . . .	1
<b>Bäcklund, A. V.</b> . . . . .	<b>224</b>	<b>Garbasso, A.</b> . . . . .	<b>469</b>
Bancroft, W. D. . . . .	553	Goldhammer, D. A. . . . .	410
Barus, C. . . . .	204	Graetz, L. . . . .	477
Behn, U. . . . .	610	Granqvist, G. . . . .	799
Benndorf, H. . . . .	691	Grünwald, J. . . . .	518
Berg, O. . . . .	793	Grunmach, L. . . . .	460
Bjerkness, V. . . . .	455	Guglielmo, G. . . . .	341
du Bois, H. . . . .	809	<b>Hall, E.</b> . . . . .	<b>899</b>
Borgmann, J. . . . .	76	Haschek, E. . . . .	497
Brace, D. B. . . . .	576	Hasenöhr, F. . . . .	642
Bredig, G. . . . .	839	de Heen, P. . . . .	43
Brunn, H. . . . .	94	Heydweiller, A. . . . .	4
Bryan, G. H. . . . .	123	van't Hoff, J. H. . . . .	233
Burbury, S. H. . . . .	542	Hoffmann, R. . . . .	600
<b>Cardani, P.</b> . . . . .	<b>501</b>	Houllevigue, L. . . . .	62
Chwolson, O. . . . .	28	<b>Jäger, G.</b> . . . . .	<b>313</b>
Conrad, V. . . . .	691	Jahnke, E. . . . .	487
Curry, Ch. E. . . . .	282	Jones, H. C. . . . .	105
Czermak, P. . . . .	80	<b>Kayser, H.</b> . . . . .	<b>38</b>
Czuber, E. . . . .	266	Kiebitz, F. . . . .	610
<b>Duhem, P.</b> . . . . .	<b>13</b>	Killing, W. . . . .	715
<b>Ebert, H.</b> . . . . .	<b>448</b>	Knott, C. G. . . . .	333
Edelmann, M. Th. . . . .	815	Kobald, E. . . . .	422
Exner, Fr. . . . .	600	König, W. . . . .	832
Exner, F. M. . . . .	652	Kohl, E. . . . .	678
<b>Feussner, W.</b> . . . . .	<b>537</b>	Korn, A. . . . .	277
Finger, J. . . . .	752	Kossonogoff, J. . . . .	882
		Kostersitz, K. . . . .	497
		Kuenen, J. P. . . . .	483

	Seite		Seite
van Laar, J. J. . . . .	316	Riecke, E. . . . .	168
Lampa, A. . . . .	146	Righi, A. . . . .	730
Lampe, E. . . . .	215	Runge, C. . . . .	260
Larmor, J. . . . .	590		
Le Blanc, M. . . . .	183	<b>Sagnac, G.</b> . . . . .	528
Lecher, E. . . . .	739	Schiller, N. . . . .	350
Lehmann, O. . . . .	287	Schiötz, O. E. . . . .	618
Levi, M. G. . . . .	183	Schuster, A. . . . .	569
Lorentz, H. A. . . . .	721	Siertsema, L. H. . . . .	780
		von Smoluchowski, M. . . . .	626
<b>Mach, E.</b> . . . . .	441	Sommerfeld, A. . . . .	848
Mache, H. . . . .	137	Stark, J. . . . .	399
Margules, M. . . . .	585	Starke, H. . . . .	667
Mathias E. . . . .	817	von Sterneck, R. . . . .	687
Matthiessen, L. . . . .	141	Strauss, E. . . . .	277
Melander, G. . . . .	789	Streintz, F. . . . .	196
Merritt, E. . . . .	890	Sutherland, W. . . . .	373
Meyer, St. . . . .	68		
Meyer, W. Fr. . . . .	386	<b>Traube, J.</b> . . . . .	430
Mie, G. . . . .	326	Trevor, J. E. . . . .	493
Moser, J. . . . .	745		
		van der Waals, J. D. . . . .	305
<b>Nagaoka, H.</b> . . . . .	916	Wachsmuth, R. . . . .	923
Neesen, F. . . . .	742	Walker, G. W. . . . .	242
Nernst, W. . . . .	904	Walter, B. . . . .	647
Neumann, C. . . . .	252	Wassmuth, A. . . . .	555
Nichols, E. L. . . . .	890	Webster, A. G. . . . .	866
		Wegscheider, R. . . . .	367
von Obermayer, A. . . . .	299	Wehnelt, A. . . . .	160
		Weinmayr, F. . . . .	839
<b>Pellat, H.</b> . . . . .	150	Weinstein, B. . . . .	510
Pfaundler, L. . . . .	71	Wiedemann, E. . . . .	826
Planck, M. . . . .	113	Wien, W. . . . .	174
Polis, P. . . . .	766		
		<b>Zindler, K.</b> . . . . .	34
<b>Reinganum, M.</b> . . . . .	876		
Richarz, F. . . . .	706		

C



# Niederschlagskarte

der Flussgebiete

## AHR, ERFT und ROER

auf Grund zehnjähriger Beobachtungen

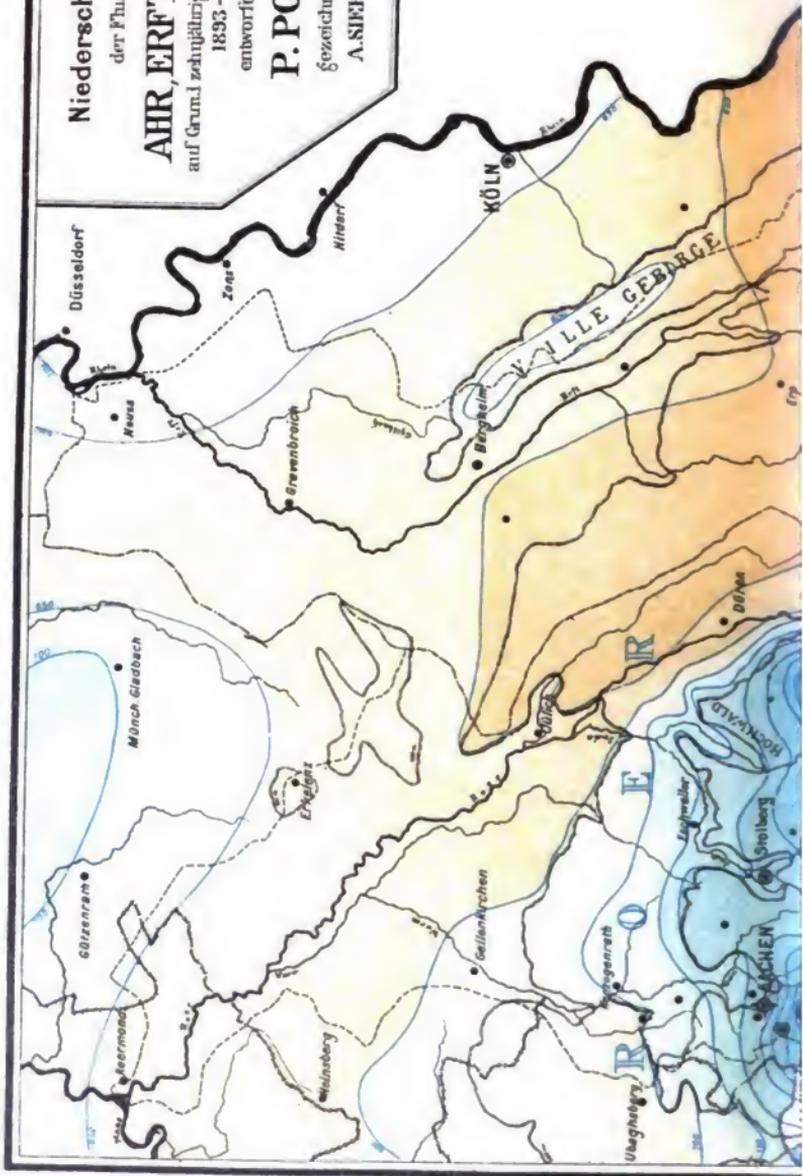
1893 - 1902

entworfen von

**P. POLS**

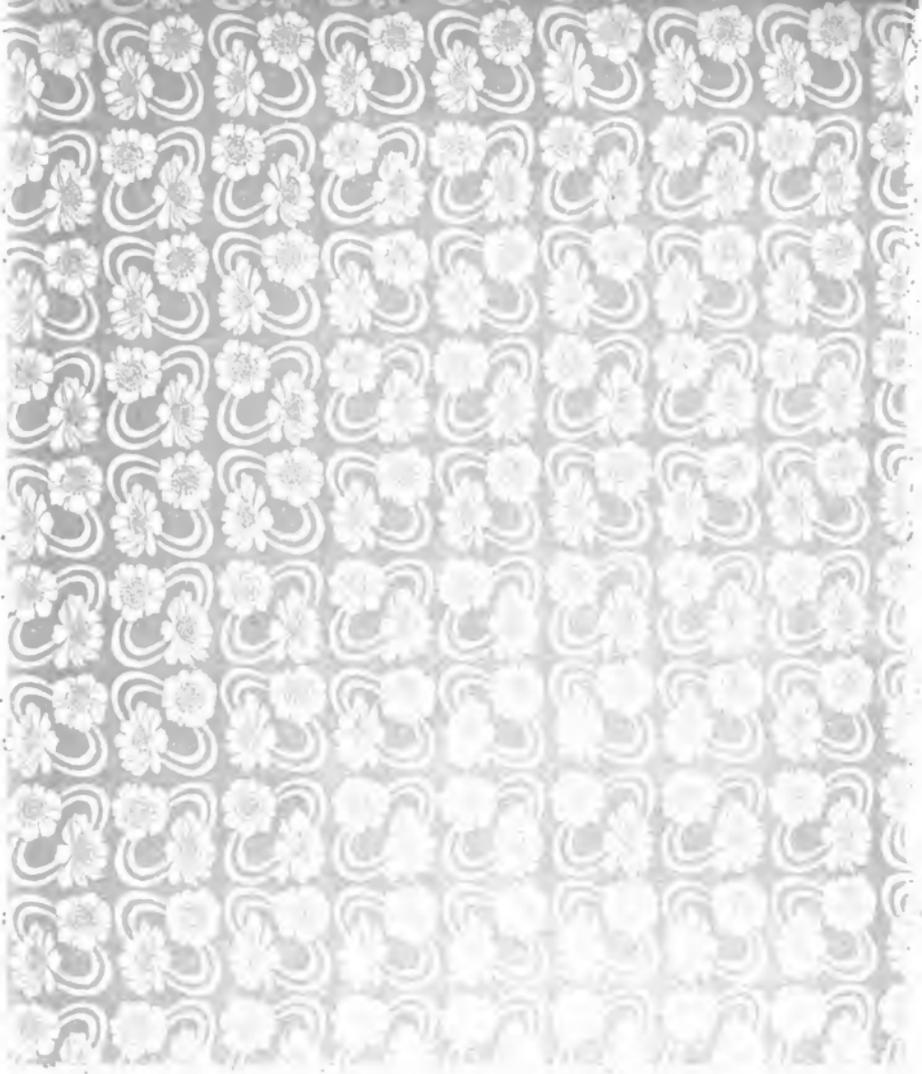
gezeichnet von

**A. SIEBERG**









QC 3 .F41 C.1  
Festschrift Ludwig Boltzmann g  
Stanford University Libraries



3 6105 038 833 112

STANFORD UNIVERSITY LIBRARIES  
CECIL H. GREEN LIBRARY  
STANFORD, CALIFORNIA 94305-6004  
(415) 723-1493

All books may be recalled after 7 days

DATE DUE

DOC OCT 25 1995

JAN 08 1996

