



187203

Tom V, k. 1

BIBLIOTHECA
UNIV. ZAGREB.
CLACOVENSIS



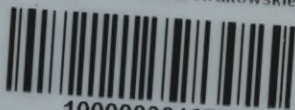
10196



187203

II

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000301672

A. EINLEITENDE ARTIKEL.

KD 51(031)



Acc. No. _____

B.



III 16677

V 1. MAASS UND MESSEN.



VON
C. RUNGE
IN HANNOVER.



Inhaltsübersicht.

1. Die Messungsskalen.
2. Indirekte Vergleichung oder Messung.
3. Die Beziehungen zwischen den Einheiten verschiedenartiger Grössen.
4. Die Messung der Zeit.
5. Die Messung der Länge.
6. Die Wellenlänge als Längenmaass.
7. Die Messung der Masse.
8. Die Beziehungen zwischen den Einheiten der Zeit, der Länge und der Masse.
9. Das absolute Maasssystem.
10. Abarten des absoluten Maasssystems. Das technische Maasssystem.
11. Die praktischen Einheiten.

Litteratur.

- C. F. Gauss*, Intensitas vis magneticae ad mensuram absolutam revocata. Göttingen 1832, Werke 5, p. 81—118 u. Erdmagnetismus und Magnetometer, 1836; *ibid.*, p. 313—344, insbes. p. 325.
- J. Clerk Maxwell*, Treatise on Electricity and Magnetism 1, Art. 1 bis 6; 2, Art. 620 bis 629. 2. Aufl. Cambridge 1881.
- F. W. Bessel*, Darstellung der Untersuchungen und Maassregeln, welche in den Jahren 1835 bis 1838 durch die Einheit des preussischen Längenmaasses veranlasst worden sind, Berlin 1839.
- Mechain et Destambre*, Base du système métrique décimal, Paris 1806, 1807, 1810, 3 Bde.
- J. D. Everett*, Units and physical Constants, London 1879.
- G. Bigourdan*, Le système métrique des poids et mesures, Paris 1901, 2 Bde.
- F. Kohlrausch*, Leitfaden der praktischen Physik, 9. Aufl. Leipzig 1900.
- C. E. Guillaume*, Les unités de mesure: Rapports présentés au congrès international de physique, p. 78—100. Paris 1900.
- J. R. Benoît*, De la précision dans la détermination des longueurs en métrologie. Rapports présentés au congrès international de physique, p. 30—77, Paris 1900.
- B. Weinstein*, Handbuch der physikalischen Maassbestimmungen, Berlin 1886, 1888, 2 Bde.

Akt. Nr. 3904/50

Die folgenden Zeitschriften sind der Hauptsache nach dem Gegenstande dieses Artikels gewidmet:

Comité international des Poids et Mesures. Procès-Verbaux des séances de 1875/76—1900, Paris, 22 Bde.

Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, 11 Bde, 1. Bd. Paris 1881.

Metronomische Beiträge, herausg. von der kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission, Heft 1—7, Berlin 1870—1875.

Wissenschaftliche Abhandlungen der kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission (Fortsetzung der metronomischen Beiträge). Berlin, in zwanglosen Bdn.

Mitteilungen der kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission. 1886—1902. Berlin.

Verhandlungen der allgemeinen Konferenzen der internationalen Erdmessung, Berlin von 1884 an.

Veröffentlichungen des kgl. preussischen Geodätischen Institutes, Berlin.

1. Die Messungsskalen. Die Beschreibung wenig bekannter Erscheinungen besteht in ihrer Vergleichung mit besser bekannten. Wenn der Grad einer Eigenschaft mitgeteilt werden soll, so geschieht es dadurch, dass man einen bekannten Fall angiebt, bei dem die Eigenschaft in demselben oder nahezu demselben Grade auftritt oder besser zwei bekannte Fälle, wo die Eigenschaft das eine Mal in geringerem, das andere Mal in stärkerem Grade auftritt. Dazu müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Erstens muss man entscheiden können, in welchem von zwei gegebenen Fällen die Eigenschaft in höherem Grade vorhanden ist, und zweitens muss in den zum Vergleich herangezogenen Fällen der Grad der Eigenschaft unverändert festgehalten werden. Im allgemeinen wird keine der beiden Voraussetzungen in aller Strenge zutreffen. Die Unvollkommenheit unserer Sinne wird es verhindern, sehr geringe Unterschiede noch zu erkennen, und wir werden uns keine Sicherheit verschaffen können, dass bei dem Vergleichsobjekt eine Eigenschaft in unverändertem Grade beibehalten wird.

Ordnet man eine Reihe von Körpern nach dem Grade, in dem bei ihnen eine gewisse Eigenschaft auftritt, und denkt man sich die Unterschiede so gering, dass sie eben noch mit Sicherheit wahrnehmbar sind, so bietet sich für die Unveränderlichkeit eine gewisse Gewähr darin, dass ein Körper seine Stellung in der Reihe unverändert beibehält. Ändert sich die Stellung eines Körpers in der Reihe, während alle übrigen sie unverändert beibehalten, so wird man, wenn keine andern Gründe vorliegen, die Annahme vorziehen, dass der eine Körper sich geändert hat.

Durch eine solche als unverändert angesehene Reihe von Körpern oder von Fällen, in denen eine Eigenschaft auftritt, ist es nun mög-

lich, den Grad einer Eigenschaft durch Zahlen zu bezeichnen, indem man jener Reihe die Reihe der ganzen Zahlen zuweist und nun einen beliebig gegebenen Grad dadurch bezeichnet, dass man die beiden Zahlen angiebt, die den beiden benachbarten Fällen entsprechen, oder die Zahl des Falles, dessen Grad von dem gegebenen nicht mehr unterschieden wird.

So geschieht z. B. die Abschätzung der Intensitäten der Linien eines Spektrums, indem man in einem gegebenen Spektrum von der schwächsten zur stärksten Linie eine Reihenfolge von Linien verschiedener Intensitätsgrade auswählt und die übrigen in diese Reihe einordnet. Selbst wenn die Abstufungen nicht zahlreich und die Intensitätsvergleiche unsicher ist, so kann man einer solchen Bestimmung einen gewissen Wert für die Beschreibung der Erscheinungen doch nicht absprechen¹⁾. Ein anderes Beispiel bietet die *Mohs'sche Härteskala*²⁾.

Diese Art den Grad einer Eigenschaft durch eine Zahl zu bezeichnen, ist jeder beliebigen Verfeinerung fähig. Sobald durch verbesserte Methoden noch geringere Abstufungen mit Sicherheit unterschieden werden, so lassen sich in die Reihe andere Fälle einschieben. Werden für die ursprüngliche Reihe die ganzen Zahlen beibehalten, so können wir etwa, wenn durch die neu eingeschobenen Fälle jedes der vorigen Intervalle in zehn kleinere zerlegt wird, diesen die ganzen Zahlen und das betreffende Zehntel zuweisen. Eine unbegrenzte Verfeinerung würde jedem Grade eine und nur eine bestimmte rationale oder irrationale Zahl zuweisen. Diese ein-eindeutige Abbildung ist nur darin nicht willkürlich, dass von zwei Graden dem stärkeren Grade auch die grössere Zahl entsprechen muss. Irgend eine andere Gradskala müsste also eine ein-eindeutige Abbildung der ersten Skala sein, die nur die Voraussetzung zu erfüllen braucht, *dass von zwei Zahlen der grösseren Zahl auch in der Abbildung die grössere entspricht*.

Man wird die Willkürlichkeit der Abbildung einschränken, wenn man nicht nur definieren kann, was darunter verstanden wird, dass ein Körper die Eigenschaft in stärkerem oder schwächerem Grade besitze als ein anderer, sondern auch definiert, was darunter verstanden sein soll, dass der Unterschied in den Graden zweier Fälle grösser oder kleiner sei als der Unterschied in den Graden zweier andern Fälle.

Sobald eine solche Definition vorliegt, kann man die Abbildung

1) *H. Kayser*, Handbuch der Spektroskopie. Einleitung, p. XXII. Leipzig 1900.

2) *F. Mohs*, Naturgeschichte des Mineralreiches, p. 331, Wien 1832. Härtegrade: 1. Talk, 2. Steinsalz oder Gyps, 3. Kalkspath, 4. Flussspath, 5. Apatit, 6. Orthoklas, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant.

so einrichten, dass wenn die Unterschiede zweier Gradpaare einander gleich sind, auch die Unterschiede der entsprechenden Zahlenpaare einander gleich sind. Man lässt zu dem Ende zwei beliebigen Intensitätsgraden zwei willkürliche Zahlen A und B ($A < B$) entsprechen nur so, dass dem stärkeren Grade die algebraisch grössere Zahl B zukommt. Ein dritter Intensitätsgrad werde dann mit Hülfe der gegebenen Definition ausgesucht, der gegen den stärkeren der ersten beiden denselben Unterschied aufweist wie diese. Diesem Intensitätsgrad wird die Zahl $B + (B - A)$ zugewiesen u. s. w. nach oben und nach unten. Auf diese Weise erhält man eine Reihe von äquidistanten Zahlen, denen Intensitätsgrade mit gleichen Unterschieden entsprechen. In ähnlicher Weise kann man durch die gegebene Definition des grösseren oder kleineren Unterschiedes zwischen je zwei aufeinander folgenden Graden eine beliebige Anzahl einschalten, von denen je zwei aufeinander folgende den gleichen Unterschied haben. Diesen lässt man die Zahlen entsprechen, die das betreffende Zahlenintervall in ebenso viel gleiche Teile teilen.

Durch die beiden Definitionen des stärkeren oder schwächeren Grades und des grösseren oder kleineren Gradunterschiedes ist die Willkürlichkeit der Abbildung bis auf die Wahl der beiden Zahlen A und B bestimmt. *Alle jetzt noch möglichen Abbildungen sind offenbar einander ähnlich* und unterscheiden sich nur noch durch die Lage des Nullpunktes und die Grösse des Maassstabes oder, was dasselbe ist, durch den Intensitätsunterschied, welcher dem Zahlenunterschiede 1 entspricht. Die Zahl, die einem beliebigen Intensitätsgrade entspricht, drückt seinen Unterschied gegen den der Null entsprechenden Intensitätsgrad aus, gemessen durch den Intensitätsunterschied 1.

In manchen Fällen ist die zweite Definition schon mit der ersten gegeben, wenn nämlich der Unterschied der beiden Grössen sich wieder als eine Grösse derselben Art darstellt, wie z. B. bei der Länge von graden Linien oder von Kreisbögen desselben Radius oder bei Drehungen (Winkeln).

2. Indirekte Vergleichung oder Messung. Es ist nicht notwendig, dass man im Stande sei, die Intensitätsgrade direkt zu vergleichen. Es kann auch *indirekt* geschehen, indem man irgend eine mit der zu messenden in Verbindung stehende Eigenschaft oder Wirkung beobachtet. Nur muss die Intensität der ersten eine eindeutige Funktion der Intensität der zweiten sein. Ebenso kann man die Definition des grösseren oder kleineren Intensitätsunterschiedes auf eine mit der ersten in Verbindung stehende Eigenschaft oder Wirkung gründen.

So kann z. B. die Definition für die Vergleichung von Temperaturen und Temperaturunterschieden auf die Ausdehnung des Quecksilbers gegründet werden. Zwei Temperaturen werden danach gleich genannt, wenn ein gegebenes Quantum Quecksilber bei beiden Temperaturen unter demselben Druck dasselbe Volumen besitzt. Zwei Temperaturunterschiede werden gleich genannt, wenn für beide die Volumänderung des Quecksilbers die gleiche ist. Diese Definition zeigt sich von dem Quantum des Quecksilbers unabhängig, weil ein gleiches Quantum sich unter den gleichen Bedingungen ebenso ausdehnt und das Zusammengiessen beider Quanta in ihrer Ausdehnung keine Änderung bewirkt. Willkürlich bleiben dann nur noch der Nullpunkt der Temperatur und die Einheit des Temperaturunterschiedes. Statt des Quecksilbers kann man auch einen anderen Körper z. B. Luft oder Wasserstoff bei irgend einem festgesetzten Druck wählen. Das würde aber eine andere Definition der Temperatur sein, und durch Versuche kann die eine Skala auf die andere abgebildet werden³⁾. Die Luftskala würde einen grösseren Temperaturumfang definieren als die Quecksilberskala und die Wasserstoffskala abermals einen grösseren Umfang, wenn man das Quecksilber nur soweit es flüssig ist und Luft und Wasserstoff nur soweit sie gasförmig sind, verwendet. Wenn eine Skala gegen ihre Grenzen hin grössere Abweichungen von den umfassenderen Skalen zeigt, so wird man dazu neigen, die umfassenderen vorzuziehen. Das Comité international des poids et mesures hat im Jahre 1887 entschieden, das Wasserstoffthermometer zur Definition der Temperatur zu nehmen. Als feste Punkte dienen die Temperatur des schmelzenden Eises und die Temperatur des Dampfes von destilliertem Wasser unter dem normalen⁴⁾ atmosphärischen Drucke. Der Druck des Wasserstoffs ist dabei auf ein Meter Quecksilbersäule festgesetzt. Statt durch das Volumen bei konstantem Druck kann man die Temperatur auch durch den Druck des Wasserstoffs bei konstantem Volumen definieren und erhält, wenn man bei 0° den Druck gleich ein Meter Quecksilbersäule macht⁵⁾, nach den Versuchen von *Chappuis*³⁾ dieselbe Skala. Eine noch umfassendere Skala würde Helium bilden⁶⁾.

3) *P. Chappuis*, Rapports prés. au Congrès international de Physique 1, p. 131 u. f., Paris 1900.

4) Unter dem normalen atmosphärischen Drucke ist verstanden der Druck einer Quecksilbersäule von 760^{mm} Höhe und der Dichte 13,5953, die der normalen Intensität der Schwere unterworfen ist. Die normale Intensität der Schwere ist gleich der Intensität im Bureau international dividiert durch 1,0003322.

5) Der Druck ist also 1000/760 des normalen atmosphärischen Druckes.

6) *J. Dewar*, Lond. R. Inst. Proc. 1899, p. 1.

Eine andere Definition der Temperatur kann man auf die Strahlungsenergie eines schwarzen Körpers gründen. Danach heissen zwei Temperaturen einander gleich, wenn die Energie der Strahlung, welche ein Oberflächenteil des schwarzen Körpers von gegebener Fläche in gegebener Zeit in einen gegebenen Raum entsendet, bei beiden Temperaturen die gleiche ist. Zwei Temperaturunterschiede sollen gleich heissen, wenn die Unterschiede der Strahlungsenergieen einander gleich sind. Damit ist die Temperaturskala bis auf den Nullpunkt und den Wert der Skaleneinheit definiert. Vergleicht man diese Skala mit der Skala des Wasserstoffthermometers, so ergibt sich, dass sie keineswegs ähnliche Abbildungen von einander sind. Es zeigt sich aber, dass bei geeigneter Annahme der Nullpunkte die Abbildung durch eine einfache rechnerische Beziehung der entsprechenden Zahlen dargestellt wird, soweit die Beobachtungen reichen. Die Zahlen des Wasserstoffthermometers sind bei geeigneter Annahme der Nullpunkte sehr nahe proportional den vierten Wurzeln aus den Zahlen der Skala der Strahlungsenergieen. Wenn man hier also die vierten Wurzeln zur Definition der Temperatur verwendet, so bleibt man mit der Skala des Wasserstoffthermometers in Übereinstimmung und hat zugleich den Vorteil der umfassenderen Skala, welche die Beobachtung der Strahlungsenergieen gewährt. Die praktische Verwendung dieses Gedankens ist möglich geworden, seitdem man die Abhängigkeit der Strahlungsenergie von der Wellenlänge sowohl wie von der Temperatur kennt. Man kann darnach allein durch Helligkeitsmessungen in der gleichen Farbe die Temperatur des strahlenden Körpers bestimmen⁷⁾.

Viele andere Wirkungen der Temperatur auf die Körper können zur Definition der Temperatur verwendet werden. So sind z. B. sehr zweckmässige Instrumente auf die Änderung gegründet, die der elektrische Widerstand eines Metalldrahtes durch die Temperatur erfährt⁸⁾. Auch der Zusammenhang der Temperatur mit der Drehung der Polarisationssebene im Quarz, mit der Doppelbrechung von Kristallen, mit der Diffusion der Gase durch poröse Wände, mit dem Brechungsindex der Gase, mit der in einem Körper vorhandenen Wärmemenge, mit der elektromotorischen Kraft zwischen verschiedenen erwärmten Lötstellen sind zur Bestimmung der Temperatur verwendet worden⁹⁾.

7) *F. Paschen* und *H. Wanner*, Berl. Ber. 1899, p. 5; *H. Wanner*, Ann. d. Physik 2 (1900), p. 141 und Physikal. Zeitschr. 1 (1900), p. 226 u. 3 (1901), p. 112; *L. Holborn* und *F. Kurlbaum*, Berl. Ber. 1901, p. 712.

8) *H. L. Callendar* und *E. H. Griffiths*, Lond. Trans. 182 A (1891), p. 43—71 und p. 119—157.

9) *C. Barus*, Rapp. prés. au Congrès internat. de Physique 1, Paris 1900, p. 148.

Die gleiche Bemerkung gilt von der Messung jeder beliebigen Eigenschaft. Ja man kann sagen, dass im allgemeinen nicht die Eigenschaft selbst in ihrer direkten Wirkung auf unsere Sinne zur Messung verwendet wird, sondern dass in der Regel ein Zustand wahrgenommen wird, der infolge der zu messenden Eigenschaften an einem andern Körper eintritt. Die Messung ist in der Regel mit einer *Längenmessung* verbunden, es wird gewöhnlich *das Resultat der eigentlichen Messung* an einer *linearen Skala abgelesen*. So wird z. B. bei einer feinen Wägung schliesslich die Ruhelage des Zeigers durch die Beobachtungen der Umkehrpunkte auf der Skala bestimmt, die Messung des Zeitpunktes, in dem ein Sternbild den Faden im Okular eines Fernrohrs passiert, geschieht nach der Registriermethode auf der Trommel des Chronographen durch Ausmessung von Längen, die Bestimmung eines elektrischen Widerstandes mit der Wheatstone'schen Brücke ergibt sich aus der Stellung des Kontaktes auf dem Draht, der den veränderlichen Widerstand darstellt. Während der Messungsoperation können aber sehr wohl auch die Wahrnehmungen der übrigen Sinne ins Spiel kommen. Man kann z. B. im Telephon das Verschwinden eines Wechselstroms durch das Ohr bestimmen. Bei der Zeitbestimmung nach der „Aug' und Ohr“-Methode wird ein mit dem Auge wahrgenommenes Ereignis in die mit dem Ohr aufgefasste Zeitskala interpoliert; oder es wird umgekehrt die mit dem Ohr aufgefasste Skala in das Gesichtsfeld projiziert, indem man sich die entsprechenden Orte des Sternbildes als Skalenabteilungen vorstellt. Geruch und Geschmack werden bei chemischen Analysen unter Umständen verwendet, ebenso der Tastsinn z. B. um durch das seifige Gefühl einer Lösung das Auftreten einer Lauge festzustellen. Weitaus häufiger wird aber auch hier das Auge verwendet z. B. um an der Trübung oder Färbung einer Lösung die Gegenwart gewisser Stoffe zu erkennen.

3. Die Beziehungen zwischen den Einheiten verschiedenartiger Grössen. Durch den Umstand, dass man die Eigenschaft eines Körpers nicht unmittelbar misst, sondern durch eine sekundäre Wirkung, die durch sie verursacht wird, ergibt sich eine Beziehung zwischen der für diese Eigenschaft festzusetzenden Einheit und der bei der Messung dieser Wirkung festgesetzten Einheit oder Einheiten. Eine Geschwindigkeit z. B., mit der ein Körper sich bewegt, kann gemessen werden durch die Länge des Weges, der in einer gewissen Zeit zurückgelegt wird. Indem man die Einheit der Geschwindigkeit so definiert, dass dabei in der Zeiteinheit die Einheit der Weglänge zurückgelegt wird, stellt man eine Beziehung zwischen diesen drei Einheiten auf, sodass

nur zwei von ihnen willkürlich sind. *Eine Notwendigkeit so zu verfahren liegt nicht vor.* Man könnte, abgesehen von praktischen Schwierigkeiten, die Geschwindigkeit auch durch andere mit ihr verbundene Veränderungen messen, z. B. durch den Widerstand, den ein bestimmter Körper erfährt, wenn er sich mit der betreffenden Geschwindigkeit durch ein bestimmtes Medium bewegt oder durch den Stoss, den eine bestimmte Masse ausübt, wenn sie mit der betreffenden Geschwindigkeit auf eine andere ruhende Masse stösst, oder durch die Wärmemenge, welche von der Masseneinheit des Körpers entwickelt wird, wenn man ihn bremst. Vielmehr sind es praktische Gründe, die uns veranlassen, die Einheit der Geschwindigkeit auf die Einheit der Länge und der Zeit zurückzuführen. Erstens lässt sich auf diese Weise die Geschwindigkeit genau bestimmen und zweitens lässt sich die so bestimmte Einheit an einem andern Orte und zu einer andern Zeit mit Genauigkeit wiederherstellen, sodass auf diese Weise zwei Geschwindigkeiten auch an weit auseinanderliegenden Orten und zu weit auseinanderliegenden Zeiten mit Genauigkeit mit einander verglichen werden können. Als Einheiten, die sich besonders genau reproduzieren und unveränderlich aufheben lassen, hat man die Einheiten der Zeit, der Länge und der Masse erkannt. Sobald daher die Einheit irgend einer messbaren Grösse auf jene drei Einheiten genau bezogen werden kann, so ist sie auch genau reproduzierbar und unveränderlich aufzubewahren.

4. Die Messung der Zeit. Was zunächst die Zeit betrifft, so ist sie uns durch die Umdrehung der Erde gegeben, bei der wir keine Ungleichmässigkeit in der Dauer einer Umdrehung wahrzunehmen vermögen. Allerdings muss durch die Reibung der Flutwelle die kinetische Energie der Erde allmählich sich vermindern, während durch die Abkühlung der Erde eine Zusammenziehung eintritt. Das erste würde für sich eine Verminderung, das zweite eine Vergrösserung der Umdrehungsgeschwindigkeit zur Folge haben, und es ist unwahrscheinlich, dass beide Ursachen sich grade aufheben sollten. Eine Umdrehung wird durch die Beobachtung eines Gestirns erkannt, das relativ zur Erde nach Vollendung einer Umdrehung wieder dieselbe Stellung einnehmen muss, wenn man von der fortschreitenden Bewegung der Erde und des Gestirns absehen kann. Bruchteile einer Umdrehung werden bestimmt durch die Messung der Stundenwinkel eines Gestirns, d. i. der Winkel, welche eine durch die Erdaxe und das Gestirn gelegte Ebene mit der Meridianebene des Beobachtungsortes bildet. In dem sphärischen Dreieck, das von dem Gestirn, dem

Pol und dem Zenith des Ortes gebildet wird, ist dies der Winkel am Pol. Man hat von diesem Dreieck drei Bestimmungsstücke zu kennen, um die übrigen zu berechnen. Man misst z. B. die Polhöhe, den Polabstand des Gestirnes (am besten durch Beobachtung seiner Höhe beim Meridiandurchgang) und die Zenithdistanz des Gestirns zur Zeit der Beobachtung. Die Zeit einer Umdrehung kann auch durch eine Uhr in Unterabteilungen geteilt werden. Von der Genauigkeit, mit welcher dies durch eine gute Pendeluhr geschieht, giebt eine Untersuchung von *Tisserand*¹⁰⁾ einen Begriff. Durch Beobachtung von Sterndurchgängen stellte er fest, dass die Hauptuhr des Pariser Observatoriums bei geeigneter Fehlerkorrektion die Zeit während 143 Tagen etwa auf 0,3 Sekunden genau abzulesen gestattet. Bei etwa 12 Millionen Pendelschwingungen beträgt also die Fehlergrenze nicht mehr als ein Drittel einer Pendelschwingung. Bei kleineren Zeiten können die von der Uhr herrührenden Fehler als wesentlich kleiner angenommen werden. Die Zeit zwischen den Kulminationen zweier Sterne, d. i. also die Differenz ihrer Rektascensionen, wird mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Sekunden gemessen¹¹⁾. Bei der Zeitbestimmung, wie sie bei der Bestimmung geographischer Längenunterschiede gemacht wird, erreicht man Genauigkeiten eines Sterndurchganges von $\pm 0,03^{\text{sec}}$ (mittlerer Fehler)¹²⁾. Bei physikalischen Untersuchungen sowie im bürgerlichen Leben wird die Zeiteinheit von dem mittleren Sonnentag, d. i. der mittleren Zeit zwischen zwei Durchgängen der Sonne durch den Meridian abgeleitet. Wegen der Bewegung der Erde um die Sonne beobachtet man eine scheinbare Bewegung der Sonne relativ zu den Sternen. Dadurch kommt es, dass der mittlere Sonnentag nicht mit dem Sterntag identisch ist. Rechnet man ein Jahr von einer Frühlings-Tag- und Nachtgleiche bis zur nächsten, so ist die Zahl der mittleren Sonnentage, die auf ein Jahr gehen, um 1 geringer als die Zahl der Sterntage und im gleichen Verhältnis ist der mittlere Sonnentag länger. Bei der Messung kleiner Zeitintervalle ist der relative Fehler erheblich grösser, wenn auch natürlich der absolute Fehler herabgedrückt werden kann. Zeiten von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Sekunden sind von *E. Wiechert* mit Hilfe elektrischer Wellen noch mit einer Genauigkeit von etwa 30 Prozent gemessen worden¹³⁾.

10) *F. Tisserand*, Paris C. R. 122 (1896), p. 646—651.

11) Vgl. z. B. *Fr. Cohn*, Astr. Nachr. 157 (1902), Nr. 3766—67.

12) Veröffentl. d. kgl. preuss. geodät. Inst., astronomisch-geodätische Arbeiten 1. Ordnung. Neue Folge 5 (1901), p. 54.

13) *E. Wiechert*, Ann. Phys. Chemie 69 (1899), p. 739; vgl. auch *H. Abraham* u. *J. Lemoine*, J. de Phys. (3) 9 (1900), p. 262.

5. Die Messung der Länge. Um die Einheit der Länge so zu definieren, dass sie unveränderlich erhalten bleibt, hat man daran gedacht, sie auf die Erddimensionen zu gründen und den zehnmillionsten Teil des Erdquadranten zur Einheit zu machen. Es hat sich indessen gezeigt, dass die Genauigkeit, mit der die Längen zweier geeigneten Strichmaasse mit einander verglichen werden können und die Sicherheit, mit der sie voraussichtlich ihre Länge bewahren, viel grösser ist, als die Genauigkeit, mit der man den zehnmillionsten Teil des Erdquadranten bis jetzt bestimmen kann. Infolge dessen wird jetzt die Einheit der Länge nicht durch die Erddimension, sondern durch ein bestimmtes Strichmaass definiert. Für die 22 Staaten, welche der Meterkonvention beigetreten sind, wird das Strichmaass in Sèvres bei Paris aufbewahrt. Seine Länge ist so genau wie möglich mit der Länge des „mètre des archives“ zur Übereinstimmung gebracht, des Längenmaasses, welches die französische Regierung am Ende des 18. Jahrhunderts als Verwirklichung des zehnmillionsten Teiles des Erdquadranten hat herstellen lassen. Es besteht aus einer Legierung von Platin mit 10 Prozent Iridium, einem Stoffe, der unveränderlich ist, grosse Härte, einen grossen Elastizitätsmodul und einen geringen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Der Querschnitt ist von der Form



und ist so eingerichtet, dass sein Schwerpunkt bei S liegt¹⁴⁾. Mit dieser Form werden zwei Ziele erreicht. Erstens fällt, wenn der Stab auf zwei horizontalen Schneiden aufliegt, der ebene Teil der Oberfläche des Stabes, in der die Schwerpunkte der Querschnitte liegen, in die Schicht der neutralen Fasern, die ihre Länge bei der Verbiegung des Stabes durch seine eigene Schwere unverändert beibehalten, und zweitens ist das Trägheitsmoment in Bezug auf die neutrale Axe des Querschnitts im Verhältnis zur Fläche des Querschnitts gross, sodass der Widerstand gegen Verbiegung für die gegebene Masse des Stabes gross ist. Die Striche, deren Abstand die Länge definiert, sind auf die Fläche der neutralen Fasern geritzt. Wenn der Stab an zwei Stellen unterstützt ist, die gleich weit von seiner Mitte und 0,5594 seiner Länge von einander entfernt sind, so

14) *J. R. Benoit*, Rapp. présentés au Congrès internat. de Physique 1, p. 50, Paris 1900.

ist, wie *Bessel*¹⁵⁾ gezeigt hat, die Durchbiegung am geringsten. Als dann ist der Unterschied zwischen der Länge der neutralen Fasern und ihrer horizontalen Projektion für die Strecke des ganzen Meters auf $4 \cdot 10^{-7}$ mm berechnet, was auch für die feinsten jetzt ausführbaren Messungen vernachlässigt werden kann¹⁶⁾. Zugleich mit diesem Maass sind dreissig andere in derselben Weise ausgeführt worden und sowohl unter einander als mit dem Definitionsmaass verglichen worden. Der wahrscheinliche Fehler, mit dem die Länge jedes dieser Maasse durch das Definitionsmaass ausgedrückt ist, beträgt $4 \cdot 10^{-5}$ mm¹⁷⁾. Durch diese weiteren Kopieen, die an die verschiedenen Staaten verteilt sind, ist die Längeneinheit in alle Weltteile gebracht und zugleich ihre Erhaltung so gut wie möglich gewährleistet.

Die Vergleichung zweier Strichmaasse geschieht dadurch, dass die beiden Enden eines der beiden Maassstäbe unter zwei sehr fest fundierte mit Mikrometern versehene Mikroskope gebracht werden (Komparator). Die Mikrometer werden auf die die Länge definierenden Striche eingestellt und abgelesen. Unmittelbar darauf wird der zweite Maassstab unter dieselben beiden Mikroskope gebracht und die Mikrometer werden ebenso auf seine Striche eingestellt und abgelesen. Die Differenzen der Mikrometerablesungen geben die Differenz der Länge der beiden Maasse. Das messende Instrument besteht daher in den Schrauben der beiden Mikrometer. In den Mikrometern wendet man nicht mehr wie früher ein Fadenkreuz sondern zwei Parallelfäden an, zwischen die das Bild des Striches eingestellt wird. Man stellt ein auf die gleiche Helligkeit der beiden Zwischenräume zwischen Strich und Fäden. Wenn die Parallelfäden sehr nahe neben einander liegen, so ist das Auge sehr empfindlich für eine Ungleichheit in den Lichtmengen, die es von den beiden Zwischenräumen empfängt. Sehr wichtig ist bei dem ganzen Verfahren, dass die Temperatur der Stäbe dieselbe sei. Man kann zu dem Ende den ganzen Komparator bis auf die Okulare der Mikroskope in einem doppelwandigen Kasten anbringen, dessen Doppelwandung mit Wasser umspült wird. Es können auch die Maassstäbe selbst im Wasserbade liegen. In derselben Weise kann man auch Unterabteilungen desselben Stabes mit einander vergleichen und, indem man die gefundenen Korrekturen berücksichtigt, die genauen Unterabteilungen erhalten.

15) *F. W. Bessel*, Darst. der Untersuchungen u. Maassregeln, welche in den Jahren 1834 bis 1838 durch die Einheit des preussischen Längenmaasses veranlasst worden sind. Beilage 1, p. 132, Berlin 1839.

16) *J. R. Benoît*, vgl. Anm. 14, p. 50.

17) *J. R. Benoît*, vgl. Anm. 14, p. 64.

Die Messung von Drehungen (Winkeln) besteht in der Längenmessung von Kreisbögen, die von einem in gegebener Entfernung von der Drehungsaxe befindlichen Punkte des sich drehenden starren Körpers beschrieben werden. Zur praktischen Ausführung wird eine Kreisscheibe konzentrisch und senkrecht zur Drehungsaxe mit dem Körper fest verbunden, deren Rand eine Skala trägt. Da Kreisbögen desselben Radius ebenso wie grade Linien mit einander zur Deckung gebracht werden können, so ist die Art der Messung prinzipiell dieselbe. Man führt die zu vergleichenden Kreisbögen z. B. ebenso wie beim Komparator unter zwei feststehende Mikroskope, deren Mikrometer die Differenz bestimmen¹⁸⁾. Die Maasseinheit der Drehung wird von dem Radius des Kreises unabhängig, indem man das Verhältnis des Kreisbogens zum ganzen Umfang einführt.

6. Die Wellenlänge als Längenmaass. Anstatt den Erdquadranten der Definition der Längeneinheit zu Grunde zu legen, wie es die französische Revolution gethan hatte, schlug *Fizeau*¹⁹⁾ vor, an eine andere von der Natur gegebene Länge anzuknüpfen. Wenn man nämlich das von einer Lichtquelle ausgesandte Licht in zwei Strahlenbündel zerlegt, z. B. dadurch, dass man eine Glasplatte schräg in den Weg stellt, die das Licht zum Teil durchlässt, zum Teil reflektiert, so kann man Teile dieser beiden Strahlenbündel durch weitere Spiegelungen wieder in dieselbe Bahn und damit zur Interferenz bringen. Sie heben sich dabei genau auf, wenn der Gangunterschied der beiden Wellenzüge ein ungradiges Vielfaches einer halben Wellenlänge beträgt. Ordnet man den Versuch so an, dass die zur Interferenz kommenden Wellenzüge ebene Wellen sind, die man in ein auf unendlich gestelltes Fernrohr eintreten lässt, so entspricht jedem Punkte des Gesichtsfeldes eine gewisse Richtung der Wellenzüge, und wenn die Gangunterschiede der beiden Wellenzüge in den verschiedenen Richtungen verschieden sind, so wird man im Gesichtsfelde helle und dunkle Stellen sehen. Wenn z. B. alle Wellenzüge, die gegen die Axe des Fernrohrs gleich geneigt sind, dem gleichen Gangunterschied entsprechen, so muss das Gesichtsfeld aus konzentrischen hellen und dunkeln Ringen bestehen. Ändert man nun den Gangunterschied der beiden Strahlenbündel, so ändert sich der Gangunterschied, der den verschiedenen Stellen des Gesichtsfeldes entspricht, und die konzentrischen Ringe vergrössern oder verkleinern ihren Radius. Ist die

18) O. Schreiber, Untersuchung von Kreisteilungen mit zwei und vier Mikroskopen, Zeitschr. für Instrumentenkunde 6 (1886), p. 1, 47 und 93.

19) H. Fizeau, Ann. Chim. Phys. (4) 2 (1864).

Änderung des Gangunterschiedes genau eine Wellenlänge, so muss der nächste benachbarte Ring genau an die Stelle des betrachteten Ringes gerückt sein. Denkt man sich die Änderung des Gangunterschiedes etwa dadurch bewirkt, dass ein ebener Spiegel, der das eine der beiden Strahlenbündel reflektiert, durch eine Schraube in einer Schlittenführung parallel verschoben wird, so kann man also durch Beobachtung der Interferenzstreifen die Verschiebung des Spiegels in Wellenlängen messen. Die Lichtwellen bilden, wie *Fizeau* sagt, ein natürliches Mikrometer von der höchsten Vollkommenheit. Solange es sich nur um sehr kleine Gangunterschiede der Wellenzüge handelt, ist es nicht wesentlich, dass das Licht rein monochromatisch sei. Sobald indessen die Gangunterschiede grösser werden, so liegen die den verschiedenen Wellenlängen entsprechenden Interferenzringe an merklich verschiedenen Stellen. Zunächst erscheint jeder Ring farbig; dann aber greifen sie immer mehr und mehr über einander und verwischen das Bild, sodass schliesslich keine Helligkeitsunterschiede mehr erkannt werden. Je vollkommener es gelingt, das Licht einfarbig zu machen, um so grösser sind die Gangunterschiede, die man messen kann, um so länger ist also das von den Lichtwellen gebildete natürliche Mikrometer. Bei grossen Gangunterschieden würde die Abzählung der Interferenzstreifen eine sehr mühsame Arbeit sein. Man umgeht sie dadurch, dass der Gangunterschied zunächst mit einem Maassstab angenähert bestimmt wird, und dann für mehrere Arten einfarbigen Lichtes der Bruchteil der Wellenlänge gemessen wird, um welchen der Gangunterschied vermindert werden muss, um durch die Wellenlänge teilbar zu sein²⁰). *A. Michelson* hat auf diese Weise das Meter der internationalen Meterkonvention in Wellenlängen des roten, grünen und blauen Cadmiumlichtes gemessen²¹). Es ist dabei notwendig, die Dichte der Luft anzugeben, bei der beobachtet wird, weil die Wellenlängen sich mit der Dichte der Luft verändern. Auf diese Weise ist die Länge des Meters auf Wellenlängen bezogen. Die Unsicherheit beträgt dabei nach der Angabe von *Benoit*²²) nicht mehr als ein tausendstel Millimeter. Die Genauigkeit ist danach immer noch nicht so gross, wie die Genauigkeit einer Vergleichung zweier Meterstäbe mit Hülfe des Komparators. Es scheint indessen gute Aussicht dafür vorhanden zu sein, dass man die Messung in Wellen-

20) Vgl. *J. Macé de Lépinay*, Rapp. prés. au Congrès internat. de Physique 1, p. 115, Paris 1900.

21) *A. Michelson*, Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures 11, 1894.

22) Vgl. Anm. 14, p. 70.

längen noch vervollkommen wird²³⁾. Die Grenze der Genauigkeit ist hier durch die Grösse des Gangunterschiedes gegeben, bis zu welcher man die Interferenzfransen noch deutlich sieht. Könnte man Gangunterschiede bis zu einem Meter beobachten, so würde nach *Fizeau's* Ausdruck das von den Wellenlängen gebildete Mikrometer die Länge eines Meters haben: die Fransen würden wie die Teilstriche einer Skala zu betrachten sein, und die Genauigkeit hinge von der Genauigkeit ab, mit der man eine Marke zwischen diesen Teilstriichen einstellen und den Abstand von einer Franse als Bruchteil des Fransenabstandes bestimmen könnte. Die Grösse des Gangunterschiedes, die man erreichen kann, hängt davon ab, bis zu welchem Grade das Licht monochromatisch ist. Mit dem Lichte der grünen Quecksilberlinie haben *Perot* und *Fabry*²⁴⁾ noch bei einem Gangunterschiede von 43 Centimetern deutliche Interferenzen beobachtet.

Ein anderes Naturmaass, welches, im Gegensatz zu den sehr kleinen Wellenlängen, eine sehr grosse Einheit der Länge darstellt, ist in der Astronomie gebräuchlich und wird als Lichtjahr bezeichnet. Ein Lichtjahr ist gleich dem Wege, den das Licht im leeren Raum in einem Jahre zurücklegt, also gleich $3 \cdot 10^{10} \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60$ cm. Die nächsten Fixsterne sind vier bis fünf Lichtjahre entfernt.

7. Die Messung der Masse. Die Einheit der Masse wird definiert durch die Masse eines bestimmten Körpers. Für die Staaten der internationalen Meterkonvention besteht dieser Körper aus einem Cylinder von kreisförmigem Querschnitt aus einer Legierung von Platin-Iridium, demselben Material, aus welchem die Meterprototype hergestellt sind. Die Masse des Körpers ist mit möglicher Genauigkeit der Masse desjenigen Körpers gleich gemacht, den die französische Revolution als Verwirklichung der Masse eines Kubikdezimeters Wasser im Zustande seiner grössten Dichte bei normalem Druck angenommen hatte (s. Nr. 8) und die das „kilogramme des archives“ genannt wird. Der jetzt zur Definition der Masseneinheit dienende Körper heisst das internationale Kilogrammprototyp. Aus derselben Platin-Iridiumlegierung sind an die Staaten der internationalen Meterkonvention Kopieen des internationalen Prototyps, die nationalen Prototype, verteilt worden, die mit der äussersten erreichbaren Genauigkeit unter einander und mit dem internationalen Prototyp verglichen sind. So ist z. B. die Masse des dem deutschen Reiche überwiesenen nationalen Prototyps gleich

23) Vgl. *J. Macé de Lépinay*, Rapp. prés. au Congrès internat. de Physique 1, p. 108, Paris 1900.

24) *Ch. Fabry* und *A. Perot*, *J. de phys.* (3) (1900), p. 369.

1 kg + 0,053 mg gefunden worden mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,002 mg²⁵⁾.

Die Vergleichenng zweier Massen geschieht durch Wägung im luftleeren Raum. Dieser Methode liegt eine Hypothese zu Grunde. Denn nach den Begriffen der Mechanik ist die Masse unabhängig von der Erdanziehung nur durch die Trägheit zu definieren. Zwei Massen gelten danach einander gleich, wenn die gleiche Kraft ihnen in der gleichen Zeit die gleiche Beschleunigung erteilt oder wenn sie bei gleicher Geschwindigkeit gleiche kinetische Energie aufweisen. Bei der Wägung sind die Gewichte einander gleich. Soll daraus folgen, dass nach den Begriffen der Mechanik auch die Massen einander gleich sind, so wird dabei vorausgesetzt, dass unter dem Einfluss ihres Gewichtes jede Masse in der gleichen Zeit die gleiche Beschleunigung erfährt. Diese Voraussetzung ist keineswegs mit derselben Genauigkeit geprüft worden, mit der sich Gewichte vergleichen lassen. Neuerdings hat *R. Eötvös* angegeben, dass er mit der Genauigkeit von 1 auf $2 \cdot 10^7$ die Gewichte gleicher Massen von Glas, Messing, Antimon und Kork einander gleich gefunden habe²⁶⁾. Andererseits ist von *Landolt* und *Heydweiler* eine Änderung in dem Gewichte der gleichen Masse behauptet worden, wenn in der Masse gewisse chemische und physikalische Umsetzungen vor sich gehen²⁷⁾.

8. Die Beziehungen zwischen den Einheiten der Zeit, der Länge und der Masse. Der Gedanke, die Einheit der Masse durch die Masse der Volumeinheit des Wassers im Zustande seiner grössten Dichte bei normalem Druck zu definieren, den die von der französischen Revolution eingesetzte Kommission auszuführen strebte, ist wieder aufgegeben aus demselben Grunde, aus dem die Längeneinheit nicht durch die Länge des Meridians oder die Länge des Sekundenpendels definiert wird. Die Genauigkeit, mit der man die Masse eines Kubikdezimeters Wasser zu bestimmen vermag, ist erheblich geringer als die Genauigkeit, mit der die Prototype mit einander verglichen werden können und mit der sie die Einheit der Masse voraussichtlich unverändert erhalten. Nach neueren Messungen hat sich denn auch herausgestellt, dass die Masse des kilogramme des archives merklich von der Masse eines Kubikdezimeters Wasser abweicht, die vermutlich zwischen 0,99995 und 0,99996 Kilogramm liegt²⁸⁾. Die Schwierig-

25) Mitteilungen der kaiserl. Normal-Aichungskommission, Berlin, 1. Reihe, p. 146.

26) *R. Eötvös*, Rapp. prés. au Congrès internat. de Physique 3, p. 389, Paris 1900.

27) Vgl. Art. V 2, Nr. 13.

28) *C. E. Guillaume*, Rapp. prés. au Congrès internat. de Phys. 1, p. 99, Paris 1900.

keit liegt darin, das Volumen eines Körpers mit Genauigkeit auf die Längeneinheit zu beziehen. Ist dieses geschehen, so findet man durch Äquilibrieren des Gewichtsverlustes beim Eintauchen des Körpers in Wasser die Masse des gleichen Volumens Wasser und daraus die Masse der Volumeinheit. Die Bestimmung des Volumens ist sowohl durch die oben besprochene Methode der Interferenzfransen an einem durchsichtigen Würfel wie auch an Metalleylindern durch Kontaktmessungen einer grossen Anzahl von Durchmessern ausgeführt worden. Kontaktmessungen werden so ausgeführt, dass man von zwei Seiten Stäbe mit sphärischen Endflächen mit dem zu messenden Körper in Berührung bringt. Jeder Stab trägt im Kugelcentrum der sphärischen Endfläche einen Strich; den Abstand beider Striche bestimmt man auf die in Nr. 5 angegebene Weise unter dem Komparator. Danach wird der Körper entfernt, die Stäbe werden mit ihren sphärischen Endflächen zur Berührung gebracht und der Abstand der Striche von neuem unter dem Komparator bestimmt. Die Differenz der beiden Abstände giebt die Dicke des Körpers zwischen den Berührungspunkten²⁹⁾.

Selbst wenn man die Masse eines Kubikdezimeters Wasser mit derselben Genauigkeit zu bestimmen lernte, mit der man die Massen zweier Körper zu vergleichen im Stande ist, so würde man deshalb doch weder die Einheit der Masse noch die der Länge ändern. Denn für alle praktischen Zwecke kann die Abweichung der Dichtigkeit des Wassers von Eins vernachlässigt werden. Bei Messungen aber, deren Feinheit die Abweichung nicht zu vernachlässigen erlaubt, kann die etwas vermehrte Rechenarbeit ohne wesentlichen Nachteil aufgebracht werden. Der Vorteil bleibt bestehen, dass man durch die Bestimmung der Dichte des Wassers die Masse des Kilogramms, soweit die Genauigkeit jener Bestimmung geht, von der Aufbewahrung der Prototype der Länge allein abhängig machen kann oder umgekehrt die Länge des Meters von den Prototypen des Kilogramms. In ähnlicher Weise wird z. B. durch die Messung der Lichtgeschwindigkeit die Einheit der Länge mit der Einheit der Zeit in Beziehung gebracht. Indessen ist die Genauigkeit hier nur etwa ein Tausendstel des Betrages oder eine Grösse von dieser Ordnung³⁰⁾ und kommt daher gar nicht in Betracht gegenüber der Genauigkeit, mit der die Unveränderlichkeit der Einheiten von Zeit und Länge uns verbürgt erscheint, und mit welcher Zeiten und Längen gemessen werden

29) *Guillaume*, s. vorige Anm. p. 97.

30) *A. Cornu*, Rapp. prés. au Congrès internat. de Physique 2, p. 236, Paris 1900.

können. Genauer schon sind die Einheiten der Länge und der Zeit durch die Länge des Sekundenpendels an einem bestimmten Orte der Erde mit einander in Beziehung gebracht. Allerdings ist auch hier jene Genauigkeit nicht erreicht. Dazu kommt, dass wir hier die Annahme zu Grunde legen würden, die Schwerkraft ändere sich nicht mit der Zeit, eine Annahme, die hinfällig werden würde, wenn im Innern der Erde Massenverschiebungen vor sich gehen. Immerhin ist jede genaue Messung einer physikalischen Grösse, die auf Zeit, Länge und Masse zurückgeführt werden kann, für die Erhaltung der drei Maasseinheiten von Wert, sobald wir Grund haben, die betreffende Grösse für unveränderlich zu halten. Die Dichtigkeit wohl definierter chemischer Körper, die Wellenlängen im Spektrum chemischer Körper, die Schallgeschwindigkeit und die Lichtgeschwindigkeit in wohl definierten Körpern, die Kraft, mit der sich gegebene Massen in gegebenen Entfernungen anziehen, sind z. B. Grössen, die nach unsern jetzigen physikalischen Anschauungen unter gewissen uns wohl-bekanntem Bedingungen von der Zeit unabhängig sind.

Obgleich es hiernach möglich ist, die Einheiten der Zeit, Länge und Masse durch eine einzige dieser drei Einheiten zu definieren, so hat man dennoch davon abgesehen, weil die unabhängige Definition genauer ist. Dagegen sucht man soviel wie möglich die Einheiten anderer messbarer Grössen auf diese drei Einheiten zu beziehen. Sobald dies für eine Grösse mit einer gewissen Genauigkeit möglich ist, so ist die Einheit dieser Grösse mit entsprechender Genauigkeit definiert und die Vorteile, welche die Einheiten der Länge, Masse und Zeit durch ihre Unveränderlichkeit und Reproduzierbarkeit darbieten, sind dadurch auch für die Einheit der neuen Grösse gewonnen.

9. Das absolute Maasssystem. Man nennt das System der auf Zeit, Länge, Masse bezogenen Einheiten messbarer Grössen nach *Gauss*³¹⁾ das *absolute Maasssystem*. Die Bezeichnung *absolut* ist nicht glücklich gewählt. Denn erstens sind die Einheiten der Zeit, Länge und Masse auch nicht absolut unveränderlich und mit absoluter Genauigkeit reproduzierbar und zweitens lässt sich sehr wohl der Fall denken, dass die Einheit einer messbaren Grösse, auch ohne sie auf Zeit, Länge und Masse zu beziehen, mit grosser Genauigkeit unveränderlich und reproduzierbar definiert werden kann. Eine solche Einheit würde man mit eben demselben Rechte eine absolute nennen

31) *C. F. Gauss*, Intensitas vis magneticae ad mensuram absolutam revocata, Gött. Abh. 1832 = Werke 5, p. 81—118.

können³²⁾. Drittens liegt eine gewisse Willkür darin, dass man die Einheiten der Zeit, Länge und Masse nicht auf einander bezieht. Übrigens braucht *Gauss* das Wort absolut nur als Gegensatz zu denjenigen „relativen Messungen“, bei denen das Messungsergebnis von der Grösse der Magnetisierung einer gegebenen, als unveränderlich vorausgesetzten Nadel abhängt. Man hat, wie *F. Kohlbrausch* richtig bemerkt, später in der Bezeichnung mehr zu finden geglaubt als sie besagen sollte.

In manchen Fällen giebt es verschiedene Möglichkeiten, eine Einheit durch das absolute Maasssystem zu definieren. Man kann z. B. die Einheit des Rauminhalts durch den Würfel definieren, dessen Seite gleich der Längeneinheit ist, man kann sie aber auch durch den Raum definieren, den die Masseneinheit Wasser im Zustande seiner grössten Dichte unter normalem Druck einnimmt³³⁾. Sobald die Einheit einer Grösse in bestimmter Weise auf die Einheiten von Zeit, Länge und Masse bezogen ist, so ist die „Dimension“ der Grösse bestimmt, d. h. es ist bestimmt, in welcher Weise die Zahl, welche die betreffende Grösse bei der festgesetzten Beziehung der Einheiten misst, sich ändert, wenn man die Einheit von Zeit, Länge und Masse ändert³⁴⁾. Ist z. B. die Einheit des Rauminhalts durch den Würfel von der Länge 1 definiert, so hat der Rauminhalt die Dimension der dritten Potenz einer Länge, d. h. die Zahl, welche den Rauminhalt misst, ändert sich bei einer Änderung der Einheiten von Zeit, Länge und Masse in demselben Verhältnis, wie die dritte Potenz der Zahl, die eine Länge misst. Die Einheit ändert sich dabei im umgekehrten Verhältnis wie die Zahl. Wenn man dagegen die Einheit des Rauminhaltes durch den Raum definiert, den die Masseneinheit des Wassers im Zustand seiner grössten Dichte bei normalem Druck annimmt, so ist die Dimension des Rauminhalts gleich der einer Masse. Dieselbe Grösse kann also im absoluten Maasssystem ganz verschiedene Dimensionen haben, je nach der Art, wie man sie auf die Grundeinheiten bezieht. Diese Verschiedenheit würde man dadurch beseitigen können, dass man die Grundeinheiten vermindert, indem man hier z. B. die

32) z. B. die Siemens'sche Einheit des elektrischen Widerstandes, vgl. *W. Siemens*, Ann. Phys. Chem. 127 (1866), p. 328 u. 336.

33) So definiert das Comité international des poids et mesures: le litre est le volume occupé par 1 kilogramme d'eau pure à son maximum de densité et sous la pression normale, Rapp. prés. au Congrès internat. de Physique 1, p. 83, Paris 1900.

34) *J. Fourier*, Théorie de la chaleur (1822) und *C. F. Gauss* (1832), vgl. Ann. 31.

Einheit der Länge als Seite eines Wasserwürfels von der Masse 1 definiert. Dann erhalte die Länge die Dimension der dritten Wurzel aus einer Masse und der Rauminhalt würde auf beiden Wegen die gleiche Dimension erhalten. So lange man aber bei den drei Grundeinheiten bleibt, werden die beiden Zahlen, die einen Rauminhalt nach den beiden Einheiten messen, sich in verschiedener Weise mit den Grundeinheiten ändern und ihr Quotient wird also bei einer Änderung der Grundeinheiten nicht unverändert bleiben. Wir können von einer Dimension des Quotienten reden, um auszudrücken, dass er sich wie eine Zahl ändert, die eine Grösse dieser Dimension misst. Hier hat der Raum einmal die Dimension einer Masse, das andere Mal die Dimension der dritten Potenz einer Länge. Der Quotient hat daher die Dimension Masse durch Länge zur dritten Potenz, d. h. die Dimension einer Dichte, wenn man unter Dichte die Masse des Würfels von der Seite 1 versteht. Die Zahl, die einen Raum in Litern misst³⁵⁾, dividiert durch die Zahl, die denselben Raum in Kubikdezimetern misst, ergibt die Dichte des Wassers, d. h. die in Kilogrammen angegebene Masse von einem Kubikdezimeter Wasser.

Ähnlich liegt der Fall bei den elektrischen Grössen, die man auf doppeltem Wege einmal durch Betrachtung der elektrostatischen Kräfte und andererseits durch die elektromagnetischen Wirkungen auf die drei Grundeinheiten beziehen kann. Dieselbe Grösse erhält auf beiden Wegen verschiedene Dimensionen, wobei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Störungen im reinen Äther dieselbe Rolle spielt, wie die Dichte des Wassers in dem eben betrachteten Beispiel³⁶⁾.

10. Abarten des absoluten Maasssystems. Das technische Maasssystem. Statt Zeit, Länge und Masse könnte man natürlich auch drei mit diesen zusammenhängende von einander unabhängige Grössen zu Grundeinheiten machen. *Gauss* selbst stellt als Grundeinheiten zunächst die Länge, die Masse und die Beschleunigung (*vis acceleratrix*) auf³⁷⁾. Die Kraft (*vis motrix*) ist für ihn das Produkt von Masse und Beschleunigung, sodass die Einheit der Kraft mit den Einheiten der Masse und Beschleunigung zugleich gegeben ist. Für die Beschleunigung giebt er zwei Möglichkeiten an. Entweder man wählt für ihre Einheit die Beschleunigung durch die Schwere am Orte der Beobachtung; damit würde die Einheit der Kraft gleich dem Gewicht der Masseneinheit. Oder man führt eine Einheit der

35) Vgl. Anm. 33, Definition des Liters.

36) *Maxwell*, Electricity and Magn. part. IV, chap. 10.

37) *Gauss*, vgl. Anm. 31.

Zeit ein und definiert die Einheit der Beschleunigung als diejenige, bei der in der Zeiteinheit der Geschwindigkeitszuwachs 1 entsteht, und unter der Einheit der Geschwindigkeit diejenige, bei der der Weg 1 in der Zeiteinheit zurückgelegt wird. In dem letzten Fall ist die Krafteinheit nicht gleich dem Gewicht der Masseneinheit. *Gauss* entscheidet sich für den letzteren Weg, der eben zu dem vorher besprochenen absoluten Maasssystem führt. Dieses ist in der theoretischen Physik sowie in der Elektrotechnik heutzutage das übliche. Der andere Weg würde zu einer aus der Einheit der Masse und der Einheit der Kraft abgeleiteten Einheit der Zeit führen, die recht unbequem wäre. Er ist daher von *Gauss* nicht weiter verfolgt worden. Dagegen hat *Gauss* in einer späteren Arbeit (vom Jahre 1836) ein Maasssystem zu Grunde gelegt, welches mit jenem anderen Wege die von der Schwere hergenommene Krafteinheit gemein hat. Er benutzt dort nämlich als Grundeinheiten die Länge, Zeit und die Gewichtseinheit. Dieses Maasssystem hat seine bemerkenswerten praktischen Vorteile und ist in der technischen Mechanik das allgemein übliche. Es liegt auch der allgemein üblichen Messung der Arbeitsgrössen in Meterkilogramm zu Grunde und wird vereinzelt auch von den Physikern z. B. in der Elastizitätstheorie angewandt, wo es üblich ist, einen Druck oder einen Elastizitätsmodul durch die Angabe so und soviel Kilogramm (d. h. Gewichtseinheiten) auf das Quadratcentimeter zu bestimmen. Im technischen Maasssystem *bedeutet das Wort Kilogramm eine Kraft*. Die Masseneinheit ist aus der Einheit der Kraft und der Beschleunigung abgeleitet. Sie ist diejenige Masse, der die Einheit der Kraft die Beschleunigung Eins erteilt. Die Masse m eines beliebigen Körpers vom Gewichte p Kilogramm ist $m = \frac{p}{g}$ Masseneinheiten, da sein Gewicht ihm die Beschleunigung g erteilt. Die Einheit der Masse kommt also hier dem Gewichte von g kg zu, d. h. einem Körper, welcher 9,8 oder 981 kg wiegt, je nachdem man das Meter oder das Centimeter als Längeneinheit benutzt; die Dimension der Masse ist $\text{kg sec}^2 \text{m}^{-1}$ oder $\text{kg sec}^2 \text{cm}^{-1}$. Ein kleiner Missstand bei den technischen Einheiten liegt in der Veränderlichkeit der Schwere. Dieser bringt es mit sich, dass man die Beobachtungsdaten von einem Beobachtungsort genau genommen erst korrigieren müsste, um sie mit denen an einem andern Beobachtungsorte vergleichen zu können. Jedoch pflegt die Genauigkeit derjenigen Messungen, auf die man das technische System anwendet, nicht so gross zu sein, dass diese Korrektur ins Gewicht fällt. Es ist kaum wahrscheinlich, dass das physikalische Maasssystem das technische

verdrängen wird oder umgekehrt. Für die technische Mechanik steht der Begriff der Kraft so sehr im Vordergrund, dass hier ein Wechsel der üblichen Einheiten nicht wünschenswert ist, während die theoretische Physik ihre ebenfalls in die Praxis eingedrungenen Maasseinheiten auch nicht wird aufgeben wollen. Wünschenswert wäre es dagegen, wenn in der technischen Mechanik für die dort übliche Masseneinheit ein Name eingeführt würde, ähnlich wie die Kräfteinheit des physikalischen Systems einen eignen Namen hat (eine Dyne gleich der Kraft, die einem Gramm die Beschleunigung 1 cm/sec^2 erteilt).

11. Die praktischen Einheiten. In der Regel sind gleichartige Grössen mit geringerer Mühe und mit grösserer Genauigkeit unter einander zu vergleichen als auf die Grundeinheiten zu beziehen. Wenn sie zugleich unveränderlich und reproduzierbar dargestellt werden können, so wird man unter solchen Umständen vorziehen, ihre Einheit nicht durch die Grundeinheiten zu definieren, sondern durch eine Darstellung der betreffenden Grösse, die so genau wie möglich gleich der durch die Grundeinheiten bestimmten Einheit gemacht wird. So hat der internationale Kongress in Chicago 1893 die Einheit des elektrischen Widerstandes definiert: „Das internationale Ohm ist dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von gleichförmigem Querschnitt, von 106,3 Centimeter Länge und 14,4521 Gramm Masse bei der Temperatur des schmelzenden Eises“. Die Genauigkeit, mit welcher diese Einheit mit der auf die Grundeinheiten bezogenen von 10^7 Meter pro Sekunde übereinstimmt, hat nach *Dorn*³⁸⁾ einen wahrscheinlichen Fehler von etwa zwei bis drei Zehntausendstel ihres Betrages. Eben wegen dieser Unsicherheit ist es wichtig, eine Einheit des Widerstandes zu definieren, von der genaue Verwirklichungen oder Kopieen mit grösserer Leichtigkeit hergestellt werden können. Wenn eine Verbesserung der Methoden es ermöglichen wird, den Widerstand mit grösserer Genauigkeit auf die Grundeinheiten zu beziehen, so ist es deshalb doch nicht notwendig, die Einheit zu ändern, sondern es ist nur notwendig, in denjenigen Fällen, wo die Abweichung eine Rolle spielt, die betreffende kleine Korrektur anzubringen. Ebenso wird die Definition der Einheit des Stromes durch einen Strom, der Einheit der elektromotorischen Kraft durch eine elektromotorische Kraft, der Einheit des Druckes durch einen Druck³⁹⁾

38) *E. Dorn*, Über den wahrscheinlichsten Wert des Ohm nach den bisherigen Messungen, *Wiss. Abhandl. der physik.-techn. Reichsanstalt Berlin*, 2 (1895), p. 355.

39) *Guillaume*, vgl. Anm. 28, p. 87.

vorgeschlagen und nicht durch den Bezug auf die Grundeinheiten. Ebenso ist die praktische Einheit einer Wärmemenge wieder eine Wärmemenge, die hier allerdings auch nicht annähernd der auf die Grundeinheiten bezogenen Einheit der Energie gleich gemacht, sondern, in letzterer gemessen, gleich dem sogenannten mechanischen Wärmeäquivalent ist. Diese praktischen Einheiten hindern die theoretische Physik nicht, alle Maasseinheiten auf den Grundeinheiten aufzubauen, deren Abweichung von den praktischen Einheiten erst in Frage kommt, wo die Ergebnisse der Theorie durch den Versuch geprüft werden.

(Abgeschlossen im Januar 1902.)

V 2. GRAVITATION.

VON

J. ZENNECK

IN STRASSBURG.

Inhaltsübersicht.

1. Das *Newton'sche* Gesetz.

I. Bestimmungen der Gravitationskonstanten.

2. Bedeutung dieser Bestimmungen.
3. Übersicht über die verschiedenen Methoden.
4. Bestimmungen mit der Drehwage.
 - a. Statische Methode. b. Dynamische Methode.
5. Bestimmung mit dem Doppelpendel.
6. Bestimmungen mit der gewöhnlichen Wage.
7. Bestimmungen mit Lot und Pendel.
 - a. Statische Methode, Lotablenkung. b. Dynamische Methode, Pendelbeobachtung.
8. Berechnungen der Gravitationskonstanten.
9. Das Ergebnis der Bestimmungen.

II. Astronomische und experimentelle Prüfung des *Newton'schen* Gesetzes.

10. Allgemeines.
11. Abhängigkeit von der Masse. Astronomische Prüfung.
12. Abhängigkeit von der Masse. Experimentelle Prüfung für Massen desselben Materials.
13. Abhängigkeit von der Masse. Experimentelle Prüfung für Massen verschiedener chemischer Zusammensetzung.
14. Abhängigkeit von der Masse. Experimentelle Prüfung für Massen verschiedener Struktur.
15. Abhängigkeit von der Entfernung. Astronomische Prüfung.
16. Abhängigkeit von der Entfernung. Experimentelle Prüfung.
17. Einfluss des Mediums auf die Gravitation.
18. Einfluss der Temperatur.
19. Abhängigkeit von der Zeit. Konstanz der Kraftwirkung.
20. Abhängigkeit von der Zeit. Endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

III. Erweiterung des *Newton'schen* Gesetzes für bewegte Körper.

21. Übertragung der elektrodynamischen Grundgesetze auf die Gravitation.
22. Übertragung der *Lorentz'schen* elektromagnetischen Grundgleichungen auf die Gravitation.

- 23. Die *Laplace'sche* Annahme.
- 24. Die Annahme von *Gerber*.

IV. Erweiterung des *Newton'schen* Gesetzes für unendlich grosse Massen.

- 25. Schwierigkeit des *Newton'schen* Gesetzes bei unendlich grossen Massen.
- 26. Beseitigung der Schwierigkeit durch Änderung des Attraktionsgesetzes.
- 27. Beseitigung der Schwierigkeit durch Einführung negativer Massen.

V. Versuche einer mechanischen Erklärung der Gravitation.

- 28. Druckdifferenzen und Strömungen im Äther.
- 29. Ätherschwingungen.
- 30. Ätherstösse. Die ursprünglichen Ideen von *Lesage*.
- 31. Ätherstösse. Weitere Ausbildung der *Lesage'schen* Theorie.
- 32. Ätherstösse. Schwierigkeiten dieser Theorie.
- 33. Ätherstösse. Einwände und Theorie von *Jarolimek*.

VI. Zurückführung der Gravitation auf elektromagnetische Erscheinungen.

- 34. Die Gravitation als Feldwirkung.
- 35. Elektromagnetische Schwingungen.
- 36. Die *Mossotti'sche* Annahme und ihre Ausbildung.

Zusammenfassende Litteratur

findet sich zu Beginn jeden Abschnittes in den Anmerkungen 1, 2, 36, 47, 48, 77, 82, 107.

Vorbemerkung. In diesem Artikel müssen mehrfach astronomische Fragen berührt werden, die ausführlich erst in Bd. VI zur Behandlung kommen. Der gegenwärtige Artikel erstrebt in dieser Hinsicht keine Vollständigkeit, sondern zieht nur soviel astronomisches Material heran, als für die Behandlung des Gegenstandes unumgänglich ist.

1. Das *Newton'sche* Gesetz. Das Fundamentalgesetz der Gravitation ist bekanntlich zuerst¹⁾ von *Newton* klar erkannt und im dritten Buch seiner „*Philosophiae naturalis principia mathematica*“, propositiones I—VII, ausgesprochen worden.

1) Über die Vorläufer *Newton's* vgl. *F. Rosenberger*, Isaac Newton und seine physikalischen Prinzipien, Leipzig 1895. Eine Zusammenstellung von fast allen Arbeiten (bis 1869), die in irgend einer Beziehung zur *mathematischen* Durchführung des Attraktionsgesetzes stehen, findet sich bei *J. Todhunter*, History of the mathematical theories of attraction and the figure of the earth, 2 Bde., London 1873.

Es sagt aus: Befinden sich in einem bestimmten Zeitpunkt zwei Massenelemente mit den Massen m_1 und m_2 in der Entfernung r von einander, so wirkt in demselben Zeitpunkt auf jedes der beiden Elemente in der Richtung des anderen eine Kraft vom Betrage

$$G \frac{m_1 m_2}{r^2}.$$

In diesem Ausdruck bedeutet G eine universelle, d. h. nur vom Maasssystem abhängige Konstante, die sogenannte Gravitationskonstante.

I. Bestimmungen der Gravitationskonstanten²⁾.

2. Bedeutung dieser Bestimmung. Zu der Bedeutung, welche die absolute Bestimmung jeder beliebigen physikalischen Konstanten hat, kommen bei der Bestimmung der Gravitationskonstanten noch zwei Punkte hinzu.

1) Ist die Gravitationskonstante bekannt, so ergibt sich aus der Erdbeschleunigung g einerseits, den Dimensionen der Erde andererseits die Erdmasse und die mittlere Dichte der Erde³⁾. Diese letztere war das Endziel der meisten Bestimmungen: sie gehen deshalb meist unter dem Namen von *Bestimmungen für die mittlere Dichte der Erde*.

2) Kennt man die Erdmasse, so folgt daraus auch die Masse der

2) Zusammenfassende Litteratur über absolute Bestimmungen in erster Linie: *J. H. Poynting*, The mean density of the earth, London 1894; *F. Richarz* und *O. Krigar-Menzel*, Berl. Abh. 1898, Anhang; *C. V. Boys*, Rapp. congrès internat. phys. 3, Paris 1900, p. 306—349. Dann *Gehler's* physikalisches Handwörterbuch, Leipzig 1825, Artikel Anziehung, Drehwage, Erde, Materie; *S. Günther*, Lehrbuch der Geophysik 1, 2. Aufl., Stuttgart 1879; *F. Richarz*, Leipzig, Vierteljahrsh. astr. Ges. 24 (1887), p. 18—32 u. 184—186.

3) Bezeichnet Δ die mittlere Dichte der Erde, R ihren Radius, so ist in erster Annäherung

$$g = \frac{4}{3} R \pi \Delta G.$$

Zieht man die Korrekturen, welche durch Abplattung, Centrifugalkraft und deren Verschiedenheit in den verschiedenen Breiten bedingt werden, in Betracht, so gelangt man in der von *F. Richarz* und *O. Krigar-Menzel*²⁾ näher auseinandergesetzten Weise zu der Beziehung

$$9,7800 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2} = \frac{4}{3} \cdot R_p \pi \Delta G \left(1 + \alpha - \frac{3}{2} c \right),$$

worin

$$R_p = \text{Erdradius am Pol} = 6356079 \text{ m,}$$

$$\alpha = \text{Abplattung} = 0,0033416,$$

$$c = \text{Verhältnis der Centrifugal- zur Schwerkraft am Äquator} = 0,0034672.$$

übrigen Planeten und der Sonne, da das Verhältnis dieser Masse zur Erdmasse durch astronomische Beobachtungen geliefert wird⁴⁾.

3. Übersicht über die verschiedenen Methoden. Die verschiedenen Methoden, die man wählte, um zu dem Wert der Gravitationskonstanten G in absolutem Maasse zu gelangen, lassen sich im wesentlichen in drei Hauptklassen einteilen:

1) Es wurde direkt die Kraft bestimmt, welche Massen bekannter Grösse in bekannter Entfernung auf einander ausüben: Bestimmungen mit der Drehwage, dem Doppelpendel, der gewöhnlichen Wage⁵⁾.

2) Es wurde die Veränderung gemessen, die in der Richtung oder Grösse der Erdbeschleunigung g durch Massen bekannter Grösse hervorgerufen wird: Ablenkung der Lotlinie, Pendelbeobachtungen.

3) Es wurde versucht, die mittlere Erddichte und damit die Gravitationskonstante aus der Dichte an der Oberfläche zu berechnen auf Grund eines mehr oder weniger hypothetischen Gesetzes über die Zunahme der Dichte nach dem Erdinnern.

4. Bestimmungen mit der Drehwage. a) Statische Methode. Die auf dem Wagebalken befestigten Gewichte werden durch Massen, welche sich *neben* dem Wagebalken befinden, angezogen. Die dadurch hervorgebrachte Drehung des Wagebalkens giebt ein Maass für die Grösse der Anziehungskraft.

Verwandt wurde diese Methode, die wohl zuerst von Reverend *J. Michell*⁶⁾ vorgeschlagen wurde, von *H. Cavendish*⁷⁾, *F. Reich*⁸⁾, *F. Baily*⁹⁾, *A. Cornu* und *J. Baille*¹⁰⁾, *C. V. Boys*¹¹⁾ und endlich *C. Braun*¹²⁾.

Der Fortschritt von *Reich* gegenüber *Cavendish* besteht hauptsächlich in der Verwendung der Spiegelablesung. *Baily's* Messungen sind besonders dadurch wertvoll, dass sie auf eine grosse Reihe von Stoffen ausgedehnt und auch sonst in der mannigfaltigsten Weise variiert wurden. *Cornu* und *Baille* haben gezeigt, dass man dieselbe

4) Vgl. aber Nr. 11.

5) Bei der letzteren Methode geht g in das Resultat ein.

6) Citirt von *Cavendish*, Lond. Trans. 88 (1798).

7) S. die vorige Anmerkung.

8) „Versuche über die mittlere Dichtigkeit der Erde mittelst der Drehwage“, Freiberg 1838 und „Neue Versuche mit der Drehwage“, Leipzig 1852.

9) Lond. Astr. Soc. Mem. 14 (1843).

10) Paris, C. R. 76 (1873), p. 954—58.

11) Lond. Trans. 186 (1889), p. 1—72.

12) Wien. Denkschr. 64 (1897), p. 187—285. Referat darüber: *F. Richarz*, Leipzig Vierteljahrsschr. astr. Ges. 33 (1898), p. 33—44.

Genauigkeit (denselben Ablenkungswinkel) erreichen kann trotz beliebiger Reduktion des Maassstabs, wenn man nur durch passende Wahl der Aufhängung dafür sorgt, dass die Schwingungsdauer der Drehwage dieselbe bleibt. Sie haben demgemäss viel geringere Dimensionen bei ihren Apparaten angewandt und dadurch eine Reihe von Störungen vermieden. *Boys*¹³⁾ trieb diese Reduzierung auf kleinen Maassstab noch weiter und machte es dadurch möglich, bei der Aufhängung die Metalldrähte durch die viel günstigeren Quarzfäden zu ersetzen. *Braun* verwendet eine Drehwage im Vacuum, um die schlimmste Störung bei Messungen mit der Drehwage, die Luftströmungen, radikal zu vermeiden.

Die Mängel extrem kleiner Dimensionen, wie sie *Boys* benützte, hat dieser zum Teil durch geschickte Anordnung seiner Drehwage umgangen; bestehen bleibt aber bei kleinen Dimensionen der Nachteil, dass, abgesehen von der starken Dämpfung der Schwingungen, Fehler in den Längenbestimmungen und mangelhafte Homogenität des Materials die Genauigkeit des Resultats sehr stören können¹⁴⁾. Um diesen Mangel kleiner Dimensionen zu vermeiden und trotzdem sehr hohe Empfindlichkeit zu erreichen, hat *F. R. Burgess*¹⁵⁾ vorgeschlagen, die Verwendung grosser Massen und gleichzeitig dünner Aufhängedrähte dadurch zu ermöglichen, dass man die Gewichte auf Quecksilber schwimmen lässt. Er erhielt in einem Vorversuch bei 10×2 kg Gewicht jederseits 12° Ausschlag, hat aber seine Bestimmungen zur Zeit noch nicht durchgeführt.

b) Dynamische Methode. Die anziehenden Massen befinden sich *in der Verlängerung* des Wagebalkens. Ihre Anziehung dient dazu, das Direktionsmoment der Aufhängung zu verstärken. Die dadurch hervorgerufene Verkürzung der Schwingungsdauer giebt ein Maass für die Grösse der anziehenden Kraft.

C. Braun erhielt mit dieser Methode einen Wert von G , der mit dem Resultate seiner Messungen nach der statischen Methode sehr gut übereinstimmt. *R. von Eötvös*¹⁶⁾ hat eine Modifizierung dieser

13) *Boys* erhielt bei einer Länge des Wagebalkens von 2,3 cm belastet jederseits mit 1,3 bis 3,98 g und abgelenkt auf jeder Seite durch 7,4 kg ca. 370 Skalenteile Ausschlag. Bei *Cavendish* betragen die betreffenden Grössen 194 cm, 730 g, 158 kg; er bekam 6—14 Skalenteile Ausschlag.

14) Vgl. *F. Richarz*, in dem Anm. 12 zitierten Referat.

15) Paris, C. R. 129 (1899), p. 407—409. Einen ähnlich angeordneten Versuch hat schon *Poynting*²⁾ gemacht, diese Anordnung aber wegen störender Strömungen in der Flüssigkeit verlassen.

16) Ann. Phys. Chem. 59 (1896), p. 354—400.

Methode vorgeschlagen, aber noch keine endgültigen Resultate veröffentlicht.

5. Bestimmung mit dem Doppelpendel. Bei dem vertikalen Doppelpendel von *J. Wilsing*¹⁷⁾ — vertikaler Wagebalken, an dessen Enden sich je ein Gewicht befindet, welches durch seitlich davon angebrachte Massen angezogen wird — wird nicht die Torsion von Drähten, sondern die Schwere als Direktionskraft benützt. Das Drehmoment wird auf ein Minimum reduziert dadurch, dass der Schwerpunkt des Doppelpendels nur ca. 0,01 mm unter der Schneide liegt. Diese Anordnung vereinigt grosse Empfindlichkeit¹⁸⁾ mit bedeutender Stabilität und besitzt ausserdem gegenüber der Drehwage den Vorteil, viel weniger durch Luftströmungen beeinflusst zu werden.

6. Bestimmungen mit der gewöhnlichen Wage. Das Prinzip dieser, wie es scheint, schon von *Descartes*¹⁹⁾ angegebenen Methode ist das folgende: Auf die Wagschalen einer Wage werden zwei gleiche Gewichte m gelegt. Unter eine der beiden Wagschalen — eventuell auch gleichzeitig über die andere — wird nun eine Masse M gebracht. Die jetzt beobachtete Gewichts-differenz giebt ein Maass für die Anziehung von M auf m .

Zum Zweck der absoluten Bestimmung der Gravitationskonstanten wurde diese Methode wohl zuerst durch *Ph. von Jolly*²⁰⁾, später durch *J. H. Poynting*²⁾ und dann durch *F. Richarz* und *O. Krigar-Menzel*²⁾ benützt.

Die *Jolly'sche* Anordnung, die in ganz ähnlicher Weise schon zur Zeit *Newton's* von *Hooke*²¹⁾ zur Bestimmung einer Abnahme von g mit der Höhe verwandt wurde, hat den Nachteil, dass vertikale durch Temperaturdifferenzen hervorgerufene Luftströmungen durch Reibung an den langen Aufhängedrähten die Wägung stören können. *Poynting* hat diesen Missstand vermieden, ausserdem dafür gesorgt, dass der Winkel, um den sich der Wagebalken dreht, sehr genau abgelesen und die anziehenden Gewichte entfernt oder genähert werden können, ohne dass die Wage arretiert zu werden brauchte oder Erschütterungen ausgesetzt wäre. Die Methode von *Richarz* und *Krigar-Menzel* hat den Vorteil, ohne all zu grosse Schwierigkeit die Verwendung ausserordentlich grosser anziehender

17) Potsdam. Astr.-physik. Obs. 6 (1887), Nr. 22 u. 23.

18) Bei $325 \times 0,54$ kg 1 bis 10' Ablenkung.

19) Citiert in *Observ. sur la physique*, 2, Paris 1773.

20) Münchn. Abh. (2) 14 (1881); *Ann. Phys. Chem.* 14 (1881), p. 331—335.

21) Citiert bei *Rosenberger*, Anm. 1.

Massen (100 000 kg Blei) zu gestatten und ausserdem noch die vierfache Anziehung dieser Masse wirksam werden zu lassen. Sie leidet aber an dem Übelstand, dass ein Entlasten und Arretieren der Wage im Verlauf derselben Bestimmung notwendig wird.

7. Bestimmungen mit Lot und Pendel. a) Statische Methode (Lotablenkung). Die ablenkenden Massen waren stets Berge und die Ablenkung des Lots durch dieselben wurde derart bestimmt, dass von zwei Punkten, die womöglich im Norden und Süden des ablenkenden Berges angenommen wurden, der Unterschied der geographischen Breite einmal astronomisch — dabei geht die Richtung des Lots ein — und dann trigonometrisch gemessen wurde. Die Differenz der beiden Bestimmungen liefert die doppelte durch den Berg hervorgerufene Ablenkung. Die Masse des Berges wird aus den Dimensionen und dem spezifischen Gewicht der Gesteine bestimmt.

Bestimmungen dieser Art wurden ausgeführt durch *Bouguer*²²⁾ am Chimborazo, durch *N. Maskelyne* und *C. Hutton*²³⁾, später durch *James*²⁴⁾ und *Clarke* an Bergen des schottischen Hochlands, durch *E. Pechmann*²⁵⁾ in den Alpen und unter besonders günstigen Bedingungen durch *E. D. Preston*²⁶⁾ auf den Hawaiinseln.

An Stelle eines Berges das Meer bei Ebbe und Flut²⁷⁾ oder einen ablassbaren See²⁸⁾ zu verwenden, wurde vorgeschlagen, aber es scheint nie eine Bestimmung auf diesem Wege gemacht worden zu sein, obwohl derselbe vor Benützung eines Berges bedeutende Vorteile hätte.

b) Dynamische Methode (Pendelbeobachtung). Das Schema der Bestimmungen dieser Art ist das folgende. Entweder am Fusse und auf der Spitze eines Berges, oder an der Erdoberfläche und in der Tiefe eines Bergwerks wird die Schwingungsdauer desselben Pendels beobachtet. Der an den beiden Punkten festgestellte Unterschied in der Schwingungsdauer und damit der Erdbeschleunigung

22) La figure de la terre, Paris 1749, VII. sect., chap. IV.

23) Lond. Trans. 1775, p. 500—542; 1778, p. 689—788; 1821, p. 276—292.

24) Phil. Mag. (4) 12 (1856), p. 314—316; 13 (1856), p. 129—132 und Lond. Trans. 1856, p. 591—607.

25) Wien. Denkschr. (math.-naturw. Kl.) 22 (1864), p. 41—88.

26) Washington, Bull. Phil. Soc. 12 (1895), p. 369—395.

27) Durch *Robison* 1804 (cit. von *Richarz* und *Krigar-Menzel*, s. Anm. 2), *Boscovich* 1807 (cit. in monatl. Korrespondenz z. Beförd. d. Erd- u. Himmelskunde 21 (1810)), ferner durch *von Struve* (cit. Astr. Nachr. 22 (1845), p. 31 f.)

28) *F. Keller*, Linc. Rend. 3 (1887), p. 493.

ergiebt die Anziehung des Berges bezw. der Erdschichte über dem Bergwerk²⁹⁾.

Bestimmungen der ersten Art rühren her von *Bouguer*²²⁾ (Cordilleren), *Carlini*³⁰⁾ [und *Plana*] (Mont Cenis), unter besonders günstigen Bedingungen von *Mendenhall*³¹⁾ (Fusijama, Japan) und *E. D. Preston*³⁶⁾ (Hawaiiinseln).

Bestimmungen der zweiten Art wurden zuerst vorgeschlagen von *Drobisch*³²⁾, später ausgeführt durch *G. B. Airy*³³⁾ und in grosser Zahl durch *R. v. Sterneck*³⁴⁾.

Eine dritte, im Prinzip entschieden günstigere Methode hat *A. Berget*³⁵⁾ versucht: künstliche Änderung von g durch einen ablassbaren See bei verschiedenem Niveau. Er hat sich jedoch seine Bestimmung durch ungeeignete Messung dieser Änderung von g verdorben.

8. Berechnungen der Gravitationskonstanten³⁶⁾.

1) Die Voraussetzungen, welche *Laplace*³⁷⁾ ähnlich wie *Clairaut* und *Legendre* seiner Berechnung zu Grunde legt, sind die folgenden:

- a) Die Erde bestehe aus einzelnen ellipsoidischen Schichten. Die Dichte innerhalb jeder Schicht sei konstant.
- b) Die Rotation sei so langsam, dass die Abweichung von der Kugelgestalt klein wird, ebenso der Einfluss der Centrifugalkraft gegenüber g .
- c) Die Substanz der Erde soll als flüssig betrachtet werden dürfen.

Unter diesen Voraussetzungen rechnet *Laplace* die Gleichgewichtsbedingungen aus, in die ausser der Elliptizität der Erde noch das

29) Vgl. hierzu und zu den folgenden Nummern Bd. VI der Encyklop., Geophysik.

30) Milano Effem. 1824. Vgl. dazu *E. Sabine*, Quart. J. 2 (1827), p. 153 und *C. J. Giulio*, Torino Mem. 2 (1840), p. 379.

31) Amer. J. of scienc. (3) 21 (1881), p. 99—103.

32) De vera lunae figura etc., Lipsiae 1826.

33) Lond. Trans. 1856, p. 297—342 und 343—352. Zur Berechnung vgl. *S. Haughton*, Phil. Mag. (4) 12 (1856), p. 50—51 und *F. Folie*, Bruxelles Bull. (2) 33 (1872), p. 389—409.

34) Wien. Mitteil. d. milit.-geogr. Inst. 2—6, 1882—1886 und Wien. Ber. 108 (2a), p. 697—766.

35) Paris C. R. 116 (1893), p. 1501—1503. Vgl. den Einwand *Gouy's* (Paris C. R. 117 (1893), p. 96), dass die Temperatur auf wenigstens $0,2 \cdot 10^{-6}$ Grad hätte konstant sein müssen.

36) Vgl. *F. Tisserand*, Mécan. céle. 2, Paris 1891, chap. XIV und XV.

37) Méc. céle. 5 (1824), Livr. 11, cap. 5.

Gesetz eingeht, welches die Dichte einer Erdschicht als Funktion ihres Abstands vom Mittelpunkt ausdrückt. Für dieses Gesetz macht *Laplace* zwei Annahmen:

$$(1) \quad \rho = \rho_0 [1 + e(1 - a)],$$

$$(2) \quad \rho = \frac{A}{a} \sin(an),$$

worin ρ die Dichte, a den Abstand einer Schicht vom Erdmittelpunkt (Erdradius = 1) und ρ_0 , e ebenso A , n Konstante bedeuten. Diese Konstanten werden durch den Wert von ρ an der Erdoberfläche einerseits, die entwickelten Gleichgewichtsbedingungen andererseits bestimmt. Man erhält dann eine Beziehung zwischen der mittleren Dichte der Erde (und damit der Gravitationskonstanten) und der Oberflächendichte ρ_0 ; und zwar folgt aus der ersten Annahme über die Zunahme der Dichte nach dem Erdinnern

$$\Delta_1 = 1,587 \cdot \rho_0,$$

aus der zweiten Annahme

$$\Delta_2 = 2,4225 \cdot \rho_0,$$

wenn die Erdelliptizität gleich 0,00326 angenommen wird.

2) Unter wesentlich denselben Voraussetzungen, mit Benützung der zweiten Annahme von *Laplace* über die Zunahme der Dichte nach dem Erdinnern, der Formel von *Clairaut* für das Gleichgewicht der rotierenden als flüssig gedachten Erde und des Werts 0,00346 für die Elliptizität der Erde, gelangt *J. Ivory*³⁸⁾ zu der Beziehung:

$$\Delta = 1,901 \cdot \rho_0.^{39)}$$

3) Die neuere umfangreiche Litteratur dieser Frage (*Lipschitz*, *Stieltjes*, *Tisserand*, *Roche*, *Maurice Lévy*, *Saigey*, *Callandreaux*, *Radau*, *Poincaré*, *Tumlirz* kann hier nicht besprochen werden; wir verweisen dieserhalb auf die angezogenen Kapitel bei *Tisserand*⁴⁰⁾ oder auf Bd. VI der Encyclopädie.

9. Das Ergebnis der Bestimmungen. Für die Frage, was man als wahrscheinlichsten Wert der Gravitationskonstanten zu betrachten hat, muss von den Ergebnissen der unter Nr. 7 und 8 besprochenen Methoden von vornherein abgesehen werden.

38) Phil. Mag. 66 (1825), p. 321 f.

39) Nimmt man als durchschnittliche Dichte der gesamten Erdoberfläche den Wert von *S. Haughton*³⁹⁾ = 2,059, so würde man erhalten nach

$$\text{Laplace} \quad \Delta_1 = 3,268,$$

$$\Delta_2 = 4,962,$$

$$\text{Ivory} \quad = 3,914.$$

40) Vgl. Anm. 46.

Die thatsächlich ausgeführten terrestrischen Methoden (Nr. 7) haben zwar vor den Laboratoriumsmethoden (Nr. 4—6) den Vorteil, dass die anziehenden Massen und damit auch die zu beobachtenden Differenzen relativ bedeutende Grösse haben. Allein dieser Vorteil wird mehr als aufgewogen dadurch, dass die Dimensionen und die Dichte der anziehenden Massen nur unvollkommen bekannt sind und die der Beobachtung unzugängliche Massenverteilung unter dem Beobachtungsort eine wesentliche, aber völlig unkontrollierbare Rolle spielt⁴¹⁾.

Diejenigen terrestrischen Methoden aber, die Aussicht auf Erfolg hätten, da sie nicht nur die Verwendung sehr grosser Massen gestatten, sondern auch die Grösse der anziehenden Masse bei ihnen mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen wäre und ausserdem der Einfluss der Umgebung herausfallen würde — Veränderung der Grösse oder Richtung von g durch einen See oder das Meer bei verschiedenem Niveau —, sind nicht oder nicht einwurfsfrei ausgeführt worden.

Die Versuche zur Berechnung der Gravitationskonstanten (Nr. 8) können ebenfalls kein einigermassen zuverlässiges Resultat liefern. Abgesehen von anderen Bedenken geht in diese Rechnungen die durchschnittliche Oberflächendichte der Erde ein und diese ist bei weitem nicht mit derjenigen Genauigkeit bekannt, als die Gravitationskonstante selbst durch die Laboratoriumsbestimmungen erhalten wurde.

Es bleiben also nur die Resultate der Laboratoriumsbestimmungen (Nr. 4—6). Berücksichtigt man von jeder Methode nur die zwei neuesten Bestimmungen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

	Δ	G
Drehwage	{ <i>Boys</i> 5,527	$6,658 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-2} \text{ gr}^{-1}$
	{ <i>Braun</i> 5,5270 ⁴²⁾	
[Doppelpendel	<i>Wilsing</i> 5,577	$6,596 \cdot 10^{-8}$ „]
Wage	{ <i>Poynting</i> 5,4934	$6,698 \cdot 10^{-8}$ „
	{ <i>Richarz</i> u.	„
	{ <i>Krigar-Menzel</i> 5,5050	$6,685 \cdot 10^{-8}$ „
Mittel aus diesen Bestimmungen	5,513 ⁴³⁾	$6,675 \cdot 10^{-8}$ „

41) Vgl. darüber *W. S. Jacob*, Phil. Mag. (4) 13 (1857), p. 525—528. Umgekehrt können derartige Bestimmungen von Bedeutung sein, weil sie einen Schluss auf die Massenverteilung in der Nähe des Beobachtungsorts gestatten. Vgl. *R. v. Sterneck's* Messungen³⁴⁾.

42) In später ausgegebenen Exemplaren hat *Braun* als wahrscheinlichstes Resultat seiner Beobachtungen $\Delta = 5,52725$ angenommen (Mitteilung von Herrn Prof. *F. Richarz*).

43) Bekanntlich hat *Newton* (Principia lib. III, propos. X) die mittlere

Die gute Übereinstimmung⁴⁴⁾ der Werte, welche nach derselben Methode erhalten wurden einerseits, die relativ bedeutenden Differenzen zwischen den Resultaten der verschiedenen Methoden⁴⁵⁾ andererseits zeigen, dass diese Differenzen nur in prinzipiellen Mängeln der Methoden ihren Grund haben können. Solange diese aber nicht aufgedeckt sind, kann wohl kaum einem dieser Resultate mehr Gewicht beigelegt werden als dem anderen. Bei der Methode von *Wilsing* ist nur zu bedauern einmal, dass sie bis jetzt nicht von einem zweiten Beobachter angewandt und dadurch das Resultat von *Wilsing* kontrolliert wurde, und dann, dass bis jetzt der Einfluss der magnetischen Permeabilität des Doppelpendels einer Prüfung nicht unterzogen wurde⁴⁶⁾. Bei der Bildung des Mittelwertes oben ist deshalb das Resultat *Wilsing's* nicht berücksichtigt.

II. Astronomische und experimentelle Prüfung des Newton'schen Gesetzes.

10. Allgemeines. Dass das *Newton'sche* Gesetz, falls es nicht absolut richtig sein sollte, jedenfalls eine so weit gehende Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse darstellt, wie kaum ein anderes Gesetz, ist auf zwei von einander unabhängigen Gebieten sicher gestellt.

Auf *astronomischem*⁴⁷⁾ Gebiet ergeben sich aus diesem Gesetz nicht nur die Planetenbewegungen in erster Annäherung (*Kepler'sche* Gesetze); sondern auch die zweite Näherung, die Abweichungen von dieser Bewegung infolge der Störung durch andere Planeten, folgen aus dem *Newton'schen* Gesetz noch so richtig, dass aus beobachteten Störungen die Bahn und relative Masse eines bis dahin unbekanntes Planeten (*Neptun*) vorhergesagt werden konnte.

Andererseits liegen aber eine Reihe von astronomischen Beob-

Erdichte auf 5—6 geschätzt. Das Mittel 5,5 stimmt also mit dem Mittel aus den neuesten Messungen bis auf $\frac{1}{4}\%$ überein.

44) Zwischen den Drehwagebestimmungen $\bar{\approx} 0,012\%$, zwischen den Wagebestimmungen ca. $0,2\%$.

45) Grösste Differenz zwischen Wage- und Doppelpendelbestimmung ca. $1,5\%$.

46) Nach *F. Richarz* und *O. Krigar-Menzel* (Bemerkungen zu dem . . . von Herrn *C. V. Boys* über die Gravitationskonstante . . . erstatteten Bericht. Greifswald 1901) könnte die Abweichung des *Wilsing'schen* Resultats von den anderen durch einen solchen Einfluss bedingt sein.

47) Diskussion der Gültigkeit des *Newton'schen* Gesetzes auf astronomischem Gebiet bei *Tisserand*, *Méc. céleste* 4 (1896), cap. 29 und *S. Newcomb*⁴⁸⁾.

achtungen vor, die gegenüber der Berechnung auf Grund des *Newton'schen* Gesetzes Differenzen zeigen. Diese Differenz beträgt⁴⁸⁾

- 1) in der Perihelbewegung des Merkur: ca. 40" im Jahrhundert;
- 2) in der Bewegung des Knotens der Venusbahn: 5mal wahrscheinlicher Fehler;
- 3) in der Perihelbewegung des Mars: 3mal wahrscheinlicher Fehler;
- 4) in der Excentricität der Merkurbahn: 2mal wahrscheinlicher Fehler (unsicher!).

Dazu kommen

- 5) bedeutende Anomalien in der Bewegung des *Encke'schen* Kometen und
- 6) kleine Unregelmässigkeiten in der Mondbahn.

Kleine Korrekturen am *Newton'schen* Gesetz sind also auf Grund der astronomischen Erfahrung nicht ausgeschlossen⁴⁹⁾, wenn auch — insbesondere in den unter 5 und 6 aufgeführten Fällen, in denen die Verhältnisse komplizierter und unsicherer liegen als bei den Planetenbahnen — keineswegs ausgemacht ist, dass die angegebenen Differenzen in einer Ungenauigkeit des Gravitationsgesetzes ihren Grund haben⁴⁸⁾.

Auf *experimentellem* Gebiet haben die besten Bestimmungen der Gravitationskonstanten, die sämtlich auf der Annahme der Gültigkeit des *Newton'schen* Gesetzes fussen, ziemlich gut übereinstimmende Resultate ergeben⁵⁰⁾. Da diese Bestimmungen mit Massen der verschiedensten Grösse, des verschiedensten Materials und in den verschiedensten Entfernungen ausgeführt wurden, so schliesst diese Übereinstimmung eine irgendwie beträchtliche Ungenauigkeit des

48) *S. Newcomb*, The elements of the four inner planets etc., Washington 1895. Auf p. 109 ff. sind die möglichen Erklärungen dieser Abweichungen diskutiert.

49) *Th. von Oppolzer* (Tagebl. d. 54. Vers. d. Naturf. u. Ärzte, Salzburg 1881) kommt sogar zu dem etwas sehr apodiktischen Schluss: „Die Theorie des Mondes lässt mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten, die des Merkur weist mit Bestimmtheit darauf hin, die des *Encke'schen* Kometen erhebt es zur unumstösslichen Sicherheit, dass die allein auf das *Newton'sche* Attraktionsgesetz in der gegenwärtigen Form aufgebauten Theorien zur Erklärung der Bewegungen der Himmelskörper nicht ausreichend sind.“

50) Man vergleiche die besten terrestrischen und Laboratoriumsmethoden:

	Beobachter	anziehende Masse	Δ
Laboratoriums- methoden	<i>Boys</i>	7,4 kg	5,527
	<i>Braun</i>	9,1 „	5,5270
	<i>Poynting</i>	154 „	5,4934
	<i>Wilsing</i>	325 „	5,577
	<i>Richarz u. Krigar-Menzel</i>	100000 „	5,5050

Newton'schen Gesetzes aus und lässt höchstens *kleine* Korrekturen desselben zu.

11. Abhängigkeit von der Masse. Astronomische Prüfung.

Dass die Kraft, welche zwei Körper auf einander ausüben, der Masse jedes der Körper proportional sei, hat *Newton* auf folgende Weise abgeleitet.

a) Die Beobachtung zeigt, dass Jupiter seinen Trabanten, die Sonne den Planeten, die Erde dem Mond und Körpern an ihrer Oberfläche, die Sonne dem Jupiter und seinen Trabanten *Beschleunigungen* erteilt, welche gleich sind bei gleicher Entfernung. Daraus folgt: in diesen Fällen muss die *Kraft* proportional sein der Masse des *angezogenen* Körpers.

b) Daraus liefert das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung, dass sie auch proportional sein muss der Masse des *anziehenden* Körpers.

Gegen diese Schlussweise hat *M. E. Vicaire*⁵¹⁾ folgenden Einwand, der aber wohl noch der Diskussion bedürfte⁵²⁾, erhoben. In den angeführten Beispielen liegt ein ganz spezieller Fall vor: die Anziehung eines sehr grossen auf einen im Verhältnis dazu sehr kleinen Körper. Dann liefert aber schon die Voraussetzung, dass bei gleicher Entfernung die Anziehungskraft überhaupt nur Funktion der beiden Massen ist, das Resultat, dass die Anziehungskraft der Masse des kleinen Körpers annähernd proportional sein muss.

Denn die Funktion A_{Mm} , welche die Anziehung der grossen Masse M auf die kleine m ausdrückt, ist jedenfalls homogen in M und m . Man kann demnach setzen:

	Beobachter	anziehende Masse	Δ
Terrestrische Methoden	{	<i>Mendenhall</i>	Berg von 3800 m Höhe 5,77
		<i>E. D. Preston</i>	" " 3000 " " 5,57
		"	" " 4000 " " 5,13
		<i>von Sterneck</i>	Erdschichten von 5,275
		(Wien. Ber. 108)	verschiedener Dicke 5,56
		"	" " 5,3
	"	" " 5,35	

51) Paris, C. R. 78 (1874), p. 790—794.

52) Dagegen spricht, dass die Massenbestimmungen der Planeten aus den Störungen, welche sie auf andere Planeten ausüben, stets innerhalb der wahrscheinlichen Fehler übereinstimmen mit den Massenbestimmungen derselben Planeten aus den Bewegungen ihrer eventuellen Monde. Z. B. ergibt sich die Masse des Mars aus Jupiterstörungen = $1/2812526$, aus Elongationsbewegungen seiner Monde = $1/3093500$. Vgl. übrigens auch *F. W. Bessel*, Berl. Abh. 1824 und Ges. Werke 1, p. 84.

$$\begin{aligned}
 A_{Mm} &= M^k \cdot f\left(\frac{m}{M}\right) \\
 &= M^k \left[\frac{m}{M} \cdot f'(0) + \left(\frac{m}{M}\right)^2 \frac{f''(0)}{1 \cdot 2} + \dots \right] \\
 &= M^{k-1} \cdot m \cdot f'(0) \text{ approx. ,}
 \end{aligned}$$

also die Anziehung in erster Näherung proportional m . Daraus also dass diese Proportionalität durch die Beobachtung bestätigt wird, darf nicht geschlossen werden, dass die Anziehung auch proportional der Masse des anziehenden grossen Körpers ist. Daraus würde sich aber ergeben, dass die auf das dritte *Kepler'sche* Gesetz gegründeten Berechnungen der Planetenmassen im Verhältnis zur Sonnenmasse prinzipiell verfehlt sind.

Vicaire wendet sich dann auch dagegen, dass diese Berechnungen sich durch die gewöhnlichen Berechnungen aus den Planetenstörungen stützen lassen. Die *säkularen* Störungen eines Planeten m durch einen anderen m' , die man in erster Linie beobachte und für jene Berechnungen herbeiziehe, geben überhaupt nicht die relative Masse des Planeten m' , sondern das Verhältnis $A_{mm'} : A_{Mm}$, was nach dem obigen nicht identisch mit $m' : M$ zu sein brauche. Über $m' : M$ könnten nur die *periodischen* Störungen Aufschluss geben.

12. Abhängigkeit von der Masse. Experimentelle Prüfung für Massen desselben Materials. Für die Frage, wie weit die Proportionalität der Anziehungskraft mit der Masse für Massen desselben Materials garantiert ist, sind von besonderem Wert die *G*-Bestimmungen von *Poynting*²⁾ und von *Richarz* und *Krigar-Menzel*²⁾. Beides sind einwurfsfreie Laboratoriumsmethoden mit der grössten Sorgfalt ausgeführt. Bei beiden Bestimmungen wurden dasselbe Material (Blei) und dieselbe Messmethode, aber Massen sehr verschiedener Grösse (154 bzw. 100 000 kg) verwandt. Trotzdem die Masse im einen Fall das 650fache derjenigen im anderen betrug, stimmen die Resultate bis auf ungefähr 0,2% überein.

13. Abhängigkeit von der Masse. Experimentelle Prüfung für Massen verschiedener chemischer Zusammensetzung. Ob die Proportionalität der Anziehungskraft mit der Masse auch für Massen verschiedener chemischer Zusammensetzung streng gültig sei, ist nach drei verschiedenen Methoden geprüft worden.

a) Es wurde für Massen verschiedenen Materials die Gravitationskonstante bestimmt.

Eine grosse Anzahl von Messungen dieser Art hat *F. Baily*³⁾ ausgeführt. Ordnet man seine Resultate nach dem spezifischen Gewicht

der Masse, die an der Drehwage aufgehängt war⁵³), und nimmt man für jedes Material das Mittel aus allen Messungen, so zeigt sich folgendes. Die Werte von Δ nehmen immer mehr zu — diejenigen von G also immer mehr ab — je kleiner das spezifische Gewicht der Masse war⁵⁴). Es ist indes Grund zu der Annahme vorhanden, dass es sich bei diesen Differenzen um einen prinzipiellen Fehler in seiner Anordnung oder Berechnung handelt⁵⁵).

Gegen die Annahme, dass diese verschiedenen Resultate ihren Grund in einem verschiedenen Wert der Gravitationskonstanten für die verschiedenen Substanzen habe, würde jedenfalls ins Gewicht fallen, dass die Resultate von *Boys*¹¹⁾ und *Braun*¹²⁾ bis auf ca. 0,01% übereinstimmen, obwohl sie sich auf verschiedenes Material beziehen. Ebenso giebt *v. Eötvös*¹⁶⁾ an, mit Hilfe einer besonders empfindlichen Drehwage festgestellt zu haben, dass der Unterschied in der Anziehung von Glas, Antimonit, Korkholz gegenüber derjenigen von Messing kleiner als $\frac{1}{2} \cdot 10^{-7}$ und von Luft gegenüber derjenigen von Messing kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ der ganzen Anziehung sei.

b) Es wurden Pendel aus verschiedenem Material hergestellt und ihre Schwingungsdauer verglichen.

Diese schon von *Newton*⁵⁶⁾ angewandte Methode ist insbesondere von *F. W. Bessel*⁵⁷⁾ verfeinert worden. Während *Newton* aus seinen Versuchen nur schliessen konnte, dass der Unterschied in der Anziehung, welche die Erde auf Körper der verschiedensten Beschaffenheit ausübe, kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ der ganzen Anziehung sei, war es *Bessel* möglich, diese Grenze auf $\frac{1}{6} \cdot 10^{-4}$ herunterzudrücken.

c) Ein zugeschmolzenes Gefäss, welches zwei verschiedene chemische Substanzen getrennt enthält, wird gewogen, dann werden die Substanzen vereinigt und nach Vollendung der chemischen Reaktion wird das Gefäss wieder gewogen.

53) Anziehende Substanz überall dieselbe = Blei.

54) Substanz	spez. Gew.	Δ	
Platin	21	5,609	
Blei	11,4	5,622	
Messing	8,4	5,638	
Zink	7	5,691	
Glas	ca. 2,6	5,748	} Ausnahme.
Elfenbein	1,8	5,745	

55) Vgl. auch *F. Reich* in der Anm. 8 genannten Schrift „Neue Versuche etc.“, p. 190.

56) Principia lib. III, propos. VI.

57) Astr. Nachr. 10 (1833), p. 97.

Die ersten Versuche dieser Art von *D. Kreichgauer*⁵⁸⁾ an Quecksilber und Brom und an Quecksilber und Jod führten zu dem Ergebnis, „dass bei den verwendeten Körpern eine Änderung der Anziehung durch die Erde infolge chemischer Kräfte unterhalb $1/20000000$ der ganzen Anziehung bleiben müsste“. Allein *H. Landolt*⁵⁹⁾ hat unter möglichst einfachen Verhältnissen — ausser Reaktionen, bei denen eine Änderung des Gewichts nicht mit Sicherheit zu konstatieren war — folgendes gefunden:

1) Bei der Reduktion von Silbersulfat durch Ferrosulfat in drei Versuchsreihen Gewichtsabnahme um 0,167, 0,131 und 0,130 mg.

2) Bei Jodsäure und Jodwasserstoff in sechs Versuchsreihen Gewichtsabnahmen, die zwischen 0,01 und 0,177 mg schwanken.

Diese Gewichtsabnahmen übersteigen nicht nur die wahrscheinlichen Fehler der Wägungen, sondern zum Teil auch die grössten Abweichungen, welche die einzelnen Wägungen unter einander ergaben. *A. Heydweiller*⁶⁰⁾ hat diese Wägungen wieder aufgenommen, nachdem durch *M. Hänsel*⁶¹⁾ festgestellt worden war, dass die von *Landolt* in dem ersten Beispiel beobachteten Abweichungen nicht durch die Einwirkung magnetischer Kräfte zu erklären sind. Er erhält in einer Reihe von Fällen ebenfalls Gewichtsabnahme und kommt zu dem Ergebnis: „als sicher festgestellt kann man also die Gewichtsänderung betrachten: bei der Wirkung von Eisen auf Kupfersulfat in saurer oder basischer Lösung . . . , bei der Auflösung von saurem Kupfersulfat . . . , und bei der Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Kupfersulfat . . .“.

Es handelt sich also in den angegebenen Fällen um *gut konstatierte aber vorerst völlig unaufgeklärte Abweichungen von der Proportionalität der Gravitationswirkung mit der Masse*.

14. Abhängigkeit von der Masse. Experimentelle Prüfung für Massen verschiedener Struktur. Die Vermutung, dass die Anziehung zweier Massen von ihrer Struktur abhängen könnte, ist durch manche Theorien zur Erklärung der Gravitation nahe gelegt. Sie wurde nach zwei Richtungen einer experimentellen Prüfung unterzogen.

58) Berl. physik. Ges. 10 (1891), p. 13—16.

59) Zeitschr. physik. Chem. 12 (1894), p. 11. Er citiert, dass *J. S. Stas* bei der Synthese von Jod- und Bromsilber immer weniger erhielt, als den angewandten Mengen entsprach und zwar betrug die Differenz im Mittel aus fünf Versuchen $\frac{1}{4} \cdot 10^{-4}$ der Gesamtmasse.

60) Ann. Phys. 5 (1901), p. 394—420.

61) Diss. Breslau 1899.

a) *Kreichgauer*⁵⁸⁾ untersuchte, ob ein Körper (essigsäures Natrium) sein Gewicht ändere, wenn er krystallisiere, fand aber, dass eine etwaige Gewichtsänderung jedenfalls unter $\frac{1}{2} \cdot 10^{-7}$ der ganzen Anziehung liege⁶²⁾.

b) *A. S. Mackenzie*⁶³⁾ und andererseits *J. H. Poynting* und *P. L. Grey*⁶⁴⁾ behandeln die Frage, ob die Gravitationswirkung eines krystallinischen Körpers nach verschiedenen Richtungen verschieden sei. *Mackenzie* prüfte Kalkspath gegen Blei, auch Kalkspath gegen Kalkspath, fand aber den Unterschied jedenfalls kleiner als $\frac{1}{200}$ der ganzen Anziehung. *Poynting* und *Grey* gelangen zu dem Resultat, dass die Anziehung von Quarz gegen Quarz bei parallelen und bei gekreuzten Axen sich um weniger als $\frac{1}{16500}$ der ganzen Anziehung unterscheidet und dass bei parallelen Axen, wenn aber der eine Krystall um 180° gedreht werde, die Anziehung sich um weniger als das $\frac{1}{2850}$ des ganzen Betrags ändere.

15. Abhängigkeit von der Entfernung. Astronomische Prüfung (vgl. Bd. VI). *S. Newcomb*⁶⁵⁾ hat die Frage, wie weit das $\frac{1}{r^2}$ im *Newton'schen* Gesetz durch astronomische Daten sicher gestellt sei, einer Diskussion unterzogen. Er kommt zu folgendem Ergebnis:

a) Die Übereinstimmung der beobachteten Mondparallaxe mit der aus der Grösse von g an der Erdoberfläche berechneten zeigt, dass für Grössen von r , die zwischen dem Erdradius und dem Radius der Mondbahn liegen, die 2 in r^2 bis auf 1/5000 ihres Betrags garantiert ist.

b) Die Übereinstimmung der beobachteten Störung des Mondes durch die Sonne mit der auf Grund des *Newton'schen* Gesetzes berechneten beweist mit ungefähr derselben Genauigkeit die Gültigkeit des r^2 bis zu Entfernungen von der Grössenordnung des Radius der Erdbahn, d. h. bis zum ungefähr 24 000-fachen des Erdradius.

c) Aus der Gültigkeit des dritten *Kepler'schen* Gesetzes folgt die Gültigkeit des *Newton'schen* Gesetzes bis zur Grenze des Planetensystems überhaupt, also bis zu Entfernungen, die ungefähr das 20-fache des Radius der Erdbahn betragen. Doch ist für diesen Bereich die

62) Schon *Bessel*⁵⁷⁾ und neuerdings *von Eötvös*¹⁶⁾ haben bei ihren Versuchen keinen Unterschied zwischen krystallinischen und amorphen Körpern gefunden.

63) *Phys. Rev.* 2 (1895), p. 321—343.

64) *Lond. Trans. A* 192 (1899), p. 245—256.

65) In der in Anm. 48 cit. Schrift.

Genauigkeit, mit der das $1/r^2$ aus den Beobachtungen zu ermitteln ist, nicht sicher angebbar.

Einen weiteren Prüfstein derselben Frage liefert, wie schon *Newton*⁶⁶⁾ hervorgehoben hat, der Umstand, dass eine Abweichung des Exponenten der Entfernung von 2 *Perihelbewegungen* der Planeten zur Folge haben würde. Während also eine solche Abweichung einerseits nicht gross sein kann, weil sich sonst der Beobachtung widersprechende Perihelbewegungen ergeben würden, könnten andererseits die beobachteten anomalen Perihelbewegungen in einer geringen Ungenauigkeit des Gravitationsgesetzes ihren Grund haben. *M. Hall*⁶⁷⁾ hat in der That nachgewiesen, dass das schon von *G. Green*⁶⁸⁾ untersuchte Gesetz, welches $1/r^{2+\lambda}$ an Stelle von $1/r^2$ setzt, worin λ eine kleine Zahl bedeutet, genügt, um die anomale Perihelbewegung des Merkur zu erklären, wenn man $\lambda = 16 \cdot 10^{-8}$ nimmt. Dieselbe Zahl für λ würde auch die beobachtete anomale Perihelbewegung des Mars richtig liefern, für Venus und Erde allerdings etwas zu grosse Perihelbewegungen zur Folge haben⁶⁹⁾. *Newcomb* sagt aber noch Diskussion der einschlägigen Verhältnisse, die Annahme von *Hall* scheine ihm „provisionally not inadmissible“.

16. Abhängigkeit von der Entfernung. Experimentelle Prüfung.

Die Frage wurde direkt durch *Mackenzie*⁶³⁾ geprüft, indem er mit der Drehwage die Anziehung derselben Körper bei verschiedenen Entfernungen maass. Er stellte fest, dass die Abweichung zwischen dem beobachteten und dem aus dem *Newton*'schen Gesetz berechneten Resultat jedenfalls kleiner als $\frac{1}{500}$ der ganzen Anziehung sei.

In theoretischer Hinsicht rührt unsere Zuversicht zu der 2 im Exponenten des *Newton*'schen Gesetzes wohl wesentlich daher, dass vom Standpunkte der Feldwirkungstheorie (Nr. 34) nur dieses Gesetz mit der Annahme einer im allgemeinen quellenfreien Verteilung der Feldstärke verträglich ist, dass also nur bei genauer Gültigkeit dieses Gesetzes der Kraftlinienbegriff im Gravitationsfelde einen Inhalt hat.

17. Einfluss des Mediums auf die Gravitation. Die Analogie der elektrischen und magnetischen Massen, deren Wirkung in hohem Maasse von dem Medium abhängt, in welchem sie sich befinden, lässt es als durchaus möglich erscheinen, dass auch bei der Gravitation

66) Principia lib. I, sect. IX.

67) Astr. Journ. 14, p. 45.

68) Cambr. Trans. 1835, p. 403.

69) Vgl. *Newcomb* in der in Anm. 48 cit. Schrift, p. 109.

ein solcher Einfluss sich geltend macht, dass also die Gravitationskonstante nicht, wie *Newton* annahm, eine universelle, sondern eine Konstante des Mediums sei. Allein schon die relativ gute Übereinstimmung der G -Bestimmungen, trotzdem die *Form* der verwandten Massen eine ganz verschiedene war, schliesst einen einigermaßen erheblichen Einfluss von Körpern, die sich zwischen den anziehenden Massen befinden, aus⁷⁰⁾. Ausserdem wurde die Frage, ob ein Körper existiere, der für die Gravitation eine andere Permeabilität habe als die Luft, von *L. W. Austin* und *C. B. Thwing*⁷¹⁾ auch direkt mit der Drehwage untersucht. Sie schoben zwischen die beiden einander anziehenden Körper Platten der verschiedensten Substanzen, deren Dicke $\frac{1}{3}$ des Abstands der anziehenden Massen betrug. Das Resultat war, dass der Unterschied jedenfalls kleiner als 0,2% der ganzen Anziehung sein müsste.

In anderer Richtung hat *Laplace*⁷²⁾ die Frage nach einem möglichen Einfluss des Mediums diskutiert. Er nimmt an, die Körper ausser Luft mögen für die Gravitation einen kleinen Absorptionskoeffizienten α besitzen, so dass das Gravitationsgesetz für zwei in einem solchen Medium eingebettete Massenelemente m_1 und m_2 wäre:

$$K = G \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2} \cdot e^{-\alpha r}.$$

Die Anwendung dieses Gesetzes auf die Verhältnisse von Sonne-Mond-Erde führt ihn aber zu dem Ergebnis, dass für die Erde (Radius R)

$$\alpha R < \frac{1}{10^6}$$

sein müsste⁷³⁾.

18. Einfluss der Temperatur. Manche mechanische Theorien über das Wesen der Gravitation⁷⁴⁾ lassen es als durchaus möglich erscheinen, dass die Gravitationswirkung von der Temperatur des

70) Bei *Wilsing* lange Cylinder, bei *Boys* und *Braun* Kugeln, bei *Richarz* und *Krigar-Menzel* Würfel, trotzdem gute Übereinstimmung, nämlich:

<i>Wilsing</i>	$\Delta = 5,577$	} Differenz 0,9%
<i>Boys</i> u. <i>Braun</i>	$\Delta = 5,527$	
<i>Richarz</i> u. <i>Krigar-Menzel</i>	$\Delta = 5,505$	

Vgl. besonders auch Anm. 50.

71) *Phys. Rev.* 5 (1897), p. 294—300.

72) *Méc. céleste*, 5, livre XVI, cap. IV, § 6.

73) Einen indirekten Beweis gegen die Existenz einer spezifischen Gravitations-Permeabilität führt *Poynting* an: es sei nie eine Ablenkung (Brechung) der Gravitationswirkung beobachtet worden. Indess scheint diese Frage bis jetzt überhaupt nie genau untersucht worden zu sein.

74) Vgl. Abschnitt V dieses Artikels.

Mediums modifiziert wird. Eine direkte Prüfung dieser Frage wurde bis jetzt nicht angestellt, von *Jolly* macht aber darauf aufmerksam, dass bei seinen absoluten Bestimmungen die Temperaturdifferenz im Maximum $29,6^{\circ}$ betrug, ohne dass die Differenz im Resultate die Grösse der Versuchsfehler überschritten hätte.

19. Abhängigkeit von der Zeit. Konstanz. Die im *Newton*-schen Gesetz stillschweigend vorausgesetzte Unabhängigkeit der Gravitationswirkung von der Zeit ist nach zwei Richtungen angefochten worden. Es wurde die Frage aufgeworfen:

a) Ist die Gravitationskonstante auch eine Konstante bezüglich der Zeit, oder ändert sie sich im Verlauf der Zeit?

b) Braucht die Gravitation Zeit, um in Wirksamkeit zu treten, besitzt sie eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit, oder ist die Gravitationswirkung eine momentane?

Die erste Frage hat *R. Pictet*⁷⁵⁾ diskutiert auf Grund der Anschauung, dass die Gravitation eine Wirkung von Stössen der Äthertheilchen sei⁷⁴⁾. Seine Überlegung ist folgende. Die Gesamtenergie des Sonnensystems setzt sich aus zwei Teilen zusammen: 1) der lebendigen Kraft der Planeten und Sonne; 2) der lebendigen Kraft der Äthertheilchen. Nun ist die lebendige Kraft der Planeten sehr verschieden, je nach ihrer augenblicklichen Stellung zur Sonne. Ist also die gesamte Energie des Sonnensystems konstant, so folgt, dass die lebendige Kraft der Ätheratome und damit die Gravitationskonstante sich im Verlauf der Zeit ändern muss.

Versuche, um eine solche zeitliche Änderung der Gravitationskonstanten nachzuweisen, hätten nach *R. Pictet* und *P. Cellérier*⁷⁶⁾ Aussicht auf Erfolg, da die Differenz in der lebendigen Kraft der Planeten — ausschlaggebend sind Jupiter und Saturn — z. B. zwischen dem Minimum vom Jahre 1898—99 und dem Maximum von 1916—17 ca. 18% beträgt.

20. Abhängigkeit von der Zeit. Endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit⁷⁷⁾. Die zweite Frage, ob die Gravitation momentan wirkt oder eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzt, ist auf Grund der *Planetenbewegungen* in neuerer Zeit von *R. Lehmann-Filhés*⁷⁸⁾ und *J. v. Hepperger*⁷⁹⁾ untersucht worden.

75) Genève Bibl. (6 sér., 3 période) 7 (1882), p. 513—521.

76) Genève Bibl. (6 sér., 3 période) 7 (1882), p. 522—535.

77) Referat über diese Frage: *S. Oppenheim*, Jahresber. kais. kgl. akad. Gymn. Wien 1894—1895, p. 3—28; *F. Tisserand*, Méc. céleste 4 (1896), chap. 28; *P. Drude*, Ann. Phys. Chem. 62 (1897).

78) Astr. Nachr. 110 (1885), p. 208.

79) Wien. Ber. 97 (1888), p. 337—362.

Die Art, in welcher die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit eingeführt wird, ist bei beiden dieselbe. In dem Moment, in welchem der Planet (Masse m) sich im Abstand r von der Sonne (Masse M) befindet, geht die dem *Newton'schen* Gesetz entsprechende Kraft $G \cdot \frac{M \cdot m}{r^2}$ von der Sonne aus mit einer gewissen endlichen Geschwindigkeit. Diese Kraft wirkt dann auf den Planeten zu einer Zeit, in welcher sein Abstand von der Sonne sowohl der Richtung als der Grösse nach von r verschieden ist. Dasselbe gilt von der Kraft, welche der Planet auf die Sonne ausübt.

Etwas verschieden sind bei *Lehmann-Filhès* und *von Hepperger* die Bewegungsgleichungen, da ersterer die Geschwindigkeit der Sonne, letzterer die Geschwindigkeit des Schwerpunkts von Sonne und Planeten als konstant annimmt.

Beide kommen zu dem Resultat, dass die einflussreichste Änderung der Planetenbewegung eine säkulare Änderung der mittleren Länge wäre. Daraus folgt einmal, dass die Einführung einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit *unter Beibehaltung des Newton'schen Gesetzes* zur Hebung der p. 36 angeführten Schwierigkeiten bezüglich der Planetenbahnen nichts beiträgt; und dann, dass die hypothetische Fortpflanzungsgeschwindigkeit sehr viel grösser als die Lichtgeschwindigkeit sein müsste, da sich sonst eine säkulare Änderung der mittleren Länge in einem den Beobachtungen widersprechenden Betrag ergeben würde. Liegt die Eigengeschwindigkeit der Sonne zwischen 1 und 5 km/sec⁸⁰), so müsste die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation nach *v. Hepperger* wenigstens 500mal grösser als die Lichtgeschwindigkeit sein.

Eine schärfere Prüfung der Annahme einer zeitlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit liefert ihre Anwendung auf die *Mondbewegung*, die von *R. Lehmann-Filhès*⁸¹⁾ durchgeführt ist. Er kommt zu dem Schluss, dass man, um unter Beibehaltung des *Newton'schen* Gesetzes die Störung der Länge des Mondes auf ein erträgliches Mass herabzudrücken, der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation einen ungeheueren Wert, vielleicht das Millionenfache der Lichtgeschwindigkeit beilegen müsste. Auch stimmt das Vorzeichen der Störung nicht mit der beim Monde gefundenen Abweichung zwischen Beobachtung und Theorie überein.

Auf ähnliche Schwierigkeiten stösst *Th. v. Oppolzer*⁴⁹⁾ bei der An-

80) Nach neueren Untersuchungen soll dieselbe aber ca. 15 km/sec betragen (vgl. *H. C. Vogel*, *Astr. Nachr.* 132 (1893), p. 80 f.).

81) *Münch. Ber.* 25 (1896), p. 371.

wendung der Annahme einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf die Berechnung der Kometenbahnen.

III. Erweiterung des Newton'schen Gesetzes für bewegte Körper⁸²⁾.

21. Übertragung der elektrodynamischen Grundgesetze auf die Gravitation. Das Ergebnis der Versuche, unter Beibehaltung des *Newton'schen* Gesetzes auch für bewegte Körper eine endliche Fortpflanzung der Gravitation einzuführen und dadurch die bestehenden Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung zu heben, muss als ein wenig befriedigendes bezeichnet werden. Es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn versucht wurde, die Giltigkeit des *Newton'schen* Gesetzes für bewegte Körper überhaupt in Zweifel zu ziehen, es nur als Spezialfall für ruhende Körper zu betrachten und für bewegte Körper ein erweitertes Gesetz an seine Stelle zu setzen.

Vor allem wurde untersucht, ob nicht die schon bekannten elektrodynamischen Grundgesetze dem genannten Zwecke genügen.

Das *Weber'sche* Grundgesetz, das *Zöllner* bekanntlich für das Grundgesetz aller Fernkräfte hielt, wonach für zwei Massenelemente m_1 und m_2 im Abstand r das Potential

$$P = \frac{G \cdot m_1 \cdot m_2}{r} \left[1 - \frac{1}{c^2} \cdot \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right] \quad (c = \text{Lichtgeschwindigkeit})$$

ist, wurde von *C. Seegers*⁸³⁾ und *G. Holzmüller*⁸⁴⁾ auf die Planetenbewegungen im allgemeinen durchgeführt, von *F. Tisserand*⁸⁵⁾ und *H. Servus*⁸⁶⁾ numerisch durchgerechnet. Es würde für den Merkur eine anomale säkulare Perihelbewegung von ca. 14" geben.

Die Übertragung des *Gauss'schen*⁸⁷⁾ elektrodynamischen Grundgesetzes auf die Gravitation in der Form, dass als Anziehungskraft K zweier Massenelemente mit den Koordinaten x_1, y_1, z_1 bzw. x_2, y_2, z_2 ,

82) Referate über einen Teil der Arbeiten aus diesem Gebiet bei *S. Oppenheim*⁷⁷⁾, *P. Drude*⁷⁷⁾ und *F. Tisserand*⁷⁷⁾.

83) Diss. Göttingen 1864.

84) Zeitschr. Math. Phys. 1870, p. 69—91.

85) Paris, C. R. 75 (1872), p. 760 und 110 (1890), p. 313.

86) Diss. Halle 1885. *F. Zöllner* citiert, *W. Scheibner* habe nach brieflicher Mitteilung auf Grund des *Weber'schen* Gesetzes 6,7" säkulare Perihelbewegung für Merkur berechnet. Den Grund für die Abweichung dieser Zahl von der im Texte angegebenen doppelt so grossen liegt darin, dass *Scheibner* die Konstante c im *Weber'schen* Gesetz gleich dem $\sqrt{2}$ -fachen der Lichtgeschwindigkeit setzt.

87) Ges. Werke 5, p. 616 f., Nachlass.

$$K = \frac{G \cdot m_1 \cdot m_2}{r^2} \left\{ 1 + \frac{2}{c^2} \left[\left(\frac{d(x_1 - x_2)}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d(y_1 - y_2)}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d(z_1 - z_2)}{dt} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right] \right\}$$

angenommen wird, liefert nach der Berechnung von *F. Tisserand*⁸⁸⁾ für den Merkur auch nur eine säkulare Perihelbewegung von 28''.

Aus dem *Riemann'schen*⁸⁹⁾ Grundgesetz:

$$P = \frac{G \cdot m_1 \cdot m_2}{r} \left\{ 1 - \frac{1}{c^2} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right] \right\}$$

(x, y, z Koordinaten von m_1 relativ zu m_2)

würde nach *M. Lévy*⁹⁰⁾ gerade die doppelte Perihelbewegung des Merkur, wie aus dem *Weber'schen* Gesetze folgen.

Lévy hat deshalb vorgeschlagen, das *Riemann'sche* und *Weber'sche* Gesetz zu kombinieren in der Form:

$$P = P_{\text{Weber}} + \alpha (P_{\text{Riemann}} - P_{\text{Weber}})$$

$$= \frac{G \cdot m_1 \cdot m_2}{r} \left\{ 1 - \frac{1}{c^2} \left[(1 - \alpha) \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \alpha \left(\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right) \right] \right\}$$

und nun α aus der beobachteten säkularen Perihelbewegung des Merkur zu bestimmen. Nimmt man als beobachtete Perihelbewegung 38'', als durch das *Weber'sche* Gesetz geliefert 14,4''⁹¹⁾, so folgt $\alpha = 1,64 = \text{approx. } \frac{5}{3}$.⁹⁰⁾ Wird die durch andere Beobachter angegebene Perihelbewegung des Merkur 41,25'', als durch das *Weber'sche* Gesetz gegeben 13,65''⁹¹⁾ zu Grunde gelegt, so wird $\alpha = 2,02$.

Das Gesetz, zu welchem man auf diese Weise gelangt, hat den entschiedenen Vorteil, in der Elektrodynamik genau das gleiche zu leisten wie das *Riemann'sche* und *Weber'sche*, für die Gravitation aber eine Erweiterung des *Newton'schen* Gesetzes für bewegte Körper darzustellen, welche die schlimmste Differenz, die bisher zwischen Beobachtung und Berechnung bestand, wegschafft.

22. Übertragung der Lorentz'schen elektromagnetischen Grundgleichungen auf die Gravitation. *H. A. Lorentz*⁹²⁾ hat den Versuch gemacht, die von ihm auf bewegte Körper ausgedehnten *Maxwell'schen* Gleichungen⁹³⁾ auf die Gravitation anzuwenden. In der Vorstellung

88) Paris, C. R. 110 (1890), p. 313.

89) Schwere, Elektrizität und Magnetismus, ed. *Hattendorf*, Hannover 1896, p. 313 ff.

90) Paris, C. R. 110 (1890), p. 545—551. Für die Bewegung von zwei Massen wurde das Gesetz allgemein schon von *O. Limann* (Diss. Halle 1886) behandelt.

91) *Tisserand*⁸⁵⁾ (Paris, C. R. 75) und *Servus*⁸⁶⁾.

92) Amsterdam Versl., April 1900.

93) Harlem, Arch. Néerl. 25 (1892), p. 363.

über die Konstitution der gravitierenden Moleküle schliesst er sich dabei im wesentlichen, wenn auch in etwas modernisierter Form, an *F. Zöllner* an. Über die Begründung des *Lorentz'schen* Ansatzes wird in Nr. 36 berichtet werden.

Die Zusatzkräfte, welche *Lorentz* ausser den vom *Newton'schen* Gesetz gelieferten bekommt, enthalten als Faktor entweder $\left(\frac{p}{c}\right)^2$ oder $\frac{p \cdot w}{c^2}$, worin p die konstant angenommene Geschwindigkeit des Centralkörpers, w die Geschwindigkeit des Planeten relativ zum Centralkörper und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Diese Zusatzkräfte sind also so klein, dass sie wohl in allen Fällen sich der Beobachtung entziehen werden, im Falle des Merkur, wie die Rechnung von *Lorentz* zeigt, sicher unter dem Beobachtbaren liegen. Daraus folgt, dass die *Lorentz'schen* Gleichungen, verbunden mit der *Zöllner'schen* Anschauung über die Natur der gravitierenden Moleküle, auf die Gravitation zwar angewandt werden können⁹⁴), aber zur Beseitigung der bestehenden Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung nichts beitragen.

23. Die Laplace'sche Annahme. In ganz anderer Weise hat schon *Laplace*⁹⁵) eine Erweiterung des *Newton'schen* Gesetzes für bewegte Körper ins Auge gefasst. Er scheint sich die vom anziehenden Körper m_1 ausgehende Kraft als eine Art Welle vorzustellen, die auf jeden Körper m_2 , den sie trifft, eine Anziehungskraft vom Betrage $G \cdot \frac{m_1 m_2}{r^2}$ in der Richtung, in welcher sie fortschreitet, ausübt. Nun kommt es bei der Wirkung einer solchen Welle auf einen in Bewegung befindlichen Körper m_2 nur an auf die relative Bewegung von Welle und Körper. Man kann sich also den Körper m_2 im Raum ruhend denken, wenn man der Welle ausser ihrer Geschwindigkeit in der Richtung von r noch eine Geschwindigkeitskomponente, gleich und entgegengesetzt der Geschwindigkeit von m_2 , erteilt. Der Körper m_2 erhält also nicht nur eine Kraftkomponente in der Richtung von r , sondern auch noch eine andere, entgegen der Richtung seiner Bahn und vom Betrage $\frac{m_1 m_2}{r^2} \cdot \frac{v}{c}$ ⁹⁶), wenn v = Geschwindigkeit von m_2 , c Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation bezeichnet.

94) Das schliesst die Möglichkeit in sich, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation gleich der Lichtgeschwindigkeit ist.

95) *Méc. céleste*, 4, livre X, chap. VII, § 19 u. 22.

96) Die Verhältnisse würden also ganz denen bei der Aberration des Lichts entsprechen.

Die Durchführung dieser Anschauung liefert für die Planeten wenig Befriedigendes: sie ergibt eine Perihelbewegung überhaupt nicht, wohl aber eine säkulare Änderung der mittleren Länge und zwar z. B. für den Mond von solchem Betrage, dass als unterste Grenze von c ungefähr 100 000 000 mal die Lichtgeschwindigkeit angenommen werden müsste. Nicht uninteressant ist aber, dass die Anschauung von *Laplace* dieselbe Wirkung ergibt, wie ein der Geschwindigkeit des Planeten proportionaler *Widerstand des Mediums*.

Ein — allerdings dem *Quadrat* der Geschwindigkeit proportionaler — Widerstand des Mediums könnte vielleicht nach *Encke*⁹⁷⁾ und *v. Oppolzer*⁹⁸⁾ die p. 36 aufgeführten Unregelmässigkeiten des *Encke'schen* Kometen erklären. Die von *Oppolzer* vorausgesetzten und auf dieselbe Weise erklärten Anomalien des *Winnecke'schen* Kometen sind inzwischen durch Rechnungen *E. v. Haerdtt's*⁹⁹⁾ als nicht vorhanden nachgewiesen worden.

24. Die Annahme von Gerber. Die beiden Voraussetzungen von *P. Gerber*¹⁰⁰⁾ sind die folgenden.

a) Das von einer Masse μ nach einer zweiten m ausgesandte Potential P ist $\frac{\mu}{r}$, wo r den Abstand von μ und m im Moment der Aussendung des Potentials bedeutet. Dieses Potential pflanzt sich mit der endlichen Geschwindigkeit c fort.

b) Es ist eine gewisse Dauer nötig, damit das Potential „bei m angelangt, dieser Masse sich mitteile, d. h. den ihm entsprechenden Bewegungszustand von m hervorrufe“. „Wenn die Massen ruhen, geht die Bewegung des Potentials mit ihrer eigenen Geschwindigkeit an m vorüber; dann bemisst sich sein auf m übertragener Wert nach dem umgekehrten Verhältnis zum Abstände. Wenn die Massen aufeinander zueilen, verringert sich die Zeit der Übertragung, mithin der übertragene Potentialwert im Verhältnis der eigenen Geschwindigkeit des Potentials zu der aus ihr und der Geschwindigkeit der Massen bestehenden Summe, da das Potential in Bezug auf m diese Gesamtgeschwindigkeit hat.“

Zu dem Wert, den das Potential unter diesen Annahmen haben muss, gelangt *Gerber* auf folgende Weise:

„Das Potential bewegt sich ausser mit seiner Geschwindigkeit c noch mit der Geschwindigkeit der anziehenden Masse. Der Weg

97) Citirt bei *von Oppolzer*.

98) *Astr. Nachr.* 97, p. 150—154 u. 228—235.

99) *Wien. Denkschr.* 56 (1889), p. 179 f.

100) *Zeitschr. Math. Phys.* 43 (1898), p. 93—104.

$r - \Delta r$ ¹⁰¹⁾, den die beiden sich entgegengerichteten Bewegungen, die des Potentials und die der angezogenen Masse, in der Zeit Δt zurücklegen, beträgt daher

$$\Delta t \left(c - \frac{\Delta r}{\Delta t} \right),$$

während $r = c \Delta t$ ist. Also erhält man für den Abstand, bei dem sich das Potential zu bilden anfängt und dem es umgekehrt proportional ist,

$$r - \Delta r = r \left(1 - \frac{1}{c} \frac{\Delta r}{\Delta t} \right).$$

Weil ferner die Geschwindigkeit, mit der die Bewegungen aneinander vorbeigehen, den Wert

$$c - \frac{\Delta r}{\Delta t}$$

hat, fällt das Potential wegen des Zeitverbrauchs zu seiner Mitteilung an m auch proportional

$$\frac{c}{c - \frac{\Delta r}{\Delta t}}$$

aus. Man findet so

$$P = \frac{\mu}{r \left(1 - \frac{1}{c} \frac{\Delta r}{\Delta t} \right)^2}.$$

Solange der Weg Δr kurz und deshalb $\frac{\Delta r}{\Delta t}$ gegen c klein ist, darf man dafür $\frac{dr}{dt}$ setzen. Dadurch wird

$$P = \frac{\mu}{r \left(1 - \frac{1}{c} \frac{dr}{dt} \right)^2},$$

woraus mit Hilfe des binomischen Satzes bis zur zweiten Potenz folgt:

$$P = \frac{\mu}{r} \left[1 + \frac{2}{c} \frac{dr}{dt} + \frac{3}{c^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right].''$$

Die Anwendung dieser Gleichung auf die Planetenbewegungen ergibt das bemerkenswerte Resultat: Bestimmt man aus der beobachteten Perihelbewegung des Merkur die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c , so erhält man $c = 305\,500$ km/sec, also überraschend genau die Lichtgeschwindigkeit oder: *Setzt man in der Gerber'schen Gleichung als Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation die Lichtgeschwindigkeit ein, so ergibt diese Gleichung genau die beobachtete anomale Perihelbewegung des Merkur.*

Für die anderen Planeten folgen aus der Gerber'schen Annahme

101) $\Delta r > 0$ bei wachsendem r .

keine Schwierigkeiten, ausgenommen für Venus, wo der *Gerber'sche* Ansatz die etwas zu grosse säkulare Perihelbewegung von 8" ergibt.

Die *Gerber'sche* Annahme zeigt also, ebenso wie diejenige von *Lévy*, dass eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation von derselben Grösse wie die Lichtgeschwindigkeit nicht nur möglich ist, sondern sogar dazu dienen kann, die schlimmste Differenz, welche bisher zwischen astronomischer Beobachtung und Berechnung vorhanden war, aus der Welt zu schaffen. Allerdings ist dies nur erreicht worden dadurch, dass die Gültigkeit des *Newton'schen* Gesetzes auf ruhende Körper beschränkt und für bewegte Körper ein erweitertes Gesetz zu Grunde gelegt wurde.

IV. Erweiterung des *Newton'schen* Gesetzes für unendlich grosse Massen.

25. Schwierigkeit des *Newton'schen* Gesetzes bei unendlich grossen Massen. Gegen die Allgemeingültigkeit des *Newton'schen* Gesetzes sind noch nach einer ganz anderen Richtung Bedenken geäussert und ist die Notwendigkeit einer Erweiterung in Betracht gezogen worden.

Im Falle, dass der Weltraum unendlich viele Massen enthält, hätte man, um die in irgend einem Punkt wirkende Kraft zu bekommen, streng genommen die Aufgabe zu lösen: die Wirkung unendlich vieler Massen von endlicher Grösse in einem bestimmten Punkte anzugeben.

*C. Neumann*¹⁰²⁾ hat wohl zuerst darauf hingewiesen, dass in diesem Falle die aus dem *Newton'schen* Gesetz sich ergebenden Kräfte unbestimmt werden können. *H. Seeliger*¹⁰³⁾ hat diese Frage allgemeiner durchgeführt und gezeigt, dass bei unendlichen Massen das *Newton'sche* Gesetz sowohl unendlich grosse Kräfte liefern als dieselben auch ganz unbestimmt lassen kann.

26. Beseitigung der Schwierigkeit durch Änderung des Attraktionsgesetzes. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit schlägt *Seeliger* vor, das *Newton'sche* Gesetz etwas zu modifizieren und diskutiert verschiedene Möglichkeiten.

Die schon von *Laplace* besprochene Form

$$K = \frac{G \cdot m_1 \cdot m_2}{r^2} \cdot e^{-\alpha r}$$

102) Leipz. Abh. 1874.

103) Astr. Nachr. 137 (1895), p. 129—136; Münchn. Ber. 26 (1896), p. 373—400. Kontroverse von *J. Wilsing* und *H. Seeliger* über den Gegenstand, Astr. Nachr. 137 u. 138.

lässt, da sie der Annahme einer Absorption des Mediums entspricht, schon aus physikalischen Gründen erwarten, dass sie dem genannten Zweck genügen wird. Sie thut das thatsächlich, hätte ausserdem den Vorteil, dass sie eine Perihelbewegung der Planeten liefern würde. Allein der aus der beobachteten Perihelbewegung des Merkur entnommene Wert $\alpha = 0,000\,000\,38$ ergibt für die anderen Planeten Perihelbewegungen, die nur schwer mit den Beobachtungen zu vereinigen sind¹⁰⁴).

Denselben Zweck erfüllen auch die von *C. Neumann* behandelten Gesetze, nach denen das Potential P die Form hat

$$P = G \cdot m_1 m_2 \left(\frac{A e^{-\alpha r}}{r} + \frac{B e^{-\beta r}}{r} + \dots \right),$$

allein die aus ihnen folgenden Perihelbewegungen der Planeten stehen in grobem Widerspruch mit den Beobachtungen.

Dagegen ergibt das früher besprochene Gesetz von *Green-Hall*

$$P = \frac{G \cdot m_1 m_2}{r^{1+\lambda}},$$

welches zur Darstellung der Perihelbewegungen der Planeten geeignet wäre, bei unendlichen Massen dieselbe Schwierigkeit wie das *Newton'sche*.

27. Beseitigung der Schwierigkeit durch Einführung negativer Massen. Der Gedanke, die von *Neumann* und *Seeliger* hervorgehobene Schwierigkeit des *Newton'schen* Gesetzes nicht durch Änderung der Form des Gesetzes, sondern unter Beibehaltung des Gesetzes durch Einführung „negativer Massen“ zu heben, rührt von *A. Föppl*¹⁰⁵ her. Wie aus den bekannten positiven Massen die Gravitationskraftlinien ausströmen, so sollen in die negativen Massen die Kraftlinien einmünden. Nimmt man die Summe der negativen Massen gleich derjenigen der positiven, so würde die Gesamtsumme gleich 0: es wären, wie auf elektrischem und magnetischem Gebiet, eben so viele Einmündungs- wie Ausströmungsstellen vorhanden.

Bei dieser Annahme darf als Ausdruck für die Energie des Feldes nicht der gewöhnliche

$$\frac{1}{2} a |\mathfrak{R}|^2 dS$$

zu Grunde gelegt werden, in welchem a eine Konstante des Mediums, \mathfrak{R} der das Gravitationsfeld definierende Vektor der Feldstärke, $|\mathfrak{R}|$ sein

104) Münchn. Ber. 26 (1896), p. 388.

105) Münchn. Ber. 27 (1897), p. 93—99.

absoluter Betrag und dS ein Volumelement ist. Man hat diesen Ausdruck vielmehr, worauf schon *Maxwell* aufmerksam machte, zu ersetzen durch

$$\left(C - \frac{1}{2} a |\mathfrak{R}|^2\right) dS$$

($C =$ Konstante), um eine Anziehung von Massen gleichen Vorzeichens zu erhalten. Über die Bedeutung der Konstanten C vgl. Nr. 34.

Der Vorschlag, negative Massen von derselben Grösse wie die bekannten positiven überhaupt einzuführen, ist schon vor *Föppl* durch *C. Pearson*¹²²⁾ gemacht worden. Er ist eine Folge seiner Theorie, welche den Versuch macht, die elektrischen, optischen, chemischen und Gravitationserscheinungen aus geeignet gewählten Ätherbewegungen abzuleiten.

Schwierigkeiten ergiebt die Einführung negativer Massen kaum. Denn die Thatsache, dass nie Abstossung zwischen zwei Massen nachgewiesen, also nie eine negative Masse konstatiert wurde, lässt sich dahin deuten, dass es möglich — wenn auch nicht notwendig — ist, dass solche Massen vermöge der Abstossung durch die positiven Massen unseres Systems in Räume, welche der Beobachtung nicht mehr zugänglich sind, fortgetrieben worden wären. Andererseits könnte die Einführung negativer Massen nach *A. Schuster*¹⁰⁶⁾, der diesen Gedanken ebenfalls — allerdings nur in einem „Holiday Dream“ — ausgeführt hat, vielleicht dazu dienen, auf manche Erscheinungen, z. B. die Kometenschweife, ein ganz neues Licht zu werfen.

V. Versuche einer mechanischen Erklärung der Gravitation¹⁰⁷⁾.

28. Druckdifferenzen und Strömungen im Äther¹⁰⁸⁾. Die Vermutung, dass die Gravitation verursacht sein könnte durch *Druckdifferenzen* in dem homogen gedachten Äther, der die gravitierenden

106) *Nature* 58 (1898), p. 367 u. 618.

107) Zusammenfassende Arbeiten: *W. B. Taylor*, *Smithson. Inst. Rep. for 1876* (1877), p. 205—282: Ausführliche Besprechung der Arbeiten bis 1873. *C. Isenkrahe*, a) *Isaac Newton und die Gegner seiner Gravitationstheorie etc.*, Progr. Gymn. Crefeld, 1877—1878. b) das Rätsel von der Schwerkraft, *Braunschweig 1879*. c) *Zeitschr. Math. Phys.* 37, Suppl. (1892), p. 161—204; *P. Drude*⁷⁷⁾; zum Teil auch *H. Gellenthin*, „Bemerkungen über neuere Versuche, die Gravitation zu erklären etc.“, Progr. Realgymn. Stettin 1884 und *Gehler*²⁾, Artikel Anziehung, Materie.

108) Das Wort „Äther“ ist im folgenden nicht immer in demselben Sinne gebraucht und wird auch in den einschlägigen Arbeiten durchaus nicht immer genügend definiert. Was in jedem Falle ungefähr gemeint ist, ergiebt sich aus dem Zusammenhang.

Massen umgiebt, rührt von *Newton*¹⁰⁹⁾ selbst her. Der Äther soll nach ihm um so dichter werden, je weiter er von den Massen entfernt ist. Da nun jeder Körper das Bestreben habe — er spricht später von einer elastischen Kraft des Mediums — von den dichteren Teilen des Mediums nach den weniger dichten zu gehen, so müssen zwei Körper jeder in der Richtung des anderen sich bewegen.

Ähnliche Vorstellungen sind von *Ph. Villemot*¹¹⁰⁾, *L. Euler*¹¹¹⁾, *J. Herapath*¹¹⁰⁾ und in etwas anderer Weise von *J. Odstrčil*¹¹²⁾ ausgearbeitet worden.

Die Annahme von Druckdifferenzen im Äther verbunden mit der Vorstellung, dass der Äther sich wie eine Flüssigkeit oder ein Gas verhalte, hat zur Folge, dass *Ätherströme* in die Körperatome hinein stattfinden müssen. Nach *J. Bernoulli*¹¹⁰⁾, *B. Riemann*¹¹³⁾, *J. Yarkovski*¹¹⁴⁾ sollen diese Ätherströme es sein, welche die Körper mit sich führen und dadurch die Gravitation verursachen. Zu einer ähnlichen Vorstellung ist *G. Helm*¹⁵²⁾ bei dem Versuche „die Gravitation durch Energieübertragung im Äther zu erklären“, ebenso *C. Pearson*¹¹⁵⁾ gelangt.

Mit der Frage nach der *Ursache* der Ätherströme hat sich *Yarkovski* beschäftigt, dafür aber eine physikalisch nicht haltbare Erklärung gegeben.

Unter den vielen Bedenken, welche gegen diese Theorien vorliegen, befindet sich auch die Frage, was mit dem Äther geschieht, der in die Körperatome einströmt. Für ihre Beantwortung giebt es nur zwei Möglichkeiten, entweder: der Äther sammelt sich in ihnen an, oder: er verschwindet in denselben. Für die erstere haben sich *Bernoulli*, *Helm*, *Yarkovski*, für die letztere *Riemann* entschieden, der in den ponderablen Körpern beständig Stoff „aus der Körperwelt in die Geisteswelt“ treten lässt.

29. Ätherschwingungen. Die Idee, dass Ätherschwingungen nicht nur die Licht- und Wärmeerscheinungen, sondern in Form von Longitudinalwellen auch die Gravitation veranlassen könnten, wurde nach zwei Richtungen ausgebildet.

109) Nach *W. B. Taylor*¹⁰⁷⁾ hat Newton diese Anschauung in einem Brief ausgesprochen und sie in seiner *Optice* wiederholt.

110) Vgl. *Taylor*¹⁰⁷⁾.

111) Vgl. *Taylor*¹⁰⁷⁾ und besonders *Isenkrahe*¹⁰⁷⁾.

112) Wien. Ber. 89 (1884), p. 485—491.

113) Ges. Werke, 2. Aufl. 1853, p. 529.

114) Hypothèse cinétique de la gravitation universelle etc., Moscou 1888.

115) Amer. J. of math. 13 (1898), p. 419.

1. Nach der einen Anschauung sollen der anziehende Körper, bezw. dessen Atome sich selbst in Schwingungen befinden; diese Schwingungen sollen sich dem Äther mitteilen, bis zum angezogenen Körper sich fortpflanzen und dessen Annäherung bewirken.

Schon *Hooke*¹¹⁶⁾, der originelle Rivale *Newton's*, hat diese Anschauung ausgesprochen, die dann von *J. Guyot* und *F. Guthrie* wieder aufgenommen wurde. Die beiden letzteren scheinen dazu durch die Erfahrung gelangt zu sein, dass in der Nähe eines in Schwingungen befindlichen Körpers leichte Gegenstände zu demselben hingedrängt werden. Indes die Thatsache, dass die Annäherung nur unter ganz bestimmten Bedingungen erfolgt, dass unter anderen Bedingungen eine scheinbare Abstossung beobachtet wird — eine solche wurde von *F. A. E.* und *E. Keller*¹¹⁷⁾ zur Erklärung der Gravitation auch beigezogen — beweist, dass die Annahme eines elastischen Äthers und schwingender Körperatome zur Erklärung der Gravitation nicht genügt. Es muss wenigstens noch eine Annahme dazukommen, welche die Bedingungen schafft, die unter allen Umständen eine *Anziehung* garantieren.

Um diese Bedingungen kennen zu lernen, hat *J. Challis*¹¹⁸⁾ in ausführlicher Weise analytisch die Frage behandelt: Wie wirken Longitudinalwellen in einem Fluidum, dessen Druckänderungen den Dichtigkeitsänderungen proportional sind, auf unelastische, glatte Kügelchen, die in das elastische Fluidum eingebettet sind? Er kommt zu dem Resultat, dass die Kügelchen dann nach dem Centrum der Kugelwelle gedrängt werden, wenn die Wellenlänge gross ist gegen den Radius der Kügelchen; dass man also für eine Erklärung der Gravitation solche Schwingungen anzunehmen hätte, deren Wellenlängen im Äther gross sind gegen die Dimensionen der gravitierenden Atome.

Ungenügend an dieser Behandlung ist die Voraussetzung, dass nur der anziehende Körper Wellen aussende. Eine solche prinzipielle Unterscheidung zwischen anziehendem und angezogenem Körper ist dem Wesen der Gravitation nach unzulässig. Die Fragestellung darf nicht die sein: wie wirken Kugelwellen auf einen ruhenden, sondern: wie wirken sie auf einen selbst in Schwingungen befindlichen Körper.

Diese vollständige Fragestellung ist wohl zuerst von *C. A.*

116) Vgl. *W. B. Taylor*¹⁰⁷⁾ und *F. Rosenberger*¹⁾.

117) Paris, C. R. 56 (1863), p. 530—533; vgl. auch *Taylor*¹⁰⁷⁾.

118) z. B. Phil. Mag. (4) 18 (1859), p. 321—334 u. 442—451, über andere Arbeiten von *Challis* vgl. *Taylor*¹⁰⁷⁾.

*Bjerknes*¹¹⁹⁾ mathematisch durchgeführt worden unter der Voraussetzung eines inkompressibeln Äthers und reiner Pulsationen der Kugeln (Körperatome). Er hat nachgewiesen, dass zwei pulsierende Kugeln, deren Radius klein ist gegen ihre Entfernung, eine scheinbare Anziehung zeigen, und dass diese Anziehung proportional ist der Intensität der Pulsationen und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung, wenn ihre Pulsationen übereinstimmen nach Schwingungszahl und Phase. Soll also die Gravitation auf Pulsationen der Körperatome und -moleküle zurückgeführt werden, so sind jedenfalls noch folgende Annahmen nötig:

a) Die Pulsationen aller Atome oder Moleküle müssen nach Schwingungszahl und Phase übereinstimmen.

b) Die Intensitäten der Pulsationen müssen der Masse proportional gesetzt werden.

Dazu kommt noch eines. *A. H. Leahy*¹²⁰⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei Annahme einer *kompressibeln* Flüssigkeit die Wirkung von zwei mit gleicher Phase und Schwingungsdauer pulsierenden Kugeln ihr Zeichen umkehrt, wenn die Entfernung derselben eine halbe Wellenlänge überschreitet. Wenn man also die *Bjerknes*'schen Ergebnisse für die Gravitation verwenden will, so muss man entweder den Äther als *vollkommen* inkompressibel (*Bjerknes*) oder wenigstens als so wenig kompressibel voraussetzen, dass die halbe Wellenlänge der Ätherschwingungen grösser ist als diejenigen Entfernungen, für welche die Giltigkeit des *Newton*'schen Gesetzes durch die Beobachtung gesichert ist (*A. Korn*¹²¹⁾. Nur dann ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung stets Anziehung garantiert.

Eine weitere Ausbildung hat die *Bjerknes*'sche Anschauung erfahren durch *C. Pearson*¹²²⁾ und die eben genannte Arbeit von *A. Korn*. Letzterer hat diese Anschauungen hauptsächlich auf elektromagnetische Erscheinungen, ersterer auf diejenigen der Optik und Molekularphysik unter der Annahme komplizierterer Schwingungsformen der Körperatome ausgedehnt. In seiner letzten Arbeit hat *Pearson* indess für die Gravitation die Annahme von Oscillationen verlassen und diese nur für die Optik und Molekularphysik beibehalten, aber die pul-

119) Vgl. die Zusammenstellung in *V. Bjerknes*, „Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte nach C. A. Bjerknes' Theorie“, Leipzig 1900.

120) *Cambr. Trans.* 14 (1) (1885), p. 45, 188.

121) „Eine Theorie der Gravitation und der elektrischen Erscheinungen auf Grundlage der Hydrodynamik“, 2. Aufl. Berlin 1898.

122) *Quart. J.* 20 (1883), p. 60, 184; *Cambr. Trans.* 14 (1889), p. 71 ff.; *Lond. math. Proc.* 20 (1888—1889), p. 38—63; *Amer. J. of math.* 13 (1898).

sierenden Körperatome ersetzt durch Stellen im inkompressibeln Äther, in denen fortgesetzt Äther oscillatorisch aus- und einströmt („Ether squirts“). Für die Gravitation nimmt er dann an den betreffenden Stellen ausser der oscillatorischen noch eine konstante Strömung an. Bei dieser Voraussetzung führt die Annahme der Inkompressibilität des Äthers unmittelbar zu der Folgerung, dass ausser den Einströmungsstellen (Quellpunkten, den Massen im gewöhnlichen Sinn), eben so viele Ausströmungsstellen (Sinkstellen, „negative Massen“) vorhanden sein müssen¹²³).

Die Verwendung der *Bjerknes'schen* Resultate für die Erklärung der Gravitation leidet an dem offenbaren Mangel, dass dabei Annahmen erforderlich sind, die erst selbst erklärt werden müssten. Nur bei *einer* dieser Annahmen, der synchronen Pulsation der Körperatome, ist der Versuch gemacht worden, sie wirklich zu begründen. *J. H. Weber*¹²⁴) weist darauf hin, dass bei dem Versuch zur Demonstration der *Bjerknes'schen* Resultate der Synchronismus der beiden Kugeln sich in kürzester Zeit „von selbst“ d. h. in Folge der Kräfte, welche in der Flüssigkeit durch die Schwingungen geweckt werden, herstellt, auch wenn die Pulsationen anfänglich nicht synchron waren. Er schliesst daraus, dass wenn die Körperatome überhaupt pulsieren, die Pulsationen „von selbst“ (in dem angegebenen Sinne) synchron werden müssten.

Ersetzen lässt sich nach *Korn* die Annahme der synchronen Pulsationen durch die andere, dass das ganze Sonnensystem einem periodischen Druck ausgesetzt sei, eine Annahme, die vor der *Bjerknes'schen* den Vorzug grösserer Einfachheit, aber auch nur diesen voraus hat.

2. Die zweite Klasse von Versuchen, auf Ätherschwingungen eine Erklärung der Gravitation zu gründen, nimmt an, dass die Körperatome sich nicht selbst in Schwingungen befinden, sondern ihre Thätigkeit nur in einer Art Schirmwirkung oder Absorption der Ätherschwingungen bestehe.

Vertreter dieser Anschauung sind *F. und E. Keller*¹¹⁷), *Lecoq de Boisbaudran*¹²⁵) und in etwas anderer Weise *N. von Dellingshausen*¹²⁶).

30. Ätherstösse. Die ursprünglichen Ideen von Le Sage. Den Ausgangspunkt aller Ätherstosstheorien bildet die Vorstellung, die

123) S. Nr. 27 dieses Art.

124) *Prometheus* 9 (1898), p. 241—244, 257—262!

125) Vgl. *Paris, C. R.* 69 (1869), p. 703—705; vgl. *Taylor*¹⁰⁷).

126) „Die Schwere oder das Wirksamerwerden der potentiellen Energie“, *Kosmos* 1, Stuttgart 1884. Vgl. *C. Isenkrahe*¹⁰⁷).

in besonders klarer und geschickter Weise *Le Sage*¹²⁷⁾ ausgearbeitet hat. Nach ihm soll der die Körperatome umgebende Gravitationsäther aus diskreten Teilchen — „*corpuscules ultramondains*“ — bestehen, die mit derselben ausserordentlich hohen Geschwindigkeit nach allen Richtungen durcheinander schwirren. Ein einziges in diesen Äther eingebettetes Körperatom erfährt durch die Stösse dieser Ätherteilchen keine fortschreitende Bewegung, da die Wirkung der von allen Seiten erfolgenden Ätherstösse sich aufhebt. Werden aber zwei Körperatome A_1 und A_2 in diesen Äther hineingebracht, so tritt eine Änderung der Verhältnisse in doppelter Beziehung ein.

a) Es wird A_1 durch A_2 gegen einen Teil der Ätheratome geschützt: es treffen auf A_1 auf der A_2 zugewandten Seite weniger Ätherteilchen auf als auf der A_2 abgewandten. Die Folge müsste sein, dass A_1 in der Richtung auf A_2 durch die Wirkung der Ätherstösse getrieben würde und umgekehrt A_2 in der Richtung auf A_1 .

Dass diese *Schirmwirkung* eines Körperatoms auf ein anderes mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, ergibt sich ohne Schwierigkeit, wenn die Körperatome im Vergleich zu den Ätherteilchen als sehr gross vorausgesetzt werden. Um zu der Proportionalität der Schirmwirkung mit der Masse zu gelangen, führt *Le Sage* die Annahme ein, dass die gravitierenden Massen für die Ätherteilchen ausserordentlich porös¹²⁸⁾ sind, so dass dann die Wirkung des ganzen Körpers der Anzahl der in ihm enthaltenen Atome proportional wird¹²⁹⁾.

b) Infolge der *Reflexion* der Ätherteilchen an A_2 treffen nun auch eine Anzahl von Ätherteilchen das Körperatom A_1 , die es ohne die Anwesenheit von A_2 nicht getroffen hätten¹³⁰⁾. Würden diese reflektierten Ätheratome dieselbe Geschwindigkeit haben wie die A_1 direkt treffenden, so würden sie die durch die Schirmwirkung von A_2 hervorgerufene Annäherung von A_1 gegen A_2 gerade aufheben, eine Gravitation würde also nicht zustande kommen.

Deshalb macht *Le Sage* die weitere Annahme, dass die Ätherteilchen *absolut unelastisch* — „*privé de toute élasticité*“ — seien und

127) Berlin Mém. 1782 und in *P. Prévost*, Deux traités de Physique mécanique, Paris 1818. In letzter Arbeit wird citiert, dass ähnliche Theorien schon vorher (von *Nicolas Fatio* und *F. A. Redecker*) aufgestellt waren.

128) Seltsamerweise dehnt *Le Sage* die Annahme sehr hoher Porosität auf jedes einzelne Körperatom aus und kommt dadurch zu der Vorstellung der eigentümlichen „Kastenatome“.

129) Vgl. aber Nr. 32, c).

130) Bei *P. Drude*⁷⁷⁾ findet sich die Angabe, dass *Le Sage* von der Reflexion einfach absehe und seine Betrachtung deshalb unstreng sei. Das ist wohl ein Versehen: *Le Sage* widmet der Reflexion Kap. IV in *P. Prévost*.

sagt, dass unter dieser Annahme die mittlere Geschwindigkeit der reflektierten Atome $= \frac{2}{3}$ der nicht reflektierten sei¹³¹⁾.

Die Differenz der Wirkungen a und b ergibt also doch eine Annäherung der beiden Körperatome gegen einander.

31. Ätherstösse. Weitere Ausbildung der Le Sage'schen Theorie.

Die *Le Sage'sche* Theorie ist in neuerer Zeit hauptsächlich von *C. Isenkrahe* verfochten worden mit besonderer Betonung der Annahme, dass für Stösse der Äther- und Körperatome die Gesetze des *unelastischen* Stosses gelten. Der Fortschritt gegenüber *Le Sage* besteht bei *Isenkrahe* in folgenden Punkten.

a) Er schreibt dem Gravitationsäther die Eigenschaften eines Gases im Sinne der kinetischen Gastheorie zu, giebt also die Annahme einer *gleichen* Geschwindigkeit¹³²⁾ der Ätheratome auf.

b) Die Porosität der Körper gegenüber den Ätherteilchen begründet er nicht durch eine Porosität der Körperatome selbst, sondern durch die Annahme, dass der Abstand der Atome¹³³⁾ eines Körpers gross sei gegen ihre Dimensionen.

c) Um Proportionalität der Anziehung mit der Masse zu bekommen, die durch die *Le Sage'sche* Annahme nur für Körper desselben Stoffs garantiert ist, nimmt er an, dass „die letzten Bestandteile der Materie alle gleich gross, dass es vielleicht die Ätheratome selber seien“.

Ganz ähnlich sind die Voraussetzungen von *A. Rysánek*¹³⁴⁾. Sein Verdienst besteht in einer exakten¹³⁵⁾ Durchführung der Vorstellungen der kinetischen Gastheorie. Er nimmt bei seinen Rechnungen wirklich darauf Rücksicht, dass die Geschwindigkeiten der Ätheratome nach dem *Maxwell'schen* Gesetz verteilt sind, während z. B. auch *Isenkrahe* zwar eine verschiedene Geschwindigkeit der Ätheratome annimmt, sie aber bei allen seinen Überlegungen durch *eine* mittlere Geschwindigkeit ersetzt.

Schon etwas vor *Isenkrahe* machte *S. T. Preston*¹³⁶⁾ darauf auf-

131) Über Begründung und Gültigkeit dieser Angabe vgl. *C. Isenkrahe*¹⁰⁷⁾ in der Arbeit b), p. 155 ff.

132) die aber auch bei *Le Sage* nur der Einfachheit halber gewählt wurde, da er bei der Reflexion der Äther- und Körperatome ausdrücklich auf die *verschiedene* Geschwindigkeit aufmerksam macht.

133) denen der Einfachheit wegen kugelförmige Gestalt zugeschrieben wird.

134) *Repert. Exp.-Phys.* 24 (1887), p. 90—115.

135) Vgl. aber Nr. 33.

136) *Phil. Mag.* (5) 4 (1877); *Wien. Ber.* 87 (1882); *Phil. Mag.* (5) 11 (1894); *Diss. München* 1894.

merksam, dass man die Anschauungen von *Le Sage* zweckmässig durch die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie ersetzen könne, wenn man die mittlere Weglänge der Ätheratome von der Grössenordnung der Planetenentfernungen annehme. Er hat diesen Gedanken in einer Reihe von Arbeiten ausgeführt, ohne aber auf die Einzelheiten eben so sorgfältig einzugehen wie *Isenkrahe* und *Rysáneck*.

32. Ätherstösse. Schwierigkeiten dieser Theorien.

a) Notwendige Bedingung für das Zustandekommen einer Gravitationswirkung ist, dass die Ätheratome beim Stoss gegen die Körperatome an Translationsgeschwindigkeit verlieren, was am einfachsten durch die Annahme des unelastischen Stosses erreicht wird.

Diese Annahme führt aber zu der Schwierigkeit, wo die beim Stoss verloren gegangene Energie bleiben soll. Sie zu vermeiden, haben *P. Leray*¹³⁷) und später *P. A. Secchi*¹³⁸), *W. Thomson*¹³⁹), *S. T. Preston*¹³⁶), dann *A. Vaschy*¹⁴⁰), *Isenkrahe* selbst, und *Rysáneck* auf den verschiedensten Wegen versucht. Keiner dieser Versuche ist indess selbst einwurfsfrei¹⁴¹).

b) *J. Croll*¹⁴²) wendet sich gegen die bei den meisten Ätherstosstheorien gemachte Annahme, dass der Abstand zweier Körpermoleküle sehr gross ist gegen ihre Dimensionen oder besser gegen ihre Wirkungssphären. Er bemerkt, dass diese Annahme in grobem Widerspruche stehe mit den Schätzungen von *W. Thomson* über die Grösse der Moleküle und deren Anzahl in der Volumeinheit.

c) Gegen die Annahme einer hohen Porosität der Körper für die Ätheratome erheben sich auch noch von anderer Seite Bedenken. Setzt man die Porosität so gross voraus, dass die Ätheratome, welche eine Körperschicht passiert haben, mit vollkommen ungeschwächter Geschwindigkeit auf die nächste Schicht auftreffen, so würde man zwar streng die Proportionalität der Anziehung mit der Masse erhalten, aber diese Voraussetzung schliesst zugleich eine Anziehung überhaupt aus. Man muss also annehmen, dass die Ätheratome beim Passieren einer Körperschicht einen merkbaren Betrag ihrer Energie einbüssen. Dass diese Annahme mit der erforderlichen strengen Pro-

137) Paris, C. R. 69 (1869), p. 615—621; vgl. auch *Taylor*.

138) cit. bei *Isenkrahe*^{107b}).

139) Phil. Mag. (4) 45 (1871), p. 321—332.

140) J. de Phys. (2) 5 (1886), p. 165—172.

141) Vgl. *C. Isenkrahe*^{107b}); *Maxwell*, Encycl. Brit., 9. edit., Artikel Atom und Scient. Pap. 2, p. 445, Cambridge 1890.

142) Phil. Mag. (5) 5 (1877), p. 45—46.

portionalität zwischen Anziehung und Masse nicht unvereinbar ist, hat *A. M. Bock*¹⁴³⁾ gezeigt.

d) *Bock* hat auf eine weitere Schwierigkeit hingewiesen. Tritt zwischen zwei Massen eine dritte, so wird, wie eine mathematische Behandlung dieses Falls auf Grund der Ätherstosstheorien zeigt, die Anziehung der beiden Massen wesentlich modifiziert und zwar so, als ob die dritte Masse grössere Permeabilität hätte. Da dieser Fall z. B. für Mond, Erde, Sonne nicht selten eintritt, so müsste das im Laufe der Zeit Störungen von beobachtbarem Betrage geben. Tatsächlich sind aber derartige Störungen nie beobachtet worden.

e) Einen anderen Einwand gegen die Ätherstosstheorien hat schon *Le Sage* besprochen. Bewegt sich irgend ein Körper z. B. ein Planet in einem Äther von der vorausgesetzten Beschaffenheit, so muss er einen Widerstand finden. Ein solcher ist aber bei Planeten nicht beobachtet worden.

Genauer ist die letzte Frage behandelt worden von *Rysánek, Bock* und *W. Browne*¹⁴⁴⁾ auf Grund astronomischer Daten¹⁴⁵⁾. Da die säkularen Änderungen der Planetenbahnen eine obere Grenze für diesen hypothetischen Widerstand liefern, so gelangt man auf Grund der Ätherstosstheorien zu einer unteren Grenze für die Geschwindigkeit der Ätheratome, wenn deren Dichte als bekannt angenommen wird. Nimmt man die Dichte von derselben Grössenordnung, wie sie für den Lichtäther geschätzt wurde, so erhält man für die untere Grenze der mittleren Geschwindigkeit enorme Zahlen, *Rysánek* z. B. auf Grund von Berechnungen an der Neptunbahn die Zahl $5 \cdot 10^{19}$ cm/sec.

f) Von den Einwänden, die *P. du Bois-Reymond*¹⁴⁶⁾ gegen die Ätherstosstheorien vorgebracht hat, ist besonders einer beachtenswert.

Man denke sich einen ponderabeln abgestumpften Kreiskegel (Querschnitt *ABCD*) und nahe der Spitze desselben eine Molekel α . Die Beschleunigung, welche α gegen den Kegelstumpf erhält, ist nach den Ätherstosstheorien die Differenz der Wirkung, welche die Ätheratome des Winkelraums ω_1 , und derjenigen, welche die Ätheratome des Winkelraums ω_2 auf das Molekül ausüben. Die erstere Wirkung bleibt ungeändert, die zweite wird immer kleiner, wenn *R*, der Abstand der Grundfläche *CD* von der Kegelspitze *O*, grösser wird.

143) Diss. München 1891. Schon *Isenkrahe*^{107b)} hat diese Frage, aber nicht vollständig, behandelt.

144) Phil. Mag. (5) 10 (1894), p. 437—445.

145) Vgl. auch Nr. 23.

146) Naturw. Rundschau 3 (1888), p. 169—178.

Die Gesamtwirkung bleibt also stets kleiner als die Wirkung der Ätheratome des Winkelraums ω_1 .

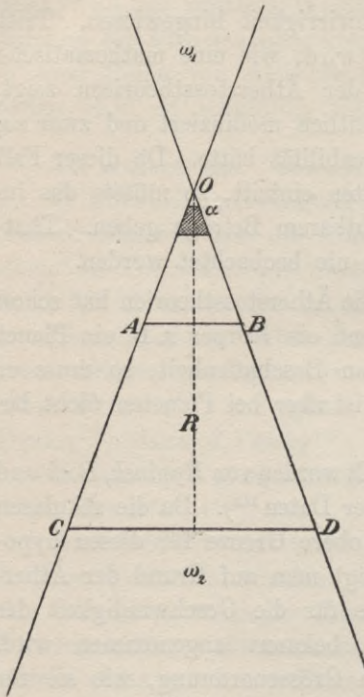


Fig. 1.

Da nun andererseits nach dem *Newton'schen* Gesetz die Anziehung des Kegelstumpfs auf α um so grösser wird, je grösser R ist und über jede angebbare Grösse wächst, wenn von R dasselbe angenommen wird, so giebt es nur zwei Möglichkeiten: entweder vorauszusetzen, dass die Wirkung der Ätheratome im Raum ω_1 auf das Molekül α unendlich gross ist, oder anzunehmen, dass das *Newton'sche* Gesetz nicht mehr gilt für unendlich ausgedehnte Massen¹⁴⁷⁾.

Diese letztere Annahme hat *Isenbrahe*¹⁴⁸⁾ dem Einwand von *P. du Bois-Reymond* entgegengehalten. Es bleibt aber die Schwierigkeit, dass man der Wirkung der Ätheratome wenn auch keine unendliche, so doch enorme Grösse zuschreiben muss, was nach anderer Richtung Übelstände im Gefolge hat¹⁴⁹⁾.

33. Ätherstösse. Einwände und Theorie von Jarolimek. Einen Mangel aller derjenigen Ätherstosstheorien, welche sich den Äther als ein Gas im Sinne der kinetischen Gastheorie vorstellen, hat *A. Jarolimek*¹⁵⁰⁾ hervorgehoben. Diese Theorien rechnen bei Ableitung des Gravitationsgesetzes ohne weiteres mit einer gewissen mittleren Weglänge der Ätheratome und nehmen auf die Verschiedenheit in den Weglängen keine Rücksicht.

Demgegenüber bemerkt *Jarolimek*, dass für die gegenseitige Anziehung zweier Körpermoleküle nur diejenigen Ätheratome in Betracht kommen können, deren thatsächliche Weglänge grösser ist als der Abstand der beiden Körpermoleküle. Es kommt also gerade auf die ab-

147) Vgl. Abschnitt IV.

148) In dem Buche: Über die Fernkraft und das durch *P. du Bois-Reymond* aufgestellte etc., Leipzig 1889.

149) Auf eine ähnliche Schwierigkeit führt die Felddarstellung (s. Nr. 34).

150) Wien, Ber. 88² (1883), p. 897—911.

solute, nicht auf die mittlere Weglänge an. Nimmt man aber auf die Verschiedenheit der absoluten Weglängen Rücksicht, so erhält man unter den sonstigen Voraussetzungen der Ätherstosstheorien überhaupt nicht das Newton'sche Gesetz.

Bezüglich der Annahme von *Isenkrahe*¹⁵¹⁾, dass die Körperatome selbst noch ein Aggregat der äusserst feinen Ätheratome seien, macht *Jarolimek* auf eine weitere Schwierigkeit aufmerksam: diese Annahme widerspreche einer mit dem Quadrat der Entfernung abnehmenden Schirmwirkung zweier Körperelemente. Sind nämlich diese identisch mit den Ätheratomen, so kann ein Körperelement ein anderes nur schützen gegen diejenigen Ätheratome, deren Centrum genau in der Verbindungslinie der beiden Körperelemente liegt; die Schirmwirkung würde also von der Entfernung überhaupt nicht mehr abhängen, wenn letztere so gross ist gegen den Radius der Körperelemente, dass diese als dimensionslos betrachtet werden können.

Auf Grund solcher Überlegungen stellt *Jarolimek* folgende Theorie auf. Er behält die Annahme von *Isenkrahe* — die letzten Elemente der Körperatome sind mit den Schweräther-Atomen identisch — bei. Dadurch wird er von einer Schirmwirkung praktisch überhaupt frei. Zu der Abnahme der Gravitationswirkung nach dem Quadrat der Entfernung gelangt er dann auf folgende Weise: „In dem Weltenraume muss man sich die unendliche Zahl der *herumschwirrenden* Ätheratome in jedem Moment gleichförmig verteilt denken, und muss sich vorstellen, dass von einem Punkte aus die *abprallenden* Atome nach allen Richtungen in geraden Bahnen wegfliegen. Betrachtet man dann ein Kegelbündel, dessen Scheitel in diesem Ausgangspunkte steht und dessen Querschnitt also im quadratischen Verhältnisse mit der Entfernung vom Scheitel steigt, und demnach bei steigender Entfernung auch im quadratischen Verhältnisse *mehr von den gleichverteilten Ätheratomen enthält*, so muss man einsehen, dass die Wahrscheinlichkeit der abprallenden Atome (wovon eine *bestimmte* Zahl das betrachtete Kegelbündel vom Scheitel aus durchfliegt) ein anderes Atom im Weltraum zu treffen, im quadratischen Verhältnisse zu der Entfernung beider steigen muss.

Hieraus folgt aber unmittelbar, dass sich die Anzahl der geradlinig fortschreitenden Atome mit dem Wachsen der Entfernung im quadratischen Verhältnisse vermindert oder mit anderen Worten: *dass der Äther n^2 mal so viel Atome mit den Weglängen r als Atome mit den Weglängen nr enthält*“. Es ist also „in der Ungleichheit der Weg-

151) Vgl. Nr. 31.

längen der Athermoleküle die einfachste Erklärung für das Gravitationsgesetz gegeben“.

VI. Zurückführung der Gravitation auf elektromagnetische Erscheinungen.

34. Die Gravitation als Feldwirkung. Bevor wir über die elektromagnetischen Erklärungsversuche berichten, mögen die in dem *Newton'schen* Gesetz enthaltenen Erfahrungsthatfachen durch die Beschreibung des „Gravitationsfeldes“ unter Absehung von jeder speziellen Vorstellung über die Natur desselben mathematisch wiedergegeben werden ¹⁵²⁾.

Man ist gewohnt, das *Newton'sche* Gesetz als das vornehmste Beispiel einer Fernwirkung anzusehen. Demgegenüber muss betont werden, dass der Inhalt desselben ebenso gut in die folgende, dem Feldwirkungsstandpunkt entsprechende Aussage gefasst werden kann: „Die Feldstärke der Gravitation ist wirbellos und in denjenigen Raumbereichen, wo keine Massen vorhanden sind, quellenfrei verteilt. Wo aber Massen vorhanden, ist die Divergenz der Feldstärke proportional der dort befindlichen Massendichte ρ .“

Unter Feldstärke ist dabei die auf die *Masseneinheit* ausgeübte Anziehungskraft verstanden; die auf die *Masse* m_1 ausgeübte Kraft ist m_1 -mal so gross wie die Feldstärke. Der Proportionalitätsfaktor für die Divergenz der Feldstärke ist mit $4\pi G$ identisch. Der formelmässige ¹⁵³⁾ Ausdruck unserer Beschreibung des Gravitationsfeldes lautet, wenn etwa \mathfrak{R} den Vektor der Feldstärke bedeutet:

$$\text{rot } \mathfrak{R} = 0, \quad \text{div } \mathfrak{R} = 0 \text{ bzw. } = -4\pi G\rho.$$

Diese Formulierung und die in Nr. 1 gegebene klassische Formulierung sind mathematisch genau äquivalent; insbesondere folgt aus den vorstehenden Differentialgleichungen nach den Sätzen der Potentialtheorie, dass die von einer einzelnen Masse m_2 in der Entfernung r hervorgerufene Feldstärke sich berechnet zu

$$\mathfrak{R} = \text{grad } \frac{m_2 G}{r}.$$

Hieraus ergibt sich als Grösse der Feldstärke (oder als Betrag derselben in der Richtung von r) in Übereinstimmung mit dem *Newton'schen* Gesetz:

$$|\mathfrak{R}| = \frac{d}{dr} \frac{m_2 G}{r}.$$

¹⁵²⁾ Felddarstellungen besonderer Art geben *G. Helm*, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 149; *O. Heaviside*, Electrician 31 (1893), p. 281 u. 359.

¹⁵³⁾ Wegen der Bedeutung der Vektorensymbole rot, div, grad vgl. den Anfang des 2. Halbbandes V der Encyclopädie.

Insofern bietet die Feldauffassung der Gravitation gegenüber der Fernwirkungsauffassung keinen Vorteil und keinen Nachteil dar. Einen Vorteil würde jene dann gewähren, wenn sich eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit für die Gravitationswirkungen mit Sicherheit nachweisen liesse und wenn sich diese insbesondere gleich der Lichtgeschwindigkeit herausstellte. Dann würden die vorstehenden Differentialgleichungen der stationären Gravitationswirkung auf den Fall einer zeitlich veränderlichen Gravitationswirkung zu erweitern sein, was nach dem Vorbilde der elektromagnetischen Gleichungen ungezwungen geschehen könnte. Andererseits bringt die Feldauffassung auch eine ernstliche Schwierigkeit mit sich, auf welche *Maxwell*¹⁵⁴⁾ aufmerksam gemacht hat. Fragt man nämlich nach der Gravitationsenergie, welche in einem Volumenteilchen dS des Feldes enthalten ist, so muss diese, damit man *Anziehung* gleichnamiger Massen erhält, in der Form angesetzt werden

$$\left(C - \frac{1}{2} a |\mathfrak{R}|^2\right) dS;$$

die Konstante a ist dabei mit $1/4\pi G$ identisch. Die Konstante C müsste, damit sich für die Gravitationsenergie durchweg ein positiver Wert ergibt, grösser gewählt werden als $\frac{a}{2} |\mathfrak{R}|^2$, wo $|\mathfrak{R}'|$ den grössten Betrag der Feldstärke an irgend einer Stelle des Weltalls bedeutet. Hieraus aber würde folgen, dass an den Stellen verschwindender Feldstärke, also z. B. zwischen Erde und Sonne an derjenigen Stelle, wo sich Sonnen- und Erdanziehung gerade kompensieren, der Energieinhalt des Raumes die enorme Grösse C pro Volumeinheit haben müsste. *Maxwell* fügt hinzu, dass er sich unmöglich ein Medium von dieser Eigenschaft vorstellen könnte.

35. Elektromagnetische Schwingungen. Die schon unter Nr. 29 besprochene Vermutung, die Gravitation könnte ihre Ursache in Ätherschwingungen haben, ist von *H. A. Lorentz*⁹²⁾ geprüft worden unter folgenden Annahmen:

a) Die gravitierenden Moleküle bestehen aus Ionen, welche eine elektrische Ladung besitzen.

b) Die Ätherschwingungen sind elektromagnetische Schwingungen, deren Wellenlänge klein ist gegen alle diejenigen Abstände, in denen das *Newton'sche* Gesetz noch gültig ist.

Lorentz kommt zu dem Resultat: eine Anziehung ist unter diesen Voraussetzungen nur dann möglich, wenn fortgesetzt elektromagne-

154) Lond. Trans. 155 (1865), p. 492 = Scient. Papers 1, p. 570, Cambridge 1890.

tische Energie in die Volumelemente, in welchen sich gravitierende Moleküle befinden, einströmt. Werden die Annahmen so abgeändert, dass ein solches Verschwinden elektromagnetischer Energie vermieden wird, so erhält man auch keine anziehenden Kräfte. Aus diesem Grunde verwirft *Lorentz* selbst diese Theorie und schliesst sich im weiteren Verlauf seiner Betrachtung der *Mossotti-Zöllner'schen* Auffassung an (s. u.).

36. Die Mossotti'sche Annahme und ihre moderne Ausbildung.

In ganz anderer Richtung ist von *O. F. Mossotti*¹⁵⁵⁾ im Anschluss, wie es scheint, an *Aepinus*, versucht worden die Gravitation auf elektrische Kräfte zurückzuführen. Er nimmt an, dass zwischen zwei Körpermolekülen und ebenso zwischen zwei „Ätheratomen“ eine Abstossung stattfindet, dass aber zwischen einem Körpermolekül und einem Ätheratom eine Anziehungskraft besteht, welche die Abstossung zweier Körpermoleküle oder zweier Ätheratome überwiegt. Diese Annahme liefert eine Anziehung von zwei in Äther eingebetteten Körpermolekülen, wie sie das *Newton'sche* Gesetz verlangt.

Vereinfacht wurde diese Idee von *F. Zöllner*¹⁵⁶⁾. Er denkt sich jedes gravitierende Molekül oder Atom aus einem negativ und einem positiv geladenen Teilchen bestehend und nimmt an, dass die Abstossung von zwei gleichartigen Ladungen geringer sei als die Anziehung von zwei gleich grossen ungleichartigen.

Eine mathematische Behandlung hat diese *Zöllner'sche* Anschauung durch *W. Weber*¹⁵⁷⁾ auf Grundlage von dessen elektrodynamischem Grundgesetz gefunden. Sie ist erst kürzlich durch *H. A. Lorentz*⁹²⁾, mit Benutzung der von ihm verallgemeinerten *Maxwell'schen* Gleichungen, für bewegte Körper durchgeführt worden (vgl. Nr. 22). An die *Lorentz'sche* Anschauung schliesst sich eine Arbeit von *W. Wien*¹⁵⁸⁾ an. Vgl. über diese neueste Phase des Gravitationsproblems den Schluss von Art. 14 dieses Bandes.

So sympathisch man heutzutage gerade den elektromagnetischen Erklärungsversuchen gegenübersteht, so muss man, zumal der Gegenstand noch wenig durchgearbeitet ist, zunächst abwarten, ob sich von hieraus greifbare Vorteile für das Verständnis der Gravi-

155) Sur les forces qui régissent la constitution intérieure des corps, Turin 1836.

156) Erklärung der universellen Gravitation aus den statischen Wirkungen der Elektrizität, Leipzig 1882.

157) Vgl. *F. Zöllner*¹⁵⁶⁾.

158) Über die Möglichkeit einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik, Arch. Néerl. 1900.

tationswirkung und für die Hebung noch bestehender Schwierigkeiten ergeben. Nach Nr. 22 hat es nicht den Anschein, als ob in dieser Richtung durch die elektromagnetische Auffassung viel gewonnen werden könnte.

Einstweilen wird man die vorstehenden Betrachtungen dahin zusammenfassen müssen, dass alle Versuche, die Gravitation in befriedigender Weise an andere Erscheinungsgebiete anzuschliessen, als misslungen oder als noch nicht hinreichend gesichert anzusehen sind. Damit ist man aber am Anfang des 20. Jahrhunderts wieder zum Standpunkt des 18. Jahrhunderts zurückgekehrt, zu dem Standpunkt, die Gravitation als eine Fundamenteleigenschaft aller Materie anzusehen.

(Abgeschlossen im August 1901.)

Die deutsche Literatur des 19. Jahrhunderts ist eine Epoche, die sich durch eine große Vielfalt an Gattungen und Themen auszeichnet. In der ersten Hälfte des Jahrhunderts dominierte die Romantik, die sich durch ihre Betonung der Individualität, der Natur und der Vergangenheit auszeichnete. In der zweiten Hälfte des Jahrhunderts trat die Realismus in den Vordergrund, der sich durch seine Darstellung der sozialen Wirklichkeit und der menschlichen Existenz auszeichnete. Die deutsche Literatur des 19. Jahrhunderts ist eine Epoche, die sich durch eine große Vielfalt an Gattungen und Themen auszeichnet. In der ersten Hälfte des Jahrhunderts dominierte die Romantik, die sich durch ihre Betonung der Individualität, der Natur und der Vergangenheit auszeichnete. In der zweiten Hälfte des Jahrhunderts trat der Realismus in den Vordergrund, der sich durch seine Darstellung der sozialen Wirklichkeit und der menschlichen Existenz auszeichnete.

B. THERMODYNAMIK.

V 3. ALLGEMEINE GRUNDLEGUNG DER THERMODYNAMIK.

VON

G. H. BRYAN

IN BANGOR.

Inhaltsübersicht.

I. Der erste und zweite Hauptsatz.

1. Äquivalenz von Wärme und Arbeit.
2. Wärmeeinheiten.
3. Thermodynamik einfacher und zusammengesetzter Systeme.
4. Innere Energie.
5. Das *Carnot-Clausius'sche* Prinzip.
6. Gleiche und ungleiche Temperaturen.
7. Wirkungsgrad der Wärmemaschinen.
8. *Carnot's* Kreisprozess.
9. Absolute Temperatur.
10. Die *Carnot'sche* Funktion.
11. Die Entropie eines einfachen Systems.
12. Übertragung des Entropiebegriffes auf zusammengesetzte Systeme.
13. Die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems. Die *Clausius'sche* Ungleichung bei irreversibeln Vorgängen.
14. Anwendungen der *Clausius'schen* Ungleichung, insbesondere auf das Universum.
15. Nutzbare Energie oder Wirkungsfähigkeit.

II. Allgemeine Begriffe und Methoden der Thermodynamik.

16. Thermodynamische Potentiale.
 17. Stabilitätsbedingungen.
 18. Wechsel der unabhängigen Variablen.
 19. Folgerungen aus den Integrabilitätsbedingungen.
 20. Die thermodynamischen Koeffizienten, ausgedrückt durch die thermodynamischen Potentiale.
 21. Beispiel eines allgemeinen thermodynamischen Systems: Thermo-Elasticität.
- #### III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.
22. Vollkommene Gase.
 23. Bestimmung der absoluten Temperatur.
 24. Änderungen des Aggregatzustandes, Phasenänderungen.
 25. Der Tripelpunkt.
 26. Gleichgewicht chemischer Systeme.
 27. Thermodynamik des galvanischen Elementes.

IV. Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus den Prinzipien der Mechanik.

28. Übersicht über die verschiedenen Methoden.
 29. Stationäre oder quasi-periodische Bewegungen.
 30. Monocyklische Systeme.
 31. Mechanische und statistische Bilder.
 32. Analogien zum Wärme-Gleichgewicht.
 33. Einordnung nicht-umkehrbarer Erscheinungen in die Thermodynamik.

Litteratur.

Lehrbücher.

- P. Alexander*, Treatise on Thermodynamics, London 1892.
R. E. Baynes, Thermodynamics, Oxford 1878.
J. Bertrand, Thermodynamique, Paris 1887.
E. Buckingham, Outlines of the Theory of Thermodynamics, New York 1900.
S. Carnot, Réflexions sur la puissance motrice du feu et les moyens propres à la développer, Paris 1824. Deutsch von *W. Ostwald* (Ostwald's Klassiker Nr. 37), Leipzig 1892.
R. Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1864—1867.
 — Die Mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1876—1891, zweite Aufl. der „Abhandlungen“.
P. Duhem, Le Potentiel thermodynamique, Paris 1886.
 — Introduction à la mécanique chimique, Paris 1893.
 — Traité élémentaire de mécanique chimique, Paris 1897—1899.
J. W. Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics, New York 1902.
 — Thermodynamische Studien. Übersetzt von *W. Ostwald*, Leipzig 1902; die unter Monographien genannten Abhandlungen zusammenfassend.
G. Helm, Die Lehre von der Energie, historisch-kritisch dargestellt, Leipzig 1887.
 — Grundzüge der mathematischen Chemie, Leipzig 1894.
 — Die Energetik, Leipzig 1898.
G. A. Hirn, Théorie mécanique de la chaleur. 3. Édit. Paris 1875/6.
G. Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894.
G. Lippmann, Cours de Thermodynamique, Paris 1889.
E. Mach, Die Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1896.
R. Mayer, Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften, Stuttgart 1863, 3. Aufl. von *J. Weyrauch*, Stuttgart 1893.
J. C. Maxwell, Theory of Heat, London 1883.
C. Neumann, Theorie der Wärme, Leipzig 1875.
W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1893. 2. Aufl. Stuttgart 1898.
J. Parker, Elementary Thermodynamics, Cambridge 1892.
 — Thermodynamics treated with Elementary Mathematics, London 1894.
M. Planck, Das Prinzip der Erhaltung der Energie, Leipzig 1887.
 — Grundriss der allgemeinen Thermochemie, Breslau 1893.
 — Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897.
T. Preston, Theory of Heat, London 1894.
H. Poincaré, Thermodynamique, Paris 1892. Deutsch von *W. Jäger* und *E. Grumlich*, Berlin 1893.
P. G. Tait, Sketch of Thermodynamics, Edinburgh 1877.

- J. J. Thomson*, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, London 1888, deutsche Übersetzung Leipzig 1890.
- J. Tyndall*, Heat a Mode of Motion, London 1863, deutsch von *A. v. Helmholtz* und *Cl. Wiedemann*. 4. Aufl. Braunschweig 1894.
- W. Voigt*, Compendium der theoretischen Physik, 1, Leipzig 1895.
- F. Wald*, Die Energie und ihre Entwertung, Leipzig 1889.
- B. Weinstein*, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901.
- G. Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, Leipzig 1859.
- Technische Thermodynamik, vierte Aufl. der Grundzüge, Leipzig 1900.

Monographien.

- J. S. Ames*, L'Équivalent mécanique de la chaleur. Rapports Congrès de Physique, Paris 1900.
- G. H. Bryan*, Report on Thermodynamics. Report British Association (Cardiff), London 1891.
- E. Clapeyron*, Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. J. école polyt. Tome 14, Cahier 23, Paris 1834, deutsch von *R. Meves*, Berlin 1893.
- P. Duhem*, Traité thermodynamique de la Viscosité, du Frottement et des faux Équilibres chimiques, Paris 1896.
- Commentaire aux principes de la Thermodynamique. J. de math. (4) 8 (1892), p. 269; 9 (1893), p. 293; 10 (1894), p. 207.
- J. W. Gibbs*, Equilibrium of heterogeneous substances, Connecticut Ac. Trans. 3, New Haven 1876 und 1878, p. 188, 343. Ins Französ. übersetzt von *H. Le Chatelier*, Paris 1899.
- Graphical methods in the thermodynamics of fluids. Connecticut Ac. Trans. 2, New Haven 1873, p. 309.
- A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. Connecticut Ac. Trans. 2, 1873, p. 382.
- H. v. Helmholtz*, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847. *Ostwald's Klassiker* Nr. 1, Leipzig 1889. Wiss. Abhandlungen, Leipzig 1882, 1, p. 12.
- Statik der monocyclischen Systeme. J. f. Math. 97 (1884). Wiss. Abhandlungen 3, p. 119, 179.
- Lord Kelvin (W. Thomson)*, Dynamical Theory of Heat, Edinburgh Trans. 1851. Mathem. and Phys. Papers 1, p. 174.
- E. F. J. Love*, Thermodynamics of the Voltaic Cell. Report Austral. Ass., Sydney 1898.
- O. Reynolds*, The Bakerian Lecture on the Mechanical Equivalent of Heat, London Trans. 190 A (1897). Collected Papers, Cambridge 1901, 2, p. 601.

Bezeichnungen.

Vorbemerkung. Volumen, Entropie und thermodynamische Potentiale sind, für jeden Teil eines homogenen Stoffes berechnet, der Masse dieses Teiles proportional; dagegen sind Druck und Temperatur von der Abgrenzung der Masse unabhängig. Als Zeichen für die erstgenannten Begriffe werden wir gewöhnlich grosse Buchstaben benutzen, um anzudeuten, dass sie sich auf den ganzen Körper, kleine Buchstaben, um anzudeuten, dass sie sich auf die Masseneinheit des Körpers beziehen. Bei den thermodynamischen Potentialen wird diese Unterscheidung in den Indices vorgenommen werden, z. B. \mathfrak{F}_P , \mathfrak{f}_p .

Die folgende Übersicht giebt die in diesem Artikel und die von anderen Autoren benutzten Bezeichnungen. Die beigegeführten Formeln beziehen sich hauptsächlich auf „einfache thermodynamische Systeme“.

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Volumen	V v		
Dichte	ρ		$\rho = \frac{1}{v}$
Druck	p		
Absolute Temperatur	$T^{1)}$	$\theta, t^{2)}$	
Wärmezuwachs	$dQ^{1)}$ dq_i	dH	
Entropie	$S^{1)}$ s	$\eta^{2)}, \varphi^{3)}$	$dS = dQ/T$
Äussere Arbeit	dW dw		z. B. $dW = p dV$
Energie (innere Arbeit)	$U^{1)}$ u	$\varepsilon^{2)}, E^{3)}$	$dU = dQ - p dV$
Nutzbare Energie (Arbeitsfähigkeit, Wirkungsfähigkeit)	A		
Thermodynamische Potentiale	\mathfrak{F}_V \mathfrak{F}_v \mathfrak{F}_p \mathfrak{F}_p \mathfrak{F}_s \mathfrak{F}_s	$\psi^{2)}, F^{4)5)}, -H^{6)}$ $\xi^{2)}, \Phi^{4)}, -H'^{6)}$ $\chi^{2)}$	$\mathfrak{F}_V = U - TS$ $\mathfrak{F}_p = U - TS + pV$ $\mathfrak{F}_s = U + pV$
Allgemeine Zustandskoordinaten	x_1, x_2, \dots		
Zugehörige Kraftkomponenten . . .	X_1, X_2, \dots		$dW = \sum X dx$
Differentialquotient von y nach x bei festgehaltenem z	$\left(\frac{dy}{dx}\right)_z$	$\frac{d_y y}{d_x x}$	
Spezifische Wärme oder Wärmekapazität (allgemein) .	Γ γ		
Spezifische Wärme bei konst. Volumen	γ_v	$c^1), k, c_v$	$\gamma_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v$
Spezifische Wärme bei konst. Druck	γ_p	$c'^1) N^3), K, c_p$	$\gamma_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p$

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Verhältnis der spezifischen Wärmen	κ	k^1, γ	$\kappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}$
Latente Wärme der Volumänderung bei konst. Temperatur	v	$M^3)c_0$	$\left\{ \begin{array}{l} l_v = \left(\frac{dq}{dv}\right)_T \\ dq = \gamma_v dT + l_v dv \end{array} \right.$
Latente Wärme der Druckänderung bei konst. Temperatur	l_p	γ_0	$\left\{ \begin{array}{l} l_p = \left(\frac{dq}{dp}\right)_T \\ dq = \gamma_p dT + l_p dv \end{array} \right.$
Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei konst. Druck	α_p		$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$
Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei konst. Entropie	α_s		$\alpha_s = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_s$
Elastizitätsmodul bei konst. Temperatur	e_T		$e_T = -v \left(\frac{dp}{dv}\right)_T$
Elastizitätsmodul bei konst. Entropie..	e_s		$e_s = -v \left(\frac{dp}{dv}\right)_s$
Mechanisches Wärmeäquivalent oder spezifische Wärme des Wassers	J	$1/A^1, E^4)$	
In der Masseneinheit der Mischung zweier Phasen befindet sich in der höheren Phase die Masse	x	m_1	
In der niederen Phase die Masse	$1 - x$	m_2	
Spezifisches Volumen für die höhere und niedere Phase	v', v''		$v = xv' + (1-x)v''$

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Spezifische Wärme im Sättigungszustande für die höhere und niedere Phase.....	γ', γ''	$c_1, c_2^{1)}, h_1, h_2^{1)}$	$\left\{ \begin{aligned} \gamma' &= \left(\frac{dq'}{dT} \right)_{\varphi=0}, \\ \gamma'' &= \left(\frac{dq''}{dT} \right)_{\varphi=0}, \end{aligned} \right.$ wo $\varphi(p, T) = 0$ die Gleichung der Sättigungskurve
Latente Wärme des Überganges aus der höheren in die niedere Phase ...	λ	$r^{1)}$	$\lambda = \left(\frac{dq}{dx} \right)_T$
Die Massen der Komponenten eines chemischen Gemisches	$m_a, m_b, \dots m_k$		
Ihre Potentiale	$\mu_a, \mu_b, \dots \mu_k^{2)}$		$dU = TdS - pdV + \sum \mu dm$

Bedeutung der Ziffern in den mittleren Rubriken:

- 1) *Clausius* und die meisten deutschen Schriftsteller. 2) *Gibbs* und die Amerikaner. 3) *Thomson, Tait* und andere englische Forscher. 4) *Duhem* und andere Franzosen. 5) *Helmholtz*. 6) *Massieu*.

I. Der erste und zweite Hauptsatz.

1. Äquivalenz von Arbeit und Wärme. In der theoretischen Dynamik ist es üblich, die Begriffe Kraft und Arbeit an die Spitze zu stellen. Die lebendige Kraft oder die kinetische Energie des Systems kann dann als diejenige Arbeitsmenge definiert werden, die das System in Folge seiner Bewegung zu verrichten im Stande ist, und als Ausdruck der lebendigen Kraft ergibt sich von da aus der Wert $\sum \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)$. Sind die im System wirksamen Kräfte „konservativ“, d. h. lassen sie sich in bekannter Weise aus dem Begriffe der potentiellen Energie ableiten, so bleibt die Summe der potentiellen und kinetischen Energie dauernd ungeändert. Dies ist der *Satz der*

lebendigen Kraft, ein Ausfluss des allgemeinen *Gesetzes von der Erhaltung der Energie*.

In Wirklichkeit, unter irdischen Verhältnissen, sind aber die Kräfte, auf die es ankommt, keineswegs konservativ. Man denke an die Reibung rauher Körper gegeneinander, die Zusammenstöße unvollkommen elastischer Körper, die Bewegung zäher Flüssigkeiten, den Luftwiderstand, an schnelle Verdichtungen von Gasen, an Explosionswirkungen und so fort. Alle diese Vorgänge können die Gesamtenergie der sichtbaren Bewegungen eines Systems abändern, d. h. denjenigen Energiebetrag, den wir in der Form von kinetischer oder potentieller Energie wahrnehmen. In vielen derartigen Fällen lässt sich aber nachweisen, dass in dem Maasse, wie Energie verloren geht, Wärme entsteht. Man wird so zu der Vermutung geführt, dass die verlorene Energie in Wärme verwandelt wird, *dass Wärme eine Erscheinungsform der Energie ist*.

Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts hielt man die Wärme im allgemeinen für einen Stoff, den man Feuerstoff, Phlogiston, calorisches Fluidum nannte, wengleich sich Ansätze zu einer kinetischen Theorie der Wärme, in der die Wärme als Molekularbewegung aufgefasst wurde, bereits in den Schriften von *Hooke*¹⁾, *Descartes*²⁾, *Locke*³⁾ u. a. finden. Im Jahre 1798 beschrieb Graf *Rumford*⁴⁾ seine in München angestellten Beobachtungen über die beim Kanonenbohren entstehende Wärme. Da die Bohrspäne gleiche Temperatur und gleiche spezifische Wärme besaßen wie das Metall, aus denen das Kanonenrohr gebohrt wurde, so schloss er, dass die Wärme nicht von den Bohrspänen herkam und kein Stoff sein könne; er kam so zu der Ansicht, dass Wärme nichts anderes wie Bewegung sei. Ungefähr gleichzeitig erzeugte *Davy*⁵⁾ Wärme, indem er zwei Eisstücke aufeinander rieb und sie zum Schmelzen brachte, trotzdem die spezifische Wärme des Wassers grösser ist wie die des Eises. Die neue Auffassung drang aber so wenig durch, dass z. B. *J. Fourier* in seiner *Théorie de la chaleur* (1822) an der stofflichen Vorstellung der Wärme festhielt.

1) *Hooke*, *Micrographia*, London 1665, p. 12.

2) *Cartesius*, *Principia philosophiae*, Amsterdam 1656; hier ist (IV. p. 157) die im Text genannte Auffassung der Wärme ausgesprochen und (II p. 37, 41, III, p. 65) das Prinzip von der Erhaltung der Energie aufgestellt.

3) *Locke*, *A Collection of several pieces never before printed*, London 1720, p. 224.

4) *Rumford*, *London Phil. Trans.* 1798, p. 80—202. *Kleine Schriften* II², p. 353—388.

5) *Davy*, *Collected works* 2, p. 5, London 1839.

Die ersten zahlenmässigen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen verlornen Arbeit und erzeugter Wärme⁶⁾ verdankt man *Robert Mayer*⁷⁾ in Heilbronn (Mai 1842) und *James Prescott Joule*⁸⁾ in Manchester (August 1843 und die folgenden Jahre). *Mayer* ging von den seiner Zeit vorliegenden Werten der spezifischen Wärmen der Luft bei konstantem Druck und konstantem Volumen aus und *errechnete* das fragliche Verhältnis, während *Joule* darauf zielende direkte *Messungen* unternahm. Z. B. setzte *Joule* das in einem geschlossenen Gefäss enthaltene Wasser durch ein rotierendes Schaufelrad in Bewegung, das seinerseits durch ein herabfallendes Gewicht getrieben wurde. Dadurch konnte er die Arbeitsmenge bestimmen, die zu einer gegebenen Temperaturerhöhung des Wassers erforderlich ist. *Joule* hat noch eine ganze Reihe anderer Bestimmungen jenes Verhältnisses ausgeführt (aus der bei der Kompression von Gasen erzeugten Wärme, aus der Wärmewirkung elektrischer Ströme etc.).

Die Resultate, die auf verschiedenen Wegen von *Mayer*, *Joule* und späteren Forschern⁹⁾ erhalten wurden, stimmen unter sich so gut überein, wie man es mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler nur erwarten kann. Sie führen zu dem *ersten Hauptsatz der Thermodynamik*, dessen weltumspannende Bedeutung von seinem Entdecker, *Robert Mayer*, bereits voll gewürdigt wurde. Dieser Satz lautet: *Wenn Arbeit in Wärme oder umgekehrt Wärme in Arbeit übergeführt wird, ist die dabei gewonnene oder verlorene Wärmemenge proportional der dabei verlorenen oder gewonnenen Arbeitsmenge.*

2. Wärmeeinheiten. So wie *Newton's* Bewegungsgesetze ein zahlenmässiges Kraftmaass festlegen, so liefert der erste Hauptsatz der Thermodynamik ein Wärmemaass. *Die dynamische Wärmeeinheit ist diejenige Wärmemenge, die der Arbeitseinheit äquivalent ist*¹⁰⁾. Im C-G-S-System ist daher die dynamische Wärmeeinheit das *Erg*.

Bei Experimentaluntersuchungen ist es oft bequemer, als Wärmeeinheit die *Calorie* zu benutzen (kleine Calorie, Grammcallee), d. i. diejenige Wärmemenge, die die Temperatur von 1 gr Wasser von 0°

6) Mit teilweisem Erfolg wurde diese Frage auch von *Séguin* (*Études sur l'influence des chemins de fer...*, Paris 1839) und *Colding* (Forhandlinger Skand. Naturforsk, Stockholm 1851, p. 76) behandelt.

7) Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, Ann. Chem. Pharm. 42 (1842), p. 233 = Ges. Werke. 3. Aufl., Stuttgart 1893, p. 23.

8) Phil. Mag. (3) 23 (1843), p. 442.

9) z. B. *G. A. Hirn*, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, Colmar 1858, 1, p. 58; *Eduard*, Ann. Phys. Chem. 126 (1865), p. 539.

10) Von *Rankine* eingeführt, London Trans. 144 (1854), p. 115; Misc. scient. papers, London 1881, art. 20, p. 340.

auf 1°C . oder, wie man sie heutzutage aus experimentellen Gründen zu definieren vorzieht¹¹⁾, von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ auf $15\frac{1}{2}^{\circ}$ steigert¹²⁾. Die grosse Calorie (Kilogrammcallee) ist diejenige Wärmemenge, durch die 1 kg Wasser von 0° auf 1°C . erwärmt wird; sie ist gleich 1000 kleinen Calorien.

Das sog. *mechanische Wärmeäquivalent* ist die Zahl der Arbeitseinheiten, die in Wärme umgesetzt werden müssen, um eine Wärmeinheit zu erzeugen. Sein Wert hängt von den Einheiten ab, die man zur Messung von Arbeit und Wärme benutzen will. Die gewöhnliche Bezeichnung ist *J*. Aus den Messungen von *Joule*, *Hirn* und anderen ergibt sich $J = 426$, wenn die Wärme in grossen Calorien, die Arbeit in Kilogrammmetern gemessen wird, bez. $J = 4,18 \cdot 10^7$, wenn die Wärme in kleinen Calorien, die Arbeit aber in Erg gemessen wird¹³⁾.

Bei theoretischen Untersuchungen scheint es indessen angemessener, die Wärme selbst in Arbeitseinheiten zu messen. So soll es durchgehends in diesem Artikel geschehen, wenn nicht das Gegenteil hervorgehoben wird. *Das mechanische Wärmeäquivalent wird dann gleich 1*; gleichzeitig nehmen die thermodynamischen Gleichungen eine einfachere und symmetrischere Form an.

Man beachte, dass von diesem Standpunkt aus die Messungen des Wärmeäquivalentes eine andere Bedeutung gewinnen. Versteht man nämlich unter der spezifischen Wärme eines Stoffes die Wärmemenge, die die Temperatur der Masseneinheit des Stoffes um 1° steigert und misst man diese Wärmemenge ebenfalls in Arbeitseinheiten, so erkennt man, dass die *Mayer-Joule'sche Maasszahl*, welche eine Calorie in Erg ausdrückt, *gleich der spezifischen Wärme des Wassers wird*.

11) Vgl. *Warburg*, Bericht über die Wärmeeinheit. D. Naturf. u. Ä.-Versammlung in München 1899.

12) In einer durchaus konsequenten Behandlung der Thermodynamik wird der Begriff der Temperatur erst auf Grund des zweiten Hauptsatzes eingeführt. Die vorherige Benutzung der Calorie setzt eine von den Beobachtungen hergenommene Kenntnis des Temperaturbegriffes voraus.

Zuweilen wird die Calorie etwas unbestimmt als diejenige Wärmemenge erklärt, die ein Gramm Wasser um 1° erwärmt, ohne Angabe der Anfangstemperatur. Es ist aber die Wärmemenge, die Wasser von 20° auf 21° erwärmt, nicht genau dieselbe, wie die normale Calorie, durch die das Wasser von 0° auf 1° erwärmt wird. So definiert ist daher die Calorie keine absolute Wärmeinheit, sondern variiert etwas mit der Temperatur, ähnlich wie die technische Krafteinheit (kg) wegen der Schwereverteilung auf der Erdoberfläche variiert.

13) Die einschlägigen experimentellen Arbeiten sind zusammengestellt in *J. S. Ames*, *L'équivalent mécanique de la chaleur*, Rapports Congrès de physique, Paris 1900. Die genaueren Resultate liegen zwischen $4,171 \cdot 10^7$ und $4,190 \cdot 10^7$.

3. Thermodynamik einfacher und zusammengesetzter Systeme.

Auf den ersten Hauptsatz gründet sich die Wissenschaft der Thermodynamik. Sie befasst sich allgemein mit den Änderungen, die in einem Körper oder einem System von Körpern Platz greifen, wenn demselben Wärmeenergie zugeführt oder entzogen wird.

Als *einfaches thermodynamisches System* definieren wir ein System, dessen Zustand vollständig durch Angabe *einer* Variablen bestimmt ist, solange ihm keine Wärme zugeführt oder entzogen wird. Ein homogenes Gas oder eine homogene Flüssigkeit bildet das bekannteste Beispiel eines solchen Systems. Wenn man eine Gasmenge zusammendrückt oder sich ausdehnen lässt, ohne dass sie Wärme gewinnt oder verliert, so hängt der Druck allein von der augenblicklichen Grösse des Volumens ab; wir können daher ein Gas bezeichnen als ein *System von einem mechanischen Freiheitsgrade*. Das Volumen spielt dabei im Sinne der allgemeinen Mechanik die Rolle der Lagenkoordinate des Systems. Wenn indessen ein Gas in einem geschlossenen Gefäss erwärmt oder abgekühlt wird, so ändert sich sein Druck, ohne dass sich das Volumen ändert. Insofern sind zwei Variable erforderlich, um den Zustand des Gases zu definieren. Wir können provisorisch als diese zwei Variablen bei einer beliebigen homogenen (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit den Druck p und je nach Bedürfnis entweder das Gesamtvolumen V oder das Volumen der Masseneinheit v wählen. Wenn das Volumen V zunimmt um dV , so leistet die Flüssigkeit nach aussen die Arbeit $dW = p dV$. Insofern ist p im Sinne der allgemeinen Mechanik die Kraftkoordinate, die zu der Lagenkoordinate V gehört.

Unter einem *zusammengesetzten thermodynamischen System* werden wir ein System verstehen, welches mehr als einen mechanischen Freiheitsgrad besitzt; die Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade wird dabei gemessen durch die Anzahl der Variablen, die erforderlich sind, um den Zustand des Systems für den Fall festzulegen, dass dem System keine Wärme zugeführt oder entzogen wird. Diese Variablen können die mechanischen Koordinaten des Systems heissen.

Sätze, welche allgemein für eine Flüssigkeit ohne Bezugnahme auf ihre etwaigen besonderen Eigenschaften bewiesen sind, dürfen ohne weiteres auf jedes einfache System, in dem V und p die Lagen- und Kraftkoordinate bedeuten, übertragen werden; sie sind auch anwendbar auf solche Zustandsänderungen zusammengesetzter Systeme, bei denen nur eine der mechanischen Koordinaten variabel ist.

In der Thermodynamik werden als einzige Energieformen Wärmeenergie und mechanische potentielle Energie in Betracht gezogen,

während von der kinetischen Energie im allgemeinen abgesehen wird. Es bedeutet dieses, dass alle Änderungen der mechanischen Koordinaten als hinreichend langsam vorausgesetzt werden. Soll dagegen ein Fall untersucht werden, wo Wärme oder Arbeit in kinetische Energie oder umgekehrt diese in jene umgesetzt wird, so reicht die Thermodynamik nicht aus, sondern muss durch die Prinzipien der gewöhnlichen Dynamik ergänzt werden.

4. Innere Energie. In der Dynamik lernt man, dass die Energie eines Körpers, an dem eine Kraft eine Arbeit leistet, um den Betrag der geleisteten Arbeit wächst. Da nun Wärme und Arbeit gleichartig sind, so muss auch eine Erwärmung des Körpers seine Energie steigern und es muss, wenn der Körper bei der Erwärmung keine Arbeit verrichtet, die Zunahme der Energie gleich der in mechanischen Einheiten gemessenen Wärmemenge sein. Die Gesamtenergie, die ein Körper enthält, heisst seine *innere Energie*¹⁴).

Die innere Energie einer Gasmasse wird z. B. vermehrt, wenn man das Gas komprimiert oder wenn man es in einem geschlossenen Gefäss erwärmt; dieselbe wird vermindert, wenn man das Gas sich ausdehnen oder sich abkühlen lässt. Jede Änderung der inneren Energie des Gases ist von einer Änderung seines Zustandes begleitet: es ändert sich entweder Druck oder Volumen oder beide gleichzeitig.

Wir sprechen daher das folgende Axiom aus, welches von vielen Schriftstellern¹⁵) als die grundsätzliche Fassung des ersten Hauptsatzes angesehen wird: *Die innere Energie eines jeden materiellen Körpers oder materiellen Systems, welches entweder nach aussen hin abgeschlossen ist, also keinen äusseren Einwirkungen unterliegt, oder dessen Begrenzung mechanischen und thermischen Einflüssen (Oberflächendrücken und Wärmezufuhren) seitens der unmittelbaren Umgebung ausgesetzt ist, hängt nur von dem augenblicklichen Zustande des Systems ab: wenn das System eine Reihe von Zustandsänderungen erfährt und schliesslich zu seinem Anfangszustande zurückkehrt, kehrt auch die innere Energie zu ihrem ursprünglichen Betrage zurück.*

Wenn das System aus zwei Teilen besteht, deren innere Energie

14) Dies ist Lord *Kelvin's* „mechanische Energie“ (vgl. On the dynamical theory of heat, Edinburgh Trans. 20. März 1851, p. 475; Phil. Mag. 4 (1852) § 20; Papers 1, p. 186, 222) oder mit Umkehrung des Vorzeichens *Kirchhoff's* „Wirkungsfunktion“ (Ann. Phys. Chem. 103 (1858), p. 177 oder *Zeuner's* „innere Wärme“ (Grundzüge), oder *C. Neumann's* „Postulat“ (Die elektr. Kräfte 1, Leipzig 1873). Die jetzt gebräuchliche Bezeichnung „innere Energie“ rührt von *Clausius* her, Abhd. zur mechan. Wärmeth. 1, p. 280 (Braunschweig 1864).

15) Vgl. z. B. *Buckingham*, Outlines of Thermodynamics, p. 58.

bezw. U_1 und U_2 heisst, so ist die innere Energie des ganzen Systems

$$U = U_1 + U_2,$$

falls die Teile von einander vollständig abgeschlossen sind oder falls sie nur durch Druckübertragung an der gemeinsamen Berührungsfläche aufeinander wirken. Finden dagegen Fernwirkungen zwischen den Teilen statt, so nimmt der Ausdruck für die Gesamtenergie die Form an¹⁶⁾

$$U = U_1 + U_2 + U_{12},$$

wo U_{12} die gegenseitige potentielle Energie ist, die den Fernwirkungen zwischen den Teilen des Systems entspricht.

Ähnlich hängt die innere Energie des Systems, wenn dasselbe Fernwirkungen von Körpern ausserhalb desselben ausgesetzt ist, nicht nur von dem Zustand des Systems selbst, sondern auch von der relativen Lage dieser Körper zum System ab. Im Folgenden wird das Vorhandensein solcher Fernwirkungen ausgeschlossen werden.

Es werde einem System die Wärme dQ mitgeteilt, gleichzeitig möge es die Arbeit dW verrichten; dann ist der Zuwachs der inneren Energie¹⁷⁾ gegeben durch

$$(1) \quad dU = dQ - dW.$$

Infolge dieser Definitionsgleichung ist die innere Energie nur bis auf eine Integrationskonstante bestimmt. Der Wert der letzteren hängt

16) Vgl. C. Neumann, Leipz. Ber. 43 (1891), p. 98—103. W. Voigt, Compendium I. p. 517—520.

17) Clausius und Rankine haben versucht, die innere Energie zu zerspalten 1) in „wirkliche Wärme“, „merkliche Wärme“ oder „kinetische Energie der Molekularbewegung“ und 2) in potentielle Energie der Moleküle, herrührend von ihrer gegenseitigen Gruppierung. Vgl. Clausius, Abhandl. 1, p. 252; Rankine, London Trans. 1854, § 3 u. 5 oder Misc. scient. pap., p. 342, 345. Indem er die beiden Bestandteile H und J nennt und $dQ = dH + dJ + dW$ setzt, bezeichnet Clausius den Term $dJ + dW$ als Arbeit der „Disgregation“ des Körpers (Ann. Phys. Chem. 116 (1862), p. 73; Phil. Mag. (4) 24 (1862), p. 81). Diese Unterscheidung lässt sich indessen nicht streng durchführen. Von einem allgemeineren Standpunkt aus wird man sich daher begnügen, rein formal diejenigen Teile von dU zu unterscheiden, die man erhält, indem man dU durch die Differentiale der zur Festlegung des Zustandes gewählten unabhängigen Variablen ausdrückt; da diese Grössen aber keine vollständigen Differentiale sind, kann man nicht zugleich von den entsprechenden Teilen der inneren Energie selbst reden. Im übrigen unterscheidet man, je nach dem besonderen, gerade vorliegenden Problem 1) die nutzbare Energie (vgl. Nr. 15), die aber nicht allein von dem Zustande des Körpers selbst, sondern auch von der Temperatur der Umgebung abhängt; 2) die freie Energie (vgl. Nr. 16), die auch als thermodynamisches Potential bezeichnet wird.

von dem Nullpunkte der Energie ab und bleibt daher unbekannt, solange wir keine experimentelle Kenntnis von einem Zustande haben, der keine Energie enthält. Bezeichnet U_A und U_B die innere Energie des Systems in zwei verschiedenen Zuständen A und B , so folgt:

$$(2) \quad U_B - U_A = \int_A^B dQ - \int_A^B dW.$$

Geht das System vom Zustande A zum Zustande B über und kehrt dann event. durch eine andere Reihe von Zwischenzuständen hindurch zu A zurück, so sagt man, das System habe einen *Kreisprozess* oder einen *Cyklus* ausgeführt. Bezeichnet man die Integration über einen Kreisprozess durch (\int) , so gilt für einen solchen:

$$(3) \quad (\int) dQ = (\int) dW.$$

Die aufgenommene Wärme ist also beim Kreisprozess gleich der geleisteten Arbeit.

In einem einfachen System ist $dW = p dV$; aus (1) folgt also

$$(4) \quad dU = dQ - p dV.$$

Unser obiges Axiom berechtigt uns zu behaupten, dass wenn auch dQ und dW selbst keine vollständigen Differentiale sind, jedenfalls $dU = dQ - dW$ das Differential einer Funktion derjenigen unabhängigen Variablen x und y ist, durch welche wir den jeweiligen Zustand des in Rede stehenden einfachen Systems festlegen. *Clausius* schliesst daher, dass¹⁸⁾

$$(5) \quad \frac{d}{dx} \frac{dQ}{dy} - \frac{d}{dy} \frac{dQ}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{dW}{dy} - \frac{d}{dy} \frac{dW}{dx}$$

oder, indem er p und V als Variable wählt,

$$(6) \quad \frac{d}{dp} \frac{dQ}{dV} - \frac{d}{dV} \frac{dQ}{dp} = 1.$$

Jede der vorangehenden Gleichungen (1) bis (3) kann als vollwertiger analytischer Ausdruck des ersten Hauptsatzes angesehen werden, ebenso Gl. (5) und (6) für den Fall eines einfachen Systems.

5. Das Carnot-Clausius'sche Prinzip. Während eine jede Arbeitsmenge (etwa durch Reibung) in Wärme verwandelt werden kann, ist es im allgemeinen unmöglich, die so erzeugte gesamte Wärmemenge

18) Die hier vorkommenden Quotienten zusammengehöriger Zuwächse dQ und dx etc. sind nicht partielle Differentialquotienten im gewöhnlichen Sinne, da Q und W nicht Funktionen von x und y im gewöhnlichen Sinne sind; trotzdem haben jene Quotienten für jeden Zustand x, y einen bestimmten Sinn und sind bestimmte Funktionen von x und y .

rückwärts in Arbeit umzusetzen; man nennt daher den erstgenannten Vorgang *irreversibel, nicht umkehrbar*. Als Beispiel kann die gewöhnliche Dampfmaschine dienen, wo ein Teil der durch Verbrennen der Kohle erzeugten Wärme durch den auspuffenden Dampf fortgeführt wird, oder bei einer Kondensationsmaschine im Kühler verloren geht; dieser Teil der Wärme wird also nicht in Arbeit verwandelt.

Das scharfe Gesetz zur Bestimmung des grössten Wärmebetrages, der in irgend einer Maschine noch in Arbeit verwandelt werden kann, beruht auf einem Prinzip, welches vom Standpunkte der stofflichen Wärmetheorie aus zuerst von *Sadi Carnot*¹⁹⁾ im Jahre 1824 ausgesprochen und von demselben Standpunkte aus von *Clapeyron*²⁰⁾ im Jahre 1834 näher untersucht worden ist. Seine genaue Form und Bedeutung für die mechanische Wärmetheorie wurde durch *Clausius*²¹⁾ in Deutschland in einer Arbeit vom Jahre 1850 und durch *W. Thomson* (Lord *Kelvin*)²²⁾ in England in einer Arbeit vom Jahre 1851 klar gestellt.

Das so entdeckte Prinzip ist der *zweite Hauptsatz der Thermodynamik* (auch *Carnot'sches Prinzip, Clausius'sches Prinzip* etc. genannt). Er ist virtuell in dem folgenden Axiom²³⁾ enthalten: *Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren*²⁴⁾ *Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt.*

Dieses Axiom führt sofort zur Definition des Begriffes

6. Gleiche und ungleiche Temperaturen. Von zwei Massenelementen sagt man²⁵⁾, das eine habe eine *höhere* oder *niedrigere*

19) Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à la développer, Paris 1824. Insbesondere p. 38: „La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agens mis en oeuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps, entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.“

20) J. éc. polyt. 14 (1834), cah. 23.

21) Ann. Phys. Chemie 79 (1850), p. 500; Phil. Mag. (4) 2 (1851), p. 102; Abhandlg. I, p. 16.

22) Edinb. Proc. 1851; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 13; Math. Phys. Papers 1, p. 174.

23) *R. Clausius*, Ann. Phys. Chem. 93 (1854), p. 488; Phil. Mag. (4) 12, p. 81; Abhdlg. 1, p. 134. *W. Thomson* (s. vorige Anm.) sagt: „It is impossible by means of unanimate material agency to derive effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.“

24) Es empfiehlt sich, wenigstens äusserlich das Wort Temperatur bei der Fassung dieses Axioms zu vermeiden, da es erst durch den zweiten Hauptsatz möglich wird, den Begriff Temperatur zu definieren.

25) Lord *Kelvin*, Edinb. Trans. 21¹ (1854), p. 125, oder Math. Phys. Papers 1, p. 235.

Temperatur wie das andere, das eine sei *wärmer* oder *kälter* wie das andere, je nachdem Wärme vom einen zum anderen oder vom anderen zum einen überzugehen strebt. Findet kein Wärmeübergang statt, trotzdem die Massenelemente in solche gegenseitige Lage gebracht sind, dass ein Wärmeübergang möglich wäre, so sagt man: die Elemente haben *gleiche Temperatur*, sie sind *gleich warm*.

Wir schliessen noch auf die folgenden Eigenschaften der Temperatur: Wenn *A* eine höhere Temperatur hat wie *B*, und *B* eine höhere wie *C*, so hat *A* eine höhere Temperatur wie *C*. Es kann nämlich Wärme von *A* nach *B* und von *B* nach *C*, also auch von *A* durch *B* nach *C* übergehen, was unmöglich ist, wenn nicht *A* höher temperiert ist wie *C*. Geht man zum Grenzfall über, so erkennt man, dass, wenn *A* und *B* einerseits, *B* und *C* andererseits dieselbe Temperatur haben, auch *A* und *C* gleiche Temperatur besitzen. Die Bedingung des Wärmegleichgewichtes zwischen drei Massenelementen lautet also:

$$T_A = T_B = T_C;$$

hier bedeutet T_A, T_B, T_C eine Grösse, die nur von dem physikalischen Zustand des Elementes *A, B, C* abhängt und die seine Temperatur genannt wird.

Es folgt also: Jedes Massenelement besitzt eine gewisse qualitative²⁶⁾ Eigenschaft, Temperatur genannt, welche nur von seinem eigenen physikalischen Zustande abhängt und unabhängig ist von den Zuständen anderer Massen.

Wenn alle Massenelemente eines Körpers im Wärmegleichgewicht mit einander stehen, so folgt dass sie alle dieselbe Temperatur haben. Diese Temperatur heisst auch die Temperatur des Körpers und man sagt von dem Körper, dass er *gleichmässige Temperatur* habe oder dass er *thermisch homogen* sei.

Als weitere Folgerung aus dem *Clausius'schen* Axiom ergibt sich noch, dass der Übergang der Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper durch Leitung oder Strahlung irreversibel ist.

7. Wirkungsgrad der Wärmemaschinen. Es handelt sich jetzt um die Frage, unter welchen Bedingungen Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann.

Man nehme einen Stoff, den *Arbeitsstoff* und dehne ihn durch Wärme aus. Die dabei geleistete Arbeit ist $\int p dV$, wo *p* den Druck, *V* das Volumen des Stoffes bedeutet. Soll dieser Stoff fortgesetzt

26) Wegen der quantitativen Definition der Temperatur vgl. Nr. 9.

Arbeit leisten, so muss er fortgesetzt in seinen Anfangszustand zurückgebracht werden, er muss also einen Kreisprozess ausführen. Soll ferner die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit bei der Zusammen-drückung nicht vollständig verbraucht werden, so muss der Arbeitsstoff abgekühlt werden. Fortgesetzte Arbeitsleistung verlangt also Wärmeaufnahme von einem warmen Körper, der *Quelle*, und Wärmeabgabe an einen kälteren Körper, den *Kühler*, deren Temperaturen als unveränderlich vorausgesetzt werden. Zusammenfassend werden beide als *Wärmereservoir* bezeichnet. Es kann zunächst vorausgesetzt werden, dass der Arbeitsstoff, während er mit der Quelle oder dem Kühler im Wärmeaustausch sich befindet, gleiche Temperatur mit diesen hat. Unter *Wirkungsgrad* versteht man nun das Verhältnis der erzeugten Arbeitsmenge zu der aus der Quelle entnommenen Wärmemenge. Nennt man die letztere Q_1 und die an den Kühler abgegebene Wärmemenge Q_2 , beide gemessen in Arbeitseinheiten, so ist die geleistete Arbeit $Q_1 - Q_2$ und der Wirkungsgrad

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Unter einer *vollkommen umkehrbaren Maschine* versteht man eine solche, die einen Kreisprozess in direkter und in umgekehrter Richtung ausführen kann, derart, dass die erzeugte Arbeit im ersten Fall gleichkommt der verbrauchten Arbeit im zweiten, dass die der Quelle entnommene Wärme im ersten Falle gleich ist der an die Quelle im zweiten Falle abgegebenen, dass endlich die an den Kühler im ersten Falle abgegebene Wärme gleich ist der vom Kühler entnommenen Wärme im zweiten Falle.

Aus dem *Clausius'schen Axiom* folgt nun: *Unter allen Wärmemaschinen, die zwischen gegebenen Temperaturen arbeiten, hat die vollkommen umkehrbare den grössten Wirkungsgrad.*

Von den beiden Wärmemaschinen M und N sei nämlich N vollkommen umkehrbar und man nehme an, dass M einen grösseren Wirkungsgrad wie N habe. Beiden Maschinen mögen Quelle und Kühler gemeinsam sein und es möge M Wärme in Arbeit, N bei dem umgekehrten Prozess diese Arbeit in Wärme verwandeln²⁷⁾. Da der Wirkungsgrad von M der grössere sein sollte, so entnimmt M aus der Quelle weniger Wärme, wie N nötig haben würde, um im gleichen Sinne wie M arbeitend die gleiche Arbeit zu verrichten.

27) Dieses Beweisverfahren, nämlich durch eine nicht umkehrbare Maschine eine umkehrbare im entgegengesetzten Sinne treiben zu lassen, ist zuerst von *Carnot* (*Réflexions*, p. 20) benutzt und später von *Clausius* und *Lord Kelvin* übernommen worden.

Jene Wärmemenge ist daher auch kleiner wie diejenige, die N an die Quelle beim umgekehrten Prozess abgibt. Also empfängt die Quelle mehr Wärme als sie abgibt. Diese Wärme kommt aber aus dem Kühler, da im Ganzen keine Arbeit verrichtet ist. Also geht Wärme von dem kälteren Kühler zu der wärmeren Quelle ohne Arbeitsaufwand über, entgegen dem *Clausius'schen* Prinzip. Also kann der Wirkungsgrad von M nicht grösser sein wie der von N .

Zugleich zeigt dies, dass alle umkehrbaren Maschinen, die zwischen den gleichen Temperaturen arbeiten, den gleichen Wirkungsgrad haben.

8. Carnot's Kreisprozess. Derselbe wird definiert als ein vollkommen umkehrbarer Kreisprozess, in welchem ein zwischen gegebenen Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 > T_2$) wirkender Körper Arbeit erzeugt. Der Prozess besteht aus vier Teilen:

1) Der Körper befindet sich auf der Anfangstemperatur T_2 und wird, ohne Wärme abzugeben oder aufzunehmen, durch geeignete äussere Einwirkungen auf die Temperatur T_1 gebracht.

2) Der Körper nimmt von der Quelle eine gewisse Wärmemenge Q_1 auf, während seine Temperatur T_1 festgehalten wird.

3) Man lässt die Temperatur des Körpers bis T_2 abnehmen, ohne dass er Wärme aufnimmt oder abgibt.

4) Der Zustand des Körpers wird, bei festgehaltener Temperatur T_2 , solange geändert, bis der Anfangszustand (d. h. gleiches Volumen etc. wie zu Anfang) erreicht ist. Dabei wird eine gewisse Wärmemenge Q_2 an den Kühler abgegeben werden.

Ist der Körper ein einfaches System (vgl. P Nr. 3), so kann der Kreisprozess geometrisch dargestellt werden, indem man Druck und Volumen als Koordinaten eines den jeweiligen Zustand charakterisierenden Punktes der Zeichenebene wählt.

Während des Teilprozesses 1) bewegt sich dieser Punkt auf der Linie AB (s. Fig. 1).

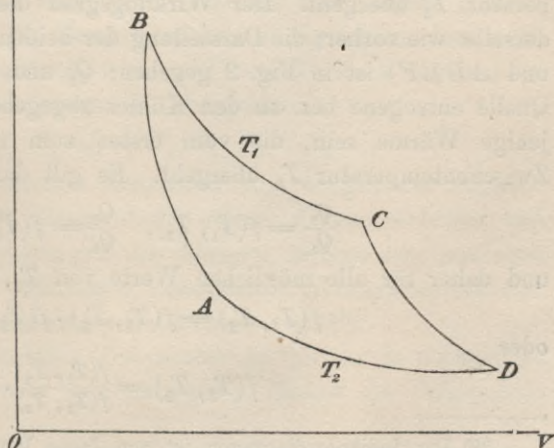


Fig. 1.

Man nennt eine Zustandsänderung, bei welcher Wärme weder aufgenommen noch abgegeben wird, eine *adiabatische Zustandsänderung*; AB heisst daher eine *Adiabate*. Bei dem Teilprozess 2) bewegt sich der Punkt auf BC . Man nennt eine Zustandsänderung bei festgehaltener Temperatur eine *isothermische Änderung*. BC heisst daher eine *Isotherme*. Bei 3) beschreibt der Punkt wieder eine Adiabate CD , bei 4) eine Isotherme DA , die zum Anfangspunkte A zurückkehrt.

Da die ganze Arbeit des Kreisprozesses gleich $\int p dV$ ist, wird sie durch den Inhalt des krummlinigen Vierecks $ABCD$ gemessen. Unser Diagramm heisst ein *Indikatordiagramm* des Kreisprozesses²⁸⁾.

Bei den wirklichen Prozessen muss die Quelle beträchtlich höher wie T_1 und der Kühler beträchtlich niedriger wie T_2 temperiert sein, damit ein Wärmeübergang überhaupt stattfindet; dieser Übergang ist aber nicht umkehrbar. In dem Grenzfall, wo die Leitfähigkeit zwischen dem Körper und der Quelle bez. dem Kühler vollkommen ist, kann man dagegen die Temperaturen T_1 und T_2 mit den Temperaturen von Quelle und Kühler identisch annehmen. *Der Prozess wird dann vollkommen umkehrbar.*

Nach Nr. 7 war der Wirkungsgrad aller umkehrbaren Prozesse bei gleichen Temperaturen T_1 und T_2 der gleiche; es ist also $1 - Q_2/Q_1$ eine Funktion dieser Temperaturen allein und man kann schreiben:

$$(7) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2).$$

Man nehme jetzt statt eines zwei Körper, welche je einen Kreisprozess zwischen den Temperaturen T_1, T_3 bez. T_3, T_2 ausführen, sodass Wärme von dem ersten zu dem zweiten Körper bei der Temperatur T_3 übergeht. Der Wirkungsgrad dieses Doppelprozesses ist derselbe wie vorher; die Darstellung der beiden Einzelprozesse ($ABCD$ und $ADEF$) ist in Fig. 2 gegeben; Q_1 und Q_2 möge wieder die der Quelle entzogene bez. an den Kühler abgegebene Wärme und Q_3 diejenige Wärme sein, die vom ersten zum zweiten Körper bei der Zwischentemperatur T_3 übergeht. Es gilt dann neben (7)

$$\frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3), \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_3, T_2)$$

und daher für alle möglichen Werte von T_1, T_2 und T_3 :

$$f(T_1, T_2) = f(T_1, T_3) \cdot f(T_3, T_2)$$

oder

$$f(T_3, T_2) = \frac{f(T_1, T_2)}{f(T_1, T_3)}.$$

28) Das Indikatordiagramm ist von *James Watt* bei der Dampfmaschine eingeführt und von *Clapeyron* weiter ausgebildet.

Der letztgenannte Quotient ist also unabhängig von T_1 und kann mit $\varphi(T_2)/\varphi(T_3)$ bezeichnet werden. Solcherweise ergibt sich:

$$(8) \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_3)}, \quad \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{\varphi(T_3)}{\varphi(T_1)}, \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(T_1)}{\varphi(T_2)}.$$

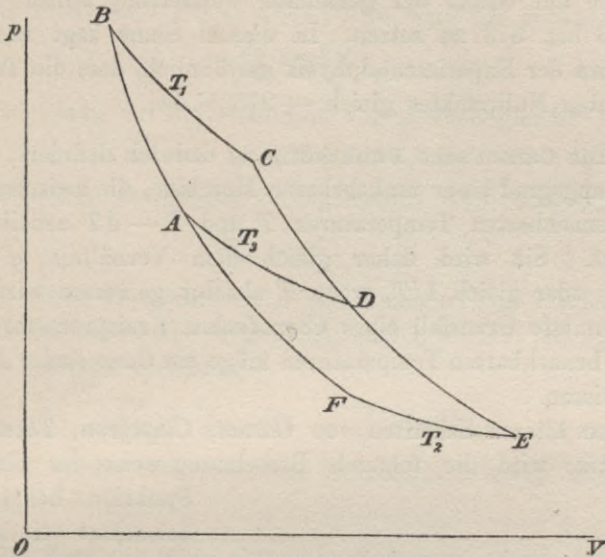


Fig. 2.

9. Absolute Temperatur. Bis jetzt ist von den Eigenschaften der Temperatur nur die Definition gleicher und ungleicher Temperaturen benutzt. Diese Definition ist nur eine qualitative und lässt das quantitative Maass von Temperaturunterschieden unbestimmt. Die Form der Funktion $\varphi(T)$ hängt aber von der Wahl dieses Maasses ab. Wir können daher die Temperaturskala so einrichten, dass $\varphi(T)$ der Temperatur T proportional wird, $\varphi(T) = kT$, wo k konstant ist, und dass mithin die Gleichungen (8) übergehen in

$$(9) \quad Q_1 : Q_2 : Q_3 = T_1 : T_2 : T_3.$$

Alsdann heisst T die *absolute Temperatur* und es gilt die folgende Definition: *Die absoluten Temperaturen zweier Körper verhalten sich wie die Wärmemengen, welche von den Körpern verloren oder gewonnen werden, wenn in einem vollkommen unkehrbaren Kreisprozess der eine die Rolle der Quelle, der andere die des Kühlers spielt*²⁹⁾.

Die Einheit der absoluten Temperatur ist hierdurch noch nicht festgelegt. Als solche wird gewöhnlich die *Einheit der Celsiusskala*

²⁹⁾ Diese Definition rührt von Lord *Kelvin* her; vgl. die Arbeit „On thermo-electric currents“, Edinb. Trans. 21 (1854), p. 125; Math. Phys. Papers 1, p. 235.

gewählt, indem der Unterschied der absoluten Temperaturen am Gefrierpunkte und Siedepunkte des Wassers gleich 100 gesetzt wird. Da aus den Beobachtungen folgt, dass sich die absoluten Temperaturen des Gefrier- und Siedepunktes etwa wie 273 zu 373 verhalten, so sind sie auf Grund der genannten Festsetzung selbst annähernd gleich 273 bez. 373 zu setzen. In diesem Sinne sagt man in den Lehrbüchern der Experimentalphysik gewöhnlich, dass die Temperatur des absoluten Nullpunktes gleich -273° C. sei.

10. Die Carnot'sche Funktion μ ist dadurch definiert, dass man den Wirkungsgrad einer umkehrbaren Maschine, die zwischen den unendlich benachbarten Temperaturen T und $T - \delta T$ arbeitet, gleich $\mu \delta T$ setzt. Sie wird daher gleich dem Verhältnis $\varphi'(T)/\varphi(T)$ (s. Gl. (8)) oder gleich $1/T$, wenn T absolut gemessen wird³⁰). Der hierbei benutzte Grenzfall eines Carnot'schen Kreisprozesses zwischen unendlich benachbarten Temperaturen möge ein *Carnot'scher Elementarprozess* heissen.

In den älteren Schriften von *Carnot*, *Clapeyron*, *Thomson*, *Tait* und *Rankine* wird die folgende Berechnungsweise der Carnot'schen Funktion benutzt. Man betrachtet einen Carnot'schen Elementarprozess, dessen Indikatordiagramm $ABCD$ ein unendlich kleines Parallelogramm wird.

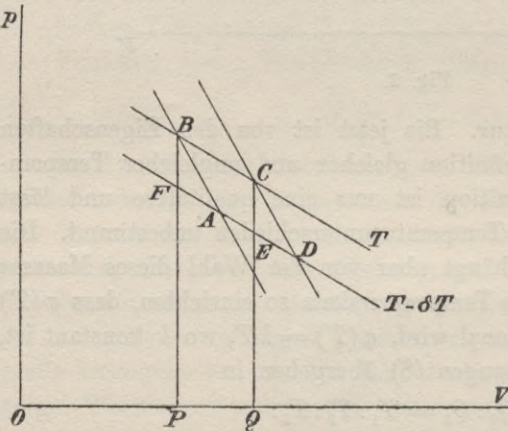


Fig. 3.

Die Seiten BC, DA desselben entsprechen den Temperaturen T und $T - \delta T$; die der Quelle entnommene Wärme heisse δQ und man definiere eine Grösse l_v („latente Wärme der Volumänderung“, vgl. „Bezeichnungen“ pag. 75)

dadurch, dass man die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um das Volumen des Arbeitsstoffes bei festgehaltener Temperatur T um δV

30) Im Anschluss hieran hat Lord *Kelvin* 1848 eine absolute Temperaturskala vorgeschlagen, bei welcher $\mu = 1$ genommen wird. Die Temperaturen dieser Skala sind die Logarithmen der Temperaturen der jetzt gebräuchlichen Skala. (Vgl. Cambridge Phil. Proc. 1 (1848), p. 66; Phil. Mag. 33 (1848), p. 313; Math. Phys. Papers 1, p. 100).

zu vermehren, $l_v \delta V$ nennt. Dann wird die bei dem ganzen Kreisprozess verrichtete Arbeit (vgl. Fig. 3) gleich

$$\text{Fläche } ABCD = \text{Fläche } BCEF = FB \cdot PQ.$$

Es ist aber $FB = (\partial p / \partial T) \delta T$, wo V bei der Bildung von $(\partial p / \partial T)$ festgehalten wird, und $PQ = \delta Q / l_v$; also wird die genannte Arbeit

$$\frac{\partial p}{\partial T} \delta T \frac{\delta Q}{l_v}$$

oder mit Rücksicht auf die Definition von μ auch gleich:

$$\mu \delta T \delta Q.$$

Durch Gleichsetzen der beiden vorangehenden Ausdrücke folgt³¹⁾

$$(10) \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \mu l_v.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist μ eine Funktion von T allein. Wird die Temperaturskala wieder so gewählt, dass $\mu = 1/T$ ist, so schreibt sich die vorstehende Gleichung:

$$(10') \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{l_v}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial p}{\partial \log T} = l_v.$$

Dies Resultat werden wir später aus einer allgemeineren analytischen Betrachtung wiederfinden.

11. Die Entropie eines einfachen Systems. Durch den zweiten Hauptsatz wird eine neue thermodynamische Grösse eingeführt, welche die *Entropie*³²⁾ heisst. Wir beschränken uns zunächst auf Flüssigkeiten oder andere einfache Systeme, deren Zustandsänderungen durch ein Indikatordiagramm dargestellt werden können. Gleichung (9) aus Nr. 9 liefert für ein System, das zwischen den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 einen Carnot'schen Kreisprozess ausführt, die Beziehung

$$(11) \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

wo Q_2 die bei der Temperatur T_2 verlorene Wärme bedeutet und auch

31) Diese Formel rührt von *Clapeyron* her (J. éc. polyt. 14 (1834) cah. 23, p. 173; Ann. Phys. Chem. 59 (1843), p. 568); sie geht in England unter dem Namen der *Thomson'schen* Gleichung (Edinb. Trans. R. Soc. 20 (1851), p. 270; Math. Phys. Papers 1, p. 187). Schreibt man C (Carnot'sche Funktion) statt μ , bezeichnet mit M die in Calorien gemessene Wärmemenge l_v und nennt J das mechanische Wärmeäquivalent, so lautet sie $\frac{dp}{dt} = J \cdot C \cdot M$. Die Buchstaben rechter Hand sind die Initialien von *James Clerk Maxwell*, der daher $\frac{dp}{dt}$ als Schriftsteller-namen benutzte.

32) Vgl. *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 125 (1865), p. 390. Die Entropie ist identisch mit *Rankine's* „thermodynamischer Funktion“; *Clausius* benutzte früher dafür das Wort „Äquivalenzwert“.

aufgefasst werden kann als eine negative Wärmemenge $-Q_2$, welche bei der Temperatur T_2 gewonnen wird. Diese Gleichung kann auf einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess übertragen werden, wenn

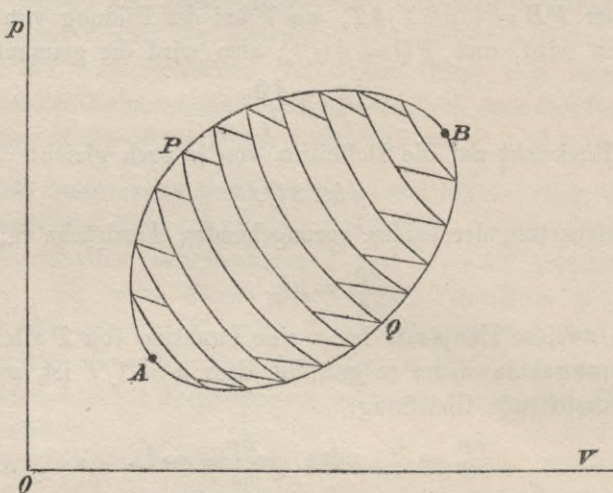


Fig. 4.

man denselben als Grenze eines Netzwerkes von *solchen Carnot'schen* Prozessen ansieht, bei welchen die in jedem Prozess aufgenommene und abgegebene Wärmemenge unendlich klein ist (vgl. Fig. 4; die das Indikatordiagramm durchsetzenden Linien bedeuten Adiabaten, die kürzeren Verbindungslinien Bögen von Isothermen). Bezeichnet allgemein dQ die (positive oder negative) Wärmemenge, die bei der Temperatur T aufgenommen wird, so gilt

$$(12) \quad \left(\int \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

Es sei A der Anfangszustand (p_1, V_1) und B der Endzustand (p_2, V_2) des Systems. Der Übergang von A nach B kann entweder auf dem Wege APB oder auf dem Wege AQB erfolgen. Nach (12) muss der Wert des Integrals

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

derselbe sein für die beiden Wege APB und AQB . Dieses Integral hängt also nur von den Koordinaten der Punkte A und B , d. h. von Anfangs- und Endzustand ab, und wir können schreiben:

$$(13) \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} = f(p_2, V_2) - f(p_1, V_1) = S_B - S_A.$$

S bedeutet eine nur von dem augenblicklichen Zustand des Körpers abhängige Grösse und S_A, S_B ihre Werte in den Zuständen A und B . Wird die Zustandsänderung unendlich klein, so ergibt sich

$$(14) \quad \frac{dQ}{T} = dS.$$

S heisst die *Entropie* des Systems. Ihre Definition ist in der Aussage enthalten: *Wenn ein System eine Wärmemenge dQ bei der absoluten Temperatur T in einem umkehrbaren Prozesse aufnimmt, so wächst die Entropie um den Betrag dQ/T .*

Diese Überlegung gilt auch in dem Falle, wo das betrachtete System Wärme von Körpern erhält, deren Temperatur von seiner eigenen verschieden ist, vorausgesetzt, dass man unter T die beim Wärmeaustausch dQ im System selbst, nicht die in den umgebenden Körpern statthabende Temperatur versteht. Denn für das System selbst macht es keinen Unterschied, ob man sich die umgebenden Körper durch Körper von der Temperatur des Systems T ersetzt und von diesen die Wärmemenge dQ hergenommen denkt. Bei dieser Auffassung wird die ganze Folge von Zustandsänderungen, die z. B. durch Fig. 4 dargestellt wird, völlig umkehrbar³³).

Die Entropie enthält ebenso wie die innere Energie eine unbestimmte Integrationskonstante; um sie festzulegen, müsste man irgend einen bestimmten Zustand A des Systems als „Entropie-Nullpunkt“ definieren.

12. Übertragung des Entropiebegriffes auf zusammengesetzte Systeme. Um die Definition der Entropie auf ein thermodynamisches System von gleichförmiger Temperatur mit einer beliebigen Anzahl von Freiheitsgraden auszudehnen, muss gezeigt werden, dass für ein solches System (\int) dQ/T für jeden Kreisprozess verschwindet, gleichviel wie die verschiedenen Koordinaten des Systems während des Prozesses variiert werden. Ein allgemeiner Beweis hierfür lässt sich folgendermassen führen:

Ein beliebiges System M mache einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess K durch; es seien dQ die dem System nach einander zugeführten Wärmemengen, T seine Temperatur. Um dem System die Wärmemenge dQ zuzuführen, benutzen wir einen Hilfskörper (etwa

33) Man hat hierin ein Beispiel dafür, was gelegentlich als *bedingt irreversibler* Prozess bezeichnet ist, worunter man einen Prozess versteht, der durch Abänderung der Umstände *ausserhalb* des betrachteten Systems zu einem umkehrbaren gemacht werden kann. Im Gegensatz dazu bezeichnet man als *wesentlich irreversibel* einen Prozess, bei welchem nichtumkehrbare Veränderungen *innerhalb* des betrachteten Systems stattfinden.

eine Gasmasse), der einen *Carnot'schen* Prozess durchläuft; für diesen Prozess sei das System M das eine Wärmereservoir und diene als zweites Reservoir irgend ein hinreichend grosser Körper M_0 von der konstanten Temperatur T_0 . Letzterer ist für alle die unendlich vielen Hilfsprozesse derselbe; er ist gleichsam die Quelle, aus der alle für den Prozess K erforderlichen Wärmemengen geschöpft werden. Um nun dem System M die Wärmemenge dQ zuzuführen, hat man der Quelle M_0 die Menge dQ_0 zu entnehmen, wobei nach Gl. (11)

$$dQ_0 = T_0 \frac{dQ}{T}.$$

Im ganzen ist also aus M_0 die Wärmemenge

$$T_0 \left(\int \right) \frac{dQ}{T}$$

verschwunden.

Wäre dieselbe positiv, so müsste ein entsprechender Arbeitsbetrag aus dieser Wärme gewonnen sein, was (da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind) dem *Clausius'schen* Grundsatz widerspricht. Also wird für jeden Kreisprozess im allgemeinen:

$$\left(\int \right) \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Denken wir uns aber den als reversibel vorausgesetzten Kreisprozess K in der umgekehrten Folge durchlaufen, so würde die vorstehende Gleichung nunmehr ergeben

$$\left(\int \right) \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

Für einen umkehrbaren Prozess gilt daher notwendig:

$$(15) \quad \left(\int \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

Auf diesem Satz, der damit ganz allgemein (z. B. auch für elastische Körper, chemische Systeme etc.) bewiesen ist, beruht die allgemeine Definition der Entropie:

Sind A und B zwei Zustände des Systems, welche durch eine umkehrbare Folge von Zustandsänderungen verbunden werden können, so wird die *Entropiedifferenz* in den Zuständen A und B definiert durch den Wert des bestimmten Integrals

$$(16) \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

berechnet für einen umkehrbaren Übergang von A nach B . Dagegen ist die Entropie für den einzelnen Zustand A nur bis auf eine Integrations-

konstante C festgelegt³⁴⁾ und durch das unbestimmte Integral gegeben:

$$(17) \quad S_A = \int^A \frac{dQ}{T} + C.$$

Für einen isothermischen Kreisprozess nimmt Gl. (15) die Form an $(\int) dQ = 0$.

Offenbar muss, wenn eine bestimmte Zustandsänderung in einem homogenen Stoffe von gleichmässiger Temperatur hervorgebracht werden soll, die hierzu erforderliche Wärmemenge verdoppelt werden, wenn die Masse die doppelte ist. Die Entropie eines Körpers in einem bestimmten Zustande ist also (ebenso wie die Energie) seiner Masse proportional.

Die *Gesamtentropie* S eines Systems von gleichtemperierten Massen m_1, m_2, \dots setzt sich daher aus den Entropien s_1, s_2, \dots der Masseneinheiten der fraglichen Stoffe derart zusammen, dass

$$S = m_1 s_1 + m_2 s_2 + \dots \quad \text{oder} \quad S = \Sigma m s.$$

13. Die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems. Die Clausius'sche Ungleichung bei irreversibeln Vorgängen. Wenn sich die verschiedenen Teile eines Systems auf verschiedenen Temperaturen befinden, wird man die Gesamtentropie dadurch bestimmen, dass man das System in Bestandteile zerlegt, die klein genug sind, um als gleichförmig temperiert angesehen werden zu können und dass man die Entropie jedes Bestandteiles mittels eines Hilfskörpers wie in der vorigen Nr. definiert. Die Differenz der Gesamtentropie in zwei verschiedenen Zuständen A und B ist alsdann gegeben durch

$$(18) \quad S_B - S_A = \sum \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

wo sich die Summation auf die verschiedenen Bestandteile des Systems erstreckt und wo zunächst jeder Bestandteil für sich auf umkehrbarem Wege aus dem Zustande A in den Zustand B überzuführen ist. Ein gegenseitiger Wärmeaustausch zwischen den Teilen des Systems braucht bei dieser gedachten Überführung nicht zugelassen zu werden.

Will man dagegen bei der Überführung von A nach B thermische Wechselwirkungen zwischen den Teilen des Systems nicht ausschliessen, so müssen bei der Berechnung der Gesamtentropie die durch solche

34) Sind die Integrationskonstanten für irgend welche n Stoffe bestimmt, so sind sie auch für jedwede aus jenen Stoffen gebildete Mischung oder Verbindung völlig bekannt, wie unmittelbar aus den Gleichgewichtsbedingungen der Nr. 26 folgt. Vgl. hierzu *C. Neumann*, Anm. 16.

Wärmeaustausche hervorgebrachten Entropieänderungen in Rechnung gesetzt werden. Es bestehe z. B. das System aus den beiden Teilen M_1, M_2 von den Temperaturen T_1, T_2 und es seien dQ_{01}, dQ_{02} diejenigen Wärmemengen, welche sie von ausserhalb aufnehmen. Um auch die Wärmestrahlung zu berücksichtigen, denke man sich in üblicher Weise die Wärmemenge dQ_{21} von M_2 nach M_1 und gleichzeitig die Wärmemenge dQ_{12} von M_1 nach M_2 transportiert. Dann ist $dQ_{01} + dQ_{21} - dQ_{12}$ die gesamte Wärmezufuhr nach M_1 und $dQ_{02} + dQ_{12} - dQ_{21}$ die nach M_2 . Der Zuwachs der Entropie beträgt daher im ganzen

$$dS = \frac{dQ_{01} + dQ_{21} - dQ_{12}}{T_1} + \frac{dQ_{02} + dQ_{12} - dQ_{21}}{T_2}.$$

Wollte man dagegen nur die Wärmezufuhr von ausserhalb berücksichtigen, so erhielte man

$$dS_0 = \frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}.$$

Der Unterschied beträgt

$$\begin{aligned} dS - dS_0 &= (dQ_{21} - dQ_{12}) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= (dQ_{12} - dQ_{21}) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned}$$

Hierin bedeutet $dQ_{21} - dQ_{12}$ den Wärmereingewinn von M_1 bei der Strahlung; derselbe ist positiv, falls $T_1 < T_2$, da Wärme niemals von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergeht. Deshalb sind auch die Produkte in der vorstehenden Gleichung positiv und $dS > dS_0$. Die gesamte Entropieänderung ergibt sich auch bei dieser Betrachtung gleich der Summe der Entropieänderungen der Teile³⁵⁾, wird aber nicht mehr gemessen durch

$$\frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}.$$

Wenn sich die beiden Zustände A und B des Systems, deren Entropien miteinander verglichen werden sollen, nur dadurch voneinander unterscheiden, dass eine Wärmemenge dQ_i im Zustande A sich in einem Teile des Systems befand, dessen Temperatur T_1 ist, während sie sich im Zustande B , sei es durch Leitung oder Strahlung

35) Im Gegensatz hierzu giebt *C. Neumann* an, dass nur bei Ausschluss von Wärmestrahlungen die Gesamtentropie eines gleichförmig temperierten Systems gleich der Summe der Entropien seiner Teile ist (Leipz. Ber. 43 (1891), p. 112, 113). In Wirklichkeit aber behandelt *C. Neumann* nur die Frage, unter welchen Bedingungen der Zuwachs der Gesamtentropie gleich $\frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}$ ist, und zwar nur in dem besonderen Falle $T_1 = T_2$.

transportiert, in einem Teile vorfindet, dessen Temperatur T_2 ist, wobei $T_2 < T_1$, so ergibt sich nach (18)

$$S_B - S_A = dQ_i \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Ein irreversibler Wärmetransport durch Leitung oder Strahlung zwischen den Teilen des Systems bewirkt also eine Zunahme der Entropie.

Wenn das System andererseits einen vollständigen Kreisprozess beschreibt, so können wir die Wärmemenge dQ , die ein Element des Systems bei der Temperatur T aufnimmt, in zwei Teile teilen, einen dQ_i , welcher ihm durch Leitung oder Strahlung von anderen Elementen des Systems übermittelt wird, den anderen dQ_a , welcher von Körpern ausserhalb des betrachteten Systems herkommt.

Für den Kreisprozess gilt nun:

$$\sum (\int) \frac{dQ}{T} = \sum (\int) \frac{dQ_i}{T} + \sum (\int) \frac{dQ_a}{T}.$$

Hier ist die linke Seite Null, weil die Entropie nach Durchlaufung des Kreisprozesses dieselbe wie am Anfange ist; andererseits ist das erste Glied der rechten Seite positiv; mithin wird das zweite Glied

$$(19) \quad \sum (\int) \frac{dQ_a}{T} < 0.$$

Diese Beziehung stellt einen besonderen Fall einer Formel dar, die als *Clausius'sche Ungleichung* bekannt ist.

Wenn durch Reibung innerhalb des Systems oder durch andere Umstände eine Arbeitsmenge dQ' in Wärme von der Temperatur T verwandelt wird, so ist es am einfachsten, die Sache so aufzufassen, als ob das System nach aussen hin die Arbeit dQ' leistet und dafür eine gleichgrosse Menge an Wärmeenergie von aussen her aufnimmt. Die Entropie des Systems ist in diesem Falle um dQ'/T angewachsen.

Wenn das System einen Kreisprozess durchläuft, bei dem Arbeitsmengen dQ' in Wärme von der Temperatur T verwandelt, Wärmeaustausche dQ_i im Innern des Systems stattfinden und Wärmemengen dQ_a von aussen dem System zugeführt oder nach aussen von dem System abgegeben werden, so kehrt die Entropie zu ihrem Ausgangswerte zurück; es wird daher wie oben

$$\begin{aligned} \sum (\int) \frac{dQ}{T} = 0 &= \sum (\int) \frac{dQ_i}{T} \\ &+ \sum (\int) \frac{dQ_a}{T} + \sum (\int) \frac{dQ'}{T}; \end{aligned}$$

da auf der rechten Seite das erste und letzte Integral positiv ist, gilt auch jetzt die *Clausius'sche Ungleichung*

$$\sum \left(\int \right) \frac{dQ_a}{T} < 0.$$

In den meisten Fällen (z. B. wenn ein Gas plötzlich in ein Vacuum stürzt, wenn sich zwei Gase rasch mischen, wenn ein gespannter Draht zerreißt, wenn eine Salzlösung plötzlich krystallisiert) ist der Übergang von Arbeit in Wärme nur zum Teil nicht-umkehrbar, sodass ein Teil der erzeugten Wärme dadurch wieder in Arbeit zurückverwandelt werden kann, dass man den Vorgang durch einen umkehrbaren Prozess schliesst und zu dem Anfangsstadium zurückleitet. In solchen Fällen³⁶⁾ kann man wie in Nr. 12 annehmen, dass das betrachtete Element des Systems die Wärme dQ_a bei der Temperatur T von einem Hilfskörper empfängt, welcher einen *Carnot'schen* Kreisprozess zwischen der jeweiligen Temperatur T des Elementes und der konstanten Temperatur T_0 eines Wärmereservoirs M_0 ausführt. Die gesamte Wärmemenge, welche durch diesen Hilfskörper auf das System von M_0 übertragen wird, ist $T_0 \sum \left(\int \right) dQ_a / T$. Wäre dieses positiv, so müsste nach dem ersten Hauptsatz eine entsprechende Arbeit geleistet sein, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist, da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind. Auch kann dieser Ausdruck nicht verschwinden, weil sonst gegen die Voraussetzung der Prozess reversibel wäre. Mithin gilt wieder die *Clausius'sche Ungleichung*.

Denkt man sich einen beliebigen Übergang von dem Zustande A nach dem Zustande B durch einen umkehrbaren Übergang von B nach A zu einem Kreisprozess geschlossen, so wird $\sum \int dQ/T$, für den letzteren Übergang berechnet, gleich der Änderung der Entropie des Systems. Man hat daher, wenn der Übergang von A nach B und daher auch der Kreisprozess im ganzen betrachtet irreversibel ist:

$$(20) \quad \sum \left(\int \right) \frac{dQ_a}{T} < 0 \quad \text{und} \quad \sum_A \int_A^B \frac{dQ_a}{T} < S_B - S_A,$$

wo dQ_a nur die von aussen her bei der Temperatur T aufgenommenen Wärmemengen bedeutet.

14. Anwendungen der Clausius'schen Ungleichung, insbesondere auf das Universum. a) *Nach aussen abgeschlossenes System.* Wir wenden die Ungleichung (20) auf ein System an, welches nach aussen

36) Einen interessanten Beweis giebt *E. Carvallo*, J. de Phys. 8 (1899), p. 161.

hin abgeschlossen ist, also auch keine Wärmemengen dQ_a von aussen empfangen kann. Sie besagt dann

$$(21) \quad S_B > S_A.$$

Das heisst: *Welcher Art auch die Vorgänge sein mögen, die im Innern eines nach aussen abgeschlossenen Systems stattfinden mögen, jedenfalls findet die Entwicklung in dem Sinne statt, das das System von Zuständen kleinerer Entropie (A) zu Zuständen grösserer Entropie (B) übergeht.*

Die Welt, als Ganzes betrachtet, ist jedenfalls ein derartiges System, welches von aussen her keine Wärme empfangen kann. Dürften wir die Welt als ein endliches System auffassen (als ein System von endlicher Gesamtmasse, endlicher Ausdehnung etc.), so wird die Übertragung unseres Satzes keine Schwierigkeit haben. Neigen wir dagegen zu der Auffassung, dass die Welt unendlich sei, so wäre zunächst die Frage zu entscheiden, ob oder unter welchen Annahmen sich die Sätze der Thermodynamik auf unendliche Systeme ausdehnen lassen. Da wir uns nicht in philosophische Spekulationen verlieren können, müssen wir diese Frage unerörtert lassen. Vielmehr wollen wir die (an sich bedenkliche) Annahme ausdrücklich als solche formulieren, dass es erlaubt sei, die Welt thermodynamisch wie ein endliches System zu behandeln.

Alsdann können wir auf Grund unserer Entropie-Ungleichung, wenn wir noch den Inhalt des ersten Hauptsatzes hinzunehmen, mit Clausius die beiden stolzen Sätze³⁷⁾ aussprechen:

Die Energie der Welt ist konstant.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

b) *System in einer gleichförmig temperierten Umgebung.* Ist T_a die Temperatur der Umgebung und geht dQ_a von der Temperatur T_a zur Temperatur T über, so muss $dQ_a/T_a - dQ_a/T$ stets negativ sein und kann Null nur in dem Grenzfall $T_a = T$ werden. Daraufhin lassen sich die Ungleichungen (20) ohne Summenzeichen in der Form schreiben

$$(22) \quad \left(\int \right) \frac{dQ_a}{T_a} \leq 0, \quad (23) \quad \int_A^B \frac{dQ_a}{T_a} \leq S_B - S_A,$$

in der sich das Gleichheitszeichen auf umkehrbare Änderungen bezieht.

Ist überdies T_a unabhängig von der Zeit, so kann (22) geschrieben werden

$$(24) \quad \left(\int \right) dQ_a \leq 0.$$

37) R. Clausius. Über den zweiten Hauptsatz. Braunschweig 1867, Abhandlg. 1 p. 50.

Leistet das System keine Arbeit nach aussen, so wird dQ_a gleich dem Zuwachs der inneren Energie dU ; Gl. (23) ergibt dann

$$\text{oder} \quad U_B - U_A \leq T_a(S_B - S_A)$$

$$(25) \quad U_B - T_a S_B \leq U_A - T_a S_A.$$

c) Die Umgebung habe die gleichförmige, konstante Temperatur T_a und übe den gleichförmigen, konstanten Druck p_a senkrecht gegen die Begrenzung des Systems aus; dann beträgt die Arbeitsleistung nach aussen $p_a dV$ und es wird $dQ_a = dU - p_a dV$; Gl. (23) ergibt jetzt

$$(26) \quad U_B - T_a S_B + p_a V_B \leq U_A - T_a S_A + p_a V_A.$$

d) Hat das System selbst konstante gleichmässige Temperatur und konstanten gleichmässigen Druck, so kann man in (25) und (26) T_a durch T und p_a durch p ersetzen. Die dort vorkommenden Ausdrücke werden dann mit den thermodynamischen Potentialen bei gegebenem Volumen oder bei gegebenem Druck (vgl. Nr. 16) identisch und unsere Ungleichungen besagen alsdann, dass unter den angegebenen Umständen das System nur solche Übergänge von Zuständen A zu Zuständen B ausführen kann, bei denen die genannten Potentiale nicht wachsen.

15. Nutzbare Energie oder Wirkungsfähigkeit. Ein Körper M befinde sich auf der absoluten Temperatur T und es sei T_0 die niedrigste Temperatur, die für den Kühler einer mit dem Körper M als Quelle konstruierten Wärmemaschine in Betracht kommt. Wenn dem Körper die Wärmemenge dQ entzogen und wenn gleichzeitig dem Kühler die Wärmemenge dQ_0 mitgeteilt wird, so beträgt die mechanische Arbeit, die in einem vollkommen umkehrbaren Prozess im Maximum geleistet werden kann:

$$dA = dQ - dQ_0, \quad \text{wobei} \quad \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_0}{T_0}.$$

Hieraus folgt

$$(28) \quad dA = dQ \left(1 - \frac{T_0}{T}\right).$$

Bedeutet dT den Temperaturabfall, der durch Entziehen der Wärmemenge dQ in dem Körper M bewirkt wird, und Γ die Wärmekapazität des Körpers, so wird die Gesamtarbeit, die aus dem Körper gezogen werden kann, wenn man seine Temperatur bis T_0 erniedrigt:

$$A = \int_{T_0}^T \Gamma \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT.$$

Diese Grösse heisst die *nutzbare Energie des Körpers* oder *seine Wirkungsfähigkeit*³⁸⁾.

Ist der Körper kälter als seine Umgebung, so kann man die Sache so auffassen, als ob er ebenfalls ein Quantum nutzbarer Energie besitzt, welches gegeben ist durch

$$Q = \int_T^{T_1} \Gamma \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) dT,$$

wo T_1 die für den Prozess in Betracht kommende höchste Temperatur der Umgebung und $T < T_1$ ist. Der Prozess würde jetzt darin bestehen, dass dem Körper von aussen her Wärme zugeführt wird, bis er die Temperatur T_1 angenommen hat³⁹⁾.

Wenn die Wärmemenge dQ durch Leitung von der Temperatur T_1 zu der Temperatur T_2 übertragen wird, nimmt die mit Hilfe eines Kühlers von der Temperatur T_0 verfügbar werdende Nutzarbeit um den Betrag

$$T_0 dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ab; wenn ausserdem die Arbeit dW (etwa durch Reibung) bei der Temperatur T in Wärme verwandelt wird, nimmt die nutzbare Energie ferner ab um

$$T_0 dW \frac{1}{T}$$

und nur der Rest von dW kann rückwärts in Arbeit verwandelt werden.

In allen solchen Fällen sagt man, dass die genannten Energiebeträge zerstreut worden sind. Da in Wirklichkeit Reibung und Wärmeabgabe durch Leitung nie völlig zu vermeiden sind, tritt eine Zerstreung der nutzbaren Energie überall auf. Man spricht daher von dem *Prinzip der Energiezerstreuung* oder *Dissipation*⁴⁰⁾.

Betrachten wir ein System von Körpern, welches sich in einem unendlichen gleichförmig temperierten Medium befindet, so können wir über die nutzbare Energie des Systems die folgenden Sätze aussprechen:

38) Lord *Kelvin*, Phil. Mag. 7 (1879), p. 348; Math. Phys. Papers 1, p. 456.

39) Der umgekehrte Prozess, bei dem ein Körper unter die Temperatur seiner Umgebung abgekühlt werden soll, verbraucht Nutzarbeit; man denke an die Erzeugung von künstlichem Eis in einer Eismaschine, die durch eine Dampfmaschine bethätigt wird.

40) Lord *Kelvin*, Edinb. Proc. 3 (1852); Phil. Mag. (4) 4 (1852) p. 304 und 4) 5 (1853), p. 102; Math. Phys. Papers 1, p. 511 u. 554.

- 1) Sie hängt von der Temperatur T_0 des umgebenden Mediums ab.
- 2) Sie ist, für jeden Körper einzeln berechnet, um so grösser, je mehr seine Temperatur von T_0 verschieden ist.
- 3) Sie nimmt bei allen nicht umkehrbaren Prozessen ab.
- 4) Ihre Abnahme beträgt bei jedem solchen Prozesse das T_0 -fache der Zunahme der Entropie.

Wenn man die Arbeit berechnet, die jeder Körper beim Abkühlen auf die Temperatur T_0 der Umgebung zu leisten vermag, ergiebt sich der folgende einfache Ausdruck⁴¹⁾ der nutzbaren Energie:

Angenommen, es werde dem Körper die Wärmemenge dQ entzogen, und es betrage dabei die Änderung des Volumens dV , die Änderung der inneren Energie dU . Die Arbeit, welche die Wärmemenge dQ zwischen den Temperaturen T und T_0 leisten kann, ist $dQ(1 - T_0/T)$ und die Arbeit, welche der Körper vermöge seiner Volumänderung leistet, ist $-pdV$. Daher beträgt die gesamte verfügbar werdende mechanische Arbeit

$$dA = dQ \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - pdV;$$

da aber

$$dU = dQ - pdV$$

war, kann man schreiben

$$dA = dU - T_0 \frac{dQ}{T} = dU - T_0 dS.$$

Die gesamte nutzbare Energie des Körpers ergiebt sich so zu

$$(29) \quad A = \int_{T_0}^T (dU - T_0 dS) = U - U_0 - T_0(S - S_0).$$

Handelt es sich um ein nach aussen hin isoliertes System ungleich erwärmter Körper von endlicher Grösse, so ist die innerhalb des Systems nutzbar zu machende Energie gleich derjenigen Arbeit, die man erhält, wenn man durch vollkommen umkehrbare Prozesse das ganze System auf eine gemeinsame Temperatur bringt⁴²⁾.

Die gemeinsame Temperatur sei T_0 . Das Endergebnis wird durch die Annahme nicht geändert, dass die Vorgänge zwischen den Körpern des Systems einerseits und einem Hilfskörper andererseits stattfinden, der selbst die Temperatur T_0 besitzt, vorausgesetzt, dass die algebraische Summe der vom Hilfskörper aufgenommenen Wärme-

41) Einen geometrischen Beweis desselben giebt *Maxwell*, *Theory of heat*, chap. 12, 10. Aufl. (1891), p. 188.

42) Lord *Kelvin*, *Edinb. Proc.* 3 (1852), p. 139; *Phil. Mag.* (4) 4 (1852), p. 304 und (4) 5 (1853), p. 102; *Tait*, *Sketch of thermodynamics*, p. 124; *Edinb. Proc.* 1867—1868.

mengen gleich Null ist. Bedeutet T_r die Anfangstemperatur, Γ_r die Wärmekapazität des r^{ten} Körpers, so wird nach dem zweiten Hauptsatz die von dem r^{ten} Körper auf den Hilfskörper übertragene Wärme

$$T_0 \int_{T_0}^{T_r} \Gamma_r \frac{dT}{T};$$

da aber der Hilfskörper im ganzen keine Wärmezufuhr erhalten soll, muss sein:

$$(30) \quad \sum^{(r)} \int_{T_0}^{T_r} \Gamma_r \frac{dT}{T} = 0.$$

Diese Gleichung dient zur Bestimmung der Endtemperatur T_0 . Ist letztere bekannt, so berechnet sich die nutzbare Energie als die während des Temperatenausgleichs freigewordene Wärmemenge zu

$$(31) \quad A = \sum^{(r)} \int_{T_0}^{T_r} \Gamma_r dT.$$

Ist die Wärmekapazität der Körper insbesondere unabhängig von der Temperatur, so lauten die beiden letzten Gleichungen einfach:

$$(32) \quad \log T_0 = \frac{\sum \Gamma_r \log T_r}{\sum \Gamma_r}$$

und

$$(33) \quad A = \sum \Gamma_r T_r - T_0 \sum \Gamma_r.$$

Besteht das System nur aus zwei Körpern von gleicher Wärmekapazität ($\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma/2$, wo Γ die Wärmekapazität des ganzen Systems bedeutet), so ergibt sich

$$T_0 = \sqrt{T_1 T_2}; \quad A = \frac{\Gamma}{2} (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

Auch im allgemeinen Falle von beliebig vielen Körpern und beliebigen Wärmekapazitäten lässt sich ein ähnlich einfaches Resultat erzielen, wenn man das System in eine Anzahl von Teilen zerlegt denkt, deren Wärmekapazitäten unter sich gleich sind. Die Voraussetzung, dass die Wärmekapazitäten nicht von der Temperatur abhängen sollen, wird dabei aufrecht erhalten. Ist n die Anzahl der so unterschiedenen Teile des Systems und heissen die Anfangstemperaturen derselben T_1, T_2, \dots, T_n , so ergibt sich wegen $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \dots = \Gamma_n = \Gamma/n$:

$$(34) \quad T_0 = (T_1 T_2 \dots T_n)^{1/n} = \mathbf{G}(T)$$

und

$$(35) \quad A = \frac{\Gamma}{n} (T_1 + T_2 + \dots + T_n) - \Gamma T_0 = \Gamma (A(T) - \mathbf{G}(T)).$$

Hier bedeutet $G(T)$ das geometrische, $A(T)$ das arithmetische Mittel der Anfangstemperaturen T_1, \dots, T_n . Die nutzbare Energie eines nach aussen hin isolierten Systems erweist sich so gleich dem Produkt aus der Wärmekapazität des Systems in die Differenz aus dem arithmetischen und geometrischen Mittel der Anfangstemperaturen.

II. Allgemeine Begriffe und Methoden der Thermodynamik.

16. Thermodynamische Potentiale. Der erste und zweite Hauptsatz kann in die Aussagen⁴³⁾ zusammengefasst werden, dass

$$(36) \quad dU = dQ - dW$$

und

$$(37) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

die vollständigen Differentiale zweier Funktionen sind, deren Werte durch den augenblicklichen Zustand des Systems bestimmt werden; diese beiden Funktionen heissen *Energie* und *Entropie* des Systems.

Wir gehen jetzt dazu über, diese Gleichungen auf die Frage nach dem Gleichgewicht eines thermisch-homogenen idealen thermodynamischen Systems von n mechanischen Freiheitsgraden anzuwenden. Der Zustand eines solchen Systems ist durch n allgemeine Koordinaten x_1, x_2, \dots, x_n und durch *eine* absolute Temperatur T völlig festgelegt. Nennt man X_1, X_2, \dots, X_n die allgemeinen Komponenten der Kraft nach den Koordinaten x_1, x_2, \dots, x_n , so wird die bei irgend einer „Verrückung“ oder Zustandsänderung dx_1, dx_2, \dots, dx_n des Systems geleistete äussere Arbeit gleich

$$dW = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n.$$

Aus der vorangestellten analytischen Formulierung des ersten und zweiten Hauptsatzes schliessen wir, dass

$$(38) \quad dU = T dS - X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n.$$

Nun hingen Energie und Entropie nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems ab; sie sind also bekannt, wenn T, x_1, \dots, x_n gegeben sind. Andererseits kann der Zustand des Systems auch durch S, x_1, \dots, x_n festgelegt werden; dann müssen sich Energie und Tem-

43) Die zweite dieser Aussagen ist mit der Behauptung gleichwertig, dass T ein „integrierender Nenner“ des Differentials dQ ist. Vgl. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmeth., 2. Aufl., p. 74, wo die fragliche Eigenschaft für den reziproken Wert der Carnot'schen Funktion μ ausgesprochen wird, der mit T identisch ist.

peratur durch eben diese Grössen ausdrücken lassen. Gl. (38) entspricht dieser Wahl der unabhängigen Koordinaten und zeigt, dass

$$(39) \quad \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial x_1} = -X_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial U}{\partial x_n} = -X_n,$$

wo U als Funktion der Grössen S, x_1, \dots, x_n gedacht ist. Mithin sind alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems durch die Differentialquotienten einer einzelnen Funktion U ausgedrückt. *Diese Funktion U kann als das thermodynamische Potential des Systems angesehen werden, sofern als unabhängige Variable die allgemeinen Koordinaten x_1, \dots, x_n und die Entropie S benutzt werden.*

Es ist unter Umständen praktischer, statt der eben benutzten andere unabhängige Variable zu Grunde zu legen; dann übernehmen andere Funktionen diejenige Rolle, die soeben U spielte. Wir bezeichnen diese Funktionen allgemein mit \mathfrak{F} und unterscheiden sie durch Indices, welche auf die Wahl der unabhängigen Koordinaten hinweisen, sodass die Energiefunktion U hiernach mit $\mathfrak{F}_{S,x}$ zu bezeichnen wäre.

1) Die unabhängigen Variablen seien T und x_1, \dots, x_n . Wir setzen

$$(40) \quad \mathfrak{F}_{Tx} = U - TS;$$

dann wird mit Rücksicht auf (38)

$$(41) \quad \begin{aligned} d\mathfrak{F}_{Tx} &= dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - X_1 dx_1 - \dots - X_n dx_n. \end{aligned}$$

Ist also \mathfrak{F}_{Tx} durch die Grössen T, x_1, \dots, x_n ausgedrückt, so folgt:

$$(42) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial x_1} = -X_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial x_n} = -X_n.$$

2) Die unabhängigen Variablen seien die Kraftkomponenten X_1, \dots, X_n und die Temperatur. Wir definieren eine neue Funktion \mathfrak{F}_{TX} , indem wir setzen:

$$(43) \quad \mathfrak{F}_{TX} = \mathfrak{F}_{Tx} + X_1 x_1 + \dots + X_n x_n;$$

nun wird

$$(44) \quad \begin{aligned} d\mathfrak{F}_{TX} &= d\mathfrak{F}_{Tx} + X_1 dx_1 + x_1 dX_1 + \dots + X_n dx_n + x_n dX_n \\ &= -SdT + x_1 dX_1 + \dots + x_n dX_n. \end{aligned}$$

Ist also \mathfrak{F}_{TX} durch T, X_1, \dots, X_n allein ausgedrückt, so ergibt sich

$$(45) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{TX}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{TX}}{\partial X_1} = +x_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{TX}}{\partial X_n} = +x_n.$$

3) Schliesslich kann man auch X_1, \dots, X_n und S als unabhängige Variable einführen. Dann ist die geeignete Funktion \mathfrak{F} die folgende:

$$(46) \quad \mathfrak{F}_{SX} = U + X_1 x_1 + \dots + X_n x_n.$$

Die partiellen Differentialquotienten der durch die Variablen S, X_1, \dots, X_n ausgedrückten Funktion \mathfrak{F}_{SX} lauten:

$$(47) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{SX}}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{SX}}{\partial X_1} = x_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{SX}}{\partial X_n} = x_n.$$

Die Grössen U und \mathfrak{F} sind genau genommen sämtlich thermodynamische Potentiale des Systems. Da indessen \mathfrak{F}_{Tx} und \mathfrak{F}_{TX} am meisten vorkommen, werden diese insbesondere unter der Bezeichnung „thermodynamische Potentiale“ verstanden. \mathfrak{F}_{Tx} wird von Helmholtz⁴⁴⁾ als *freie Energie* bezeichnet; sie ist gleichbedeutend mit dem *inneren thermodynamischen Potential* von Duhem⁴⁵⁾ und der *mittleren Lagrange'schen Funktion* von J. J. Thomson⁴⁶⁾. \mathfrak{F}_{TX} ist das *totale thermodynamische Potential* von Duhem.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Fall eines einfachen Systems (z. B. einer Flüssigkeit). Hier tritt neben S oder T als einzige zur Festlegung des Zustandes noch erforderliche Koordinate das Volumen der Flüssigkeit V auf; da die Arbeit einer Volumvermehrung dV gleich $p dV$ ist, so wird die zugehörige Kraftkomponente gleich dem Flüssigkeitsdrucke p . Die thermodynamischen Potentiale lauten jetzt

$$\mathfrak{F}_{SV} = U, \quad \mathfrak{F}_{TV} = U - TS, \quad \mathfrak{F}_{Tp} = U - TS + pV, \quad \mathfrak{F}_{Sp} = U + pV.$$

Zur Abkürzung der etwas schwerfälligen Bezeichnung soll für diese vier Funktionen der Reihe nach geschrieben werden:

$$(48-51) \quad U, \quad \mathfrak{F}_V, \quad \mathfrak{F}_P, \quad \mathfrak{F}_S.$$

Sie liefern die Beziehungen:

$$(52-55) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial S} = +T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p \dots \text{(Variable } S \text{ und } V), \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial V} = -p \dots \text{(„ } T \text{ „ } V), \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_P}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_P}{\partial p} = +V \dots \text{(„ } T \text{ „ } p), \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_S}{\partial S} = +T, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_S}{\partial p} = +V \dots \text{(„ } S \text{ „ } p). \end{array} \right.$$

44) H. von Helmholtz, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, Berl. Ber. 1882¹, p. 30; Wiss. Abhandlungen, Leipzig 1883, 2, p. 958.

45) P. Duhem, Traité élém. de méc. chim., Paris 1897, 1, p. 88.

46) J. J. Thomson, Applications of Dynamics, London 1888, cap. 10. Wegen des Bildungsgesetzes dieser Funktionen vgl. Encykl. 4, Artikel *Stückel*: Analytische Mechanik.

Dabei kann \mathfrak{F}_V und \mathfrak{F}_P als *thermodynamisches Potential bei gegebenem Volumen* bez. *bei gegebenem Druck* bezeichnet werden, indem man in beiden Fällen im Gedächtnis behält, dass in der Form von \mathfrak{F} auch die Abhängigkeit von der Temperatur mit gegeben ist. *Duhem* sagt statt dessen thermodynamische Potentiale bei *konstantem Volumen* (*konstantem Druck*), weil alle Zustandsänderungen, die bei konstantem Volumen (*Druck*) vor sich gehen, besonders einfach durch \mathfrak{F}_V (\mathfrak{F}_P) beschrieben werden können.

Die grundlegende gemeinsame Eigenschaft aller dieser Größen, dass nämlich die sämtlichen *physikalischen und mechanischen Koeffizienten des Körpers* (Ausdehnungskoeffizienten, Elastizitätskoeffizienten etc.) *bekannt sind, wenn eine dieser Größen als Funktion der zur Festlegung des Zustandes gewählten unabhängigen Variablen gegeben ist*, wurde zuerst von *F. Massieu*⁴⁷⁾ in den Jahren 1869—1876 ausgesprochen; dieser nannte solche Funktionen *charakteristische Funktionen*. Seine Funktionen H und H' sind in unserer Bezeichnungsweise gegeben durch $H = -\mathfrak{F}_V$, $H' = -\mathfrak{F}_P$. *J. W. Gibbs*⁴⁸⁾ benutzt den Buchstaben ψ für \mathfrak{F}_V , ξ für \mathfrak{F}_P , χ für \mathfrak{F}_S ; das Wort *Potential* gebraucht *Gibbs* bei chemischen Systemen in einem etwas anderen Sinne (vgl. Nr. 26). *M. Planck*⁴⁹⁾ u. a. führen eine Funktion $-\mathfrak{F}_P/T$ ein, der aber nicht die Eigenschaft eines thermodynamischen Potentials im obigen Sinne zukommt.

17. Stabilitätsbedingungen. Die Gleichungen der vorigen Nummer können als die Bedingungen des Gleichgewichts eines thermodynamischen Systems angesehen werden; dabei kann das durch diese Bedingungen definierte Gleichgewicht, ähnlich wie in der Mechanik, *stabil, labil, (instabil)* oder *indifferent (neutral)* sein.

Ein Zustand A soll *stabil* genannt werden, wenn das System nicht imstande ist, von selbst aus diesem Zustande in irgend einen möglichen benachbarten Zustand B überzugehen, während es wohl von B nach A übergehen kann. Wenn der Übergang von A nach B möglich, der von B nach A unmöglich, so ist der Zustand A notwendig *labil*. Die Stabilität ist also dann gesichert, wenn der Übergang von A zu jedem benachbarten Zustande B die aus der *Clausius'schen Un-*

47) *F. Massieu*, Paris, C. R. 69 (1869), p. 858, 1057; Paris, Mém. sav. étr. 22 (1876); J. phys. 6 (1877), p. 216.

48) *J. W. Gibbs*, Equil. of heterog. subst., Connect. Ac. Trans. 3 (1876, 1878) p. 108—248 und p. 343—524.

49) Ann. Phys. Chem. 19 (1883), p. 359. *Gibbs* führt (s. vorige Anm.) den Gebrauch von $-\mathfrak{F}_P/T$ und $-\mathfrak{F}_V/T$ auf *Massieu* (Paris C. R. 69 (1869), p. 858, 1057) zurück.

gleichung in Nr. 14 gezogenen Folgerungen verletzen würde. Die Bedingung der Neutralität eines Gleichgewichts ergibt sich aus der der Stabilität durch Verwandlung des Zeichens der Ungleichheit in das einer Gleichheit. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, wird dies bei den folgenden Kriterien nicht jedesmal hervorgehoben werden.

a) *Nach aussen abgeschlossenes System.* Die Bedingung dafür, dass ein solches System im Zustande A stabil sei, ergibt sich durch Umkehrung des Sinnes von Ungleichung (21) und lautet:

$$(56) \quad S_B \leq S_A.$$

Dies ist die erste Hälfte derjenigen Gleichgewichtsbedingungen, welche *Gibbs* seinen Untersuchungen⁵⁰⁾ zu Grunde legt und in der folgenden Form ausspricht: Damit bei einem nach aussen hin abgeschlossenen System ein Gleichgewichtszustand stabil sei, ist es notwendig und hinreichend, dass

I. bei allen Zustandsänderungen, bei denen die Energie des Systems ungeändert bleibt, die Entropie nicht zunehme; oder dass

II. bei allen Zustandsänderungen, bei denen die Entropie ungeändert bleibt, die Energie nicht abnehme.

In Zeichen heisst dies, dass

$$\text{entweder } (\delta S)_U \leq 0 \quad \text{oder} \quad (\delta U)_S \geq 0.$$

Die zweite Hälfte des Kriteriums ist dabei eine unmittelbare Folge der ersten.

b) *Das System befindet sich in einer Umgebung von der konstanten Temperatur T und leistet keine Arbeit nach aussen.* Durch Umkehrung des Sinnes von Ungleichung (25) findet man als Stabilitätsbedingung:

$$(57) \quad U_B - TS_B \geq U_A - TS_A.$$

Dieses Kriterium findet eine häufige Anwendung in den Untersuchungen von *Van der Waals* (vgl. den folgenden Art.).

Es ist zu beachten, dass, während die Temperatur des Systems selbst im Gleichgewichtszustande A mit der der Umgebung T übereinstimmen muss, dies für den Nachbarzustand B nicht der Fall zu sein braucht, da ebensowohl Übergänge zu Zuständen B in Betracht gezogen werden müssen, bei denen ein Temperaturunterschied zwischen der Umgebung und dem System oder Teilen des Systems auftritt, wie isothermische Übergänge. Die rechte Seite von (57) bedeutet daher die freie Energie des Systems im Zustande A ; aber die linke Seite stimmt im allgemeinen nicht mit der freien Energie im Zustande B überein, weil die Temperatur in B nicht gleich T zu sein braucht.

50) *J. W. Gibbs*, *Connect. Ac. Trans.* 3 (1896), p. 109.

c) Das System befindet sich in einer Umgebung von der konstanten Temperatur T und dem konstanten Drucke p . In diesem Falle liefert die Umkehrung der Ungleichung (26) die Stabilitätsbedingung:

$$(58) \quad U_B - TS_B + pV_B \geq U_A - TS_A + pV_A;$$

T und p sind zugleich Temperatur und Druck im Zustande A , aber nicht notwendigerweise im Zustande B . Die rechte Seite von (58) ist daher das thermodynamische Potential des Systems bei gegebenem Druck im Zustande A , aber die linke Seite ist nicht ein thermodynamisches Potential für den Zustand B , wenn dieser Zustand hinsichtlich Temperatur oder Druck von der Umgebung verschieden ist.

d) *Einfaches homogenes System.* Soll ein solches homogen bleiben und sich nicht in mehrere, ihren mechanischen oder thermischen Eigenschaften nach verschiedene Teile zerspalten, so muss jeder Teil des Stoffes im stabilen Gleichgewicht sein, wenn Temperatur und Druck der umgebenden Teile festgehalten werden. Daher findet die Bedingung des vorigen Falles z. B. Anwendung auf die Masseneinheit des Stoffes und liefert mit Rücksicht auf die p. 73 eingeführte Bezeichnungsweise:

$$(59) \quad u_B - Ts_B + pv_A \geq u_A - Ts_A + pv_A$$

oder wenn $u_B - u_A = \delta u$, $s_B - s_A = \delta s$, $v_B - v_A = \delta v$ gesetzt wird:

$$(60) \quad \delta u - T\delta s + p\delta v \geq 0.$$

Diese Form der Stabilitätsbedingung ist ebenfalls von Gibbs⁵¹⁾ benutzt und geometrisch gedeutet worden (vgl. den folgenden Art.).

Entwickelt man δu nach Potenzen von δs und δv , so muss die Summe der linearen Glieder in (60) verschwinden, die der quadratischen Glieder positiv definit sein. Erstere Forderung führt auf die mit (52) übereinstimmenden Gleichungen:

$$(61) \quad \frac{\partial u}{\partial s} = T, \quad \frac{\partial u}{\partial v} = -p;$$

letztere liefert die folgenden Stabilitätsbedingungen:

$$(62) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} > 0,$$

$$(63) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 > 0.$$

Bedingung (63) wurde in einer Prüfung zu Cambridge vorgelegt⁵²⁾ in der Form:

$$\frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial p}{\partial s} - \frac{\partial T}{\partial s} \frac{\partial p}{\partial v} > 0.$$

51) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 2 (1873), p. 388—392.

52) Mathematical Tripos 1880. H. H. Turner, Examples in Heat and Electricity, London 1885, p. 26, exemple 71.

Wird die linke Seite im besonderen Null, so befindet sich der Zustand an der Grenze zwischen Stabilität und Labilität.

Die Bedingungen (62) und (63) sind ferner äquivalent mit den folgenden Bedingungen:

$$(64) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_s < 0, \quad \left(\frac{ds}{dT}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{ds}{dT}\right)_v < 0.$$

Die ersten beiden drücken die Thatsache aus, dass die Elastizitätsmoduln bei konstanter Temperatur und Entropie positiv sind (vgl. Bezeichnungen p. 75); die letzten beiden fordern, dass die spezifischen Wärmen für konstanten Druck und konstantes Volumen positiv seien. Die letztere Forderung bildet eine Spezialisierung des sogenannten *Helmholtz'schen* Postulates⁵³⁾, welches für ein System von allgemeinem Charakter wie folgt ausgesprochen werden kann:

Wenn ein System auf Normalkoordinaten bezogen ist, werden seine spezifischen Wärmen positiv.

Eingehender behandelt *Duhem*⁵⁴⁾ die thermodynamische Stabilität eines allgemeinen Systems, indem er sich auf das *Dirichlet'sche*⁵⁵⁾ Stabilitätskriterium der Dynamik stützt. Ebenso wie in dem zuletzt betrachteten Falle hängt die Stabilität von den unendlich kleinen Änderungen zweiter Ordnung der thermodynamischen Potentiale ab, falls die Variablen, die den Zustand des Systems definieren, sich um unendlich kleine Grössen erster Ordnung ändern. Die analytische Formulierung der Stabilitätsbedingungen betrifft daher die zweiten partiellen Differentialquotienten der Potentiale. Steht das System unter dem Einfluss äusserer Kräfte, die ein Potential Ω haben, so findet *Duhem*, dass das System stabil ist gegenüber allen adiabatischen Änderungen, wenn $U + \Omega$ ein Minimum ist, und dass es stabil ist gegenüber allen isothermischen Änderungen, wenn $U - TS + \Omega$ ein Minimum ist. Dabei wird ein System, welches bei isothermischen Änderungen stabil ist, auch stabil bei adiabatischen Änderungen, falls es dem *Helmholtz'schen* Postulate genügt.

18. Wechsel der unabhängigen Variablen. Da von den drei Variablen p , v und T irgend zwei genügen, um den Zustand einer homogenen (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit festzulegen, so muss es für jede solche Substanz eine Gleichung von der Form

$$(65) \quad f(p, v, T) = 0$$

53) *H. von Helmholtz*, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, Berl. Ber. 1882, p. 30; Wiss. Abhandlgn. 2, p. 958.

54) *P. Duhem*, J. de Math. (4) 2 (1894), p. 262—285.

55) *Lejeune Dirichlet*, J. f. Math. 32 (1846), p. 85.

geben, welche jene drei Variablen mit einander verknüpft und die aus Versuchen zu bestimmen ist. Es gilt daher

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0,$$

hieraus folgt z. B. bei festgehaltenem T

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = - \frac{\partial f}{\partial v} / \frac{\partial f}{\partial p}$$

und zwei entsprechende Gleichungen. Man schliesst aus ihnen, dass

$$(66) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dp}\right)_T = 1$$

und dass⁵⁶⁾

$$(67) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1.$$

Die der Masseneinheit zugeführte Wärme dq kann in einer der folgenden Formen geschrieben werden:

$$(68) \quad dq = \gamma_v dT + l_v dv,$$

$$(69) \quad dq = \gamma_p dT + l_p dp,$$

$$(70) \quad dq = M dv + N dp,$$

wo γ_v und γ_p die Wärmekapazitäten der Masseneinheit (spezifische Wärmen) bei konstantem Volumen oder konstantem Druck, l_v und l_p die latenten Wärmen der Masseneinheit bei konstanter Temperatur für eine Änderung des Volumens oder des Druckes bedeuten (vgl. hierzu den vorausgeschickten Abschnitt „Bezeichnungen“) und die Zeichen M und N gewisse Funktionen der in Gleichung (70) zu unabhängigen Variablen gewählten Grössen v und p bedeuten. Wenn man die unabhängigen Veränderlichen in einer dieser Formeln ändert, muss sich eine der anderen Formeln ergeben. So erhält man

$$\gamma_v dT + l_v dv = \gamma_v dT + l_v \left\{ \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{dv}{dp}\right)_T dp \right\};$$

vergleicht man dieses mit (69), so ergibt sich

$$(71) \quad l_p = l_v \left(\frac{dv}{dp}\right)_T, \quad \gamma_p = \gamma_v + l_v \left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Ähnlich erhält man:

$$(72) \quad l_v = l_p \left(\frac{dp}{dv}\right)_T, \quad \gamma_v = \gamma_p + l_p \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Durch Elimination von dT aus (68) und (69) folgt ferner

$$(73) \quad dq = \frac{\gamma_p l_v dv - \gamma_v l_p dp}{\gamma_p - \gamma_v}$$

56) Clausius, Abhandl. 2, p. 15, Gleichung (27).

und durch Vergleichung mit (70)

$$(74) \quad M = \frac{\gamma_p l_v}{\gamma_p - \gamma_v}, \quad N = \frac{\gamma_v l_p}{\gamma_v - \gamma_p}.$$

Für eine adiabatische Zustandsänderung ($dq = 0$) können die Quotienten der Differentiale von p , v und T hiernach bestimmt werden. Führt man die Elastizitätsmoduln e_s und e_T bei konstanter Entropie und konstanter Temperatur ein, nämlich (vgl. den Abschnitt „Bezeichn.“)

$$e_s = -v \left(\frac{dp}{dv} \right)_s, \quad e_T = -v \left(\frac{dp}{dv} \right)_T,$$

so ergibt sich aus (70), (74) und (72)

$$e_s = v \frac{M}{N} = -v \frac{\gamma_p l_v}{\gamma_v l_p} = -v \frac{\gamma_p}{\gamma_v} \left(\frac{dp}{dv} \right)_T = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} e_T$$

oder

$$(75) \quad \frac{e_s}{e_T} = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = \alpha.$$

In Worten heisst dieses: *Die Elastizitätsmoduln für adiabatische und isotherme Zustandsänderungen verhalten sich ebenso wie die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.*

Für adiabatische Änderungen erhält man ferner aus ((68), (71)) bez. ((69), (72)) die folgenden Formeln:

$$(76) \quad \left(\frac{dv}{dT} \right)_s = -\frac{\gamma_v}{l_v} = -\frac{\gamma_v}{\gamma_p - \gamma_v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p,$$

$$(77) \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_s = -\frac{\gamma_p}{l_p} = -\frac{\gamma_p}{\gamma_v - \gamma_p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_v.$$

Wenn neben Temperatur, Volumen und Druck auch Entropie und Energie s und u der Masseneinheit in Betracht gezogen werden, hat man im ganzen *fünf* Variable. Irgend zwei von ihnen können als unabhängige Variable oder als „Koordinaten des Zustandes“ betrachtet werden; die übrigen sind dann für die gleiche Substanz abhängige Variable und Funktionen jener Koordinaten. Ferner wird der partielle Differentialquotient einer Variablen nach einer anderen verschieden ausfallen, je nachdem man von den übrigen Variablen die eine oder die andere oder die dritte beim Differenzieren festgehalten hat. Bei 5 Variablen ergeben sich auf solche Weise $5 \cdot 4 \cdot 3 = 60$ verschiedene partielle Differentialquotienten; jeder derselben ist, je nach der Wahl der unabhängigen Koordinaten, in $\frac{5 \cdot 4}{1 \cdot 2} = 10$ verschiedenen Formen auszudrücken; im Ganzen sind $60 \cdot 10 = 600$ Formeln erforderlich, um alle diese partiellen Differentialquotienten durch jedes Koordinatenpaar auszudrücken.

In manchen Lehrbüchern werden solche Formeln in tabellarischer Anordnung gegeben. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, kann man die Resultate unter die folgenden fünf Rubriken bringen:

Es seien x, y die unabhängigen, α, β, γ die abhängigen Variablen. Dann hat man⁵⁷⁾

$$(78) \quad \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{d\alpha}{d\alpha}\right)_y} = \frac{\partial\alpha}{\partial x},$$

$$(79) \quad \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_\beta = \frac{1}{\left(\frac{d\alpha}{d\alpha}\right)_\beta} = \frac{\partial(\alpha, \beta)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial\alpha}{\partial x} \frac{\partial\beta}{\partial y} - \frac{\partial\alpha}{\partial y} \frac{\partial\beta}{\partial x},$$

$$(80) \quad \left(\frac{d\alpha}{dy}\right)_\alpha = \frac{1}{\left(\frac{d\alpha}{d\alpha}\right)_\alpha} = -\frac{\frac{\partial\alpha}{\partial y}}{\frac{\partial\alpha}{\partial x}};$$

$$(81) \quad \left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{d\beta}{d\alpha}\right)_x} = \frac{\frac{\partial\alpha}{\partial y}}{\frac{\partial\beta}{\partial y}},$$

$$(82) \quad \left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)_\gamma = \frac{1}{\left(\frac{d\beta}{d\alpha}\right)_\gamma} = \frac{\frac{\partial(\alpha, \gamma)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(\beta, \gamma)}{\partial(x, y)}} = \frac{\frac{\partial\alpha}{\partial x} \frac{\partial\gamma}{\partial y} - \frac{\partial\alpha}{\partial y} \frac{\partial\gamma}{\partial x}}{\frac{\partial\beta}{\partial x} \frac{\partial\gamma}{\partial y} - \frac{\partial\beta}{\partial y} \frac{\partial\gamma}{\partial x}}.$$

Indem man für $x, y, \alpha, \beta, \gamma$ die Werte v, p, T, s, u in irgend einer passenden Reihenfolge einsetzt, kann jeder partielle Differentialquotient durch jedes Paar von Zustandskoordinaten ausgedrückt und kann jede thermodynamische Formel, welche die in Rede stehenden Differentialquotienten enthält, gewonnen werden.

Ähnlich liegen die Dinge bei einem System von beliebig vielen Freiheitsgraden; die partiellen Differentialquotienten lassen sich dann in der Form von Funktionaldeterminanten darstellen⁵⁸⁾.

19. Folgerungen aus den Integrabilitätsbedingungen. Die Bedingung dafür, dass $Xdx + Ydy$ ein vollständiges Differential ist,

57) Die Gleichungen (78) bis (82) können leicht nach bekannten analytischen Methoden gefunden werden; ausserdem ergeben sich die ersten vier Gleichungen auch, wenn man in der (x, y) -Ebene ein krummliniges Viereck konstruiert, das von den Kurven $\alpha = \text{const.}$, $\alpha + d\alpha = \text{const.}$, $\beta = \text{const.}$, $\beta + d\beta = \text{const.}$ begrenzt wird, und die verschiedenen Ausdrücke für dessen Inhalt nach Forthebung des gemeinsamen Faktors $d\alpha d\beta$ einander gleichsetzt. Die fünfte Gleichung folgt dann durch Division zweier vorhergehender durch einander. Dies geometrische Verfahren wurde durch die Arbeiten von Rankine ausgebildet.

58) Vgl. z. B. *B. Weinstein*, Thermodynamik, p. 107.

lautet bekanntlich $\partial X/\partial y = \partial Y/\partial x$. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$du = dq - p dv$$

ein vollständiges Differential. Benutzt man hier die in der vorigen Nummer angegebenen drei Formen von dq (Gleichung (68) bis (70)), so ergeben sich die folgenden Identitäten:

$$(83) \quad \frac{\partial(l_v - p)}{\partial T} = \frac{\partial \gamma_v}{\partial v},$$

$$(84) \quad \frac{\partial(l_p + v)}{\partial T} = \frac{\partial \gamma_p}{\partial p},$$

$$(85) \quad \frac{\partial N}{\partial v} = \frac{\partial M}{\partial p} - 1.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist andererseits

$$ds = \frac{dq}{T}$$

ein vollständiges Differential. Daher gelten auch die folgenden Beziehungen:

$$(86) \quad \frac{\partial l_v}{\partial T} - \frac{l_v}{T} = \frac{\partial \gamma_v}{\partial v},$$

$$(87) \quad \frac{\partial l_p}{\partial T} - \frac{l_p}{T} = \frac{\partial \gamma_p}{\partial p},$$

$$(88) \quad \frac{\partial N}{\partial v} - \frac{N}{T} \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{\partial M}{\partial p} - \frac{M}{T} \frac{\partial T}{\partial p}.$$

Durch Zusammenfassung des ersten und zweiten Gleichungstripels erhält man:

$$(89) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{l_v}{T}, \quad (90) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{l_p}{T}, \quad (91) \quad N \frac{\partial T}{\partial v} - M \frac{\partial T}{\partial p} = -T,$$

sowie die weiteren Beziehungen

$$(92) \quad \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad (93) \quad \left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p,$$

welche bei der Bestimmung von γ_p und γ_v von Nutzen sind.

Die Gleichungen (89) und (90) gehören zu einem Satz von vier Gleichungen, welche gewöhnlich als die „vier Maxwell'schen thermodynamischen Relationen“ bezeichnet werden⁶⁰). Wir leiten dieselben bequemer mit Hülfe der thermodynamischen Potentiale ab (vgl. Nr. 16, p. 106). Dieselben mögen, wenn sie sich auf die Masseneinheit der Flüssigkeit beziehen,

$$u, \mathfrak{F}_v, \mathfrak{F}_p, \mathfrak{F}_s$$

(vgl. den Abschnitt „Bezeichn.“ am Anfang des Art.) heissen.

⁶⁰) J. C. Maxwell, Theory of heat, 1. Aufl., London (1871), p. 167; 10. Aufl. (1891), p. 169.

Nun gelten die selbstverständlichen Beziehungen:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T}, \text{ etc.};$$

aus ihnen ergibt sich mit Rücksicht auf die Gleichungen (52) bis (55):

$$(94) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -T \left(\frac{\partial p}{\partial q}\right)_v,$$

$$(95) \quad \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_T = +T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

$$(96) \quad \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

$$(97) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = +T \left(\frac{\partial v}{\partial q}\right)_p.$$

Die somit gewonnenen *Maxwell*'schen Relationen sind experimentell geprüft und bestätigt. Gleichung (95) wurde zuerst von *Clapeyron* gefunden (vgl. Nr. 10); sie ist mit Gleichung (10) und (89) identisch.

Die *Maxwell*'schen Relationen führen zu den folgenden qualitativen Folgerungen, sowie zu entsprechenden quantitativen Ergebnissen:

Wenn ein Stoff adiabatisch gedehnt wird, nimmt seine Temperatur mit zunehmendem Volumen zu oder ab, je nachdem eine Wärmezufuhr bei konstantem Volumen den Druck verkleinert oder vergrößert.

Wenn ein Stoff isothermisch gedehnt wird, nimmt er mit zunehmendem Volumen Wärme auf oder gibt Wärme ab, je nachdem der Druck bei konstantem Volumen mit steigender Temperatur zu oder abnimmt.

Wenn ein Stoff isothermisch gedrückt wird, nimmt er mit wachsendem Druck Wärme auf oder gibt sie ab, je nachdem das Volumen bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt.

Wenn ein Stoff adiabatisch gedrückt wird, nimmt seine Temperatur mit wachsendem Druck zu oder ab, je nachdem eine Wärmezufuhr bei konstantem Druck das Volumen vergrößert oder verkleinert.

Ein Beispiel liefert das Verhalten des Wassers unterhalb der Temperatur der grössten Dichte; wir verweisen dieserhalb auf den folgenden Artikel.

20. Die thermodynamischen Koeffizienten, ausgedrückt durch die thermodynamischen Potentiale. Die Gesamtheit der thermodynamischen Koeffizienten, die in den vorhergehenden Nummern vorkamen, lassen sich durch die thermodynamischen Potentiale \mathfrak{F}_v und \mathfrak{F}_p der Masseneinheit in einfacher Weise ausdrücken. Indem wir die zusammengehörigen Ausdrücke einander gegenüberstellen, sehen wir, dass zwischen ihnen eine Art Dualitätsprinzip besteht.

\mathfrak{F}_v -Formeln.

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen: (98)

$$\gamma_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T^2}.$$

Spezifische Wärme bei konstantem Druck:

$$\begin{aligned} \gamma_p &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \\ &= T \left\{ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \frac{\partial s}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\} \\ &= -T \left\{ \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T \partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\}. \end{aligned}$$

Nun ist aber $p = -\frac{\partial \mathfrak{F}_v}{\partial v}$; also giebt $p = \text{const.}$:

$$0 = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p;$$

indem man diesen Wert von $\partial v / \partial T$ oben einsetzt, folgt (99)

$$\gamma_p = -T \frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T}\right)^2}{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2}},$$

mithin (100)

$$\begin{aligned} \gamma_p - \gamma_v &= T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T}\right)^2 / \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} \\ &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2 / \frac{\partial p}{\partial v}. \end{aligned}$$

Der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Bei konstantem p ist

$$d \frac{\partial \mathfrak{F}_v}{\partial v} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} dT = 0;$$

mithin wird (101)

$$\alpha = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} / v \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2}.$$

Andererseits ist (102)

$$\alpha' = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} / \frac{\partial \mathfrak{F}_v}{\partial v}.$$

 \mathfrak{F}_p -Formeln.

Spezifische Wärme bei konstantem Druck: (98')

$$\gamma_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T^2}.$$

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$\begin{aligned} \gamma_v &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \\ &= T \left\{ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p + \frac{\partial s}{\partial p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right\} \\ &= -T \left\{ \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T \partial p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right\}. \end{aligned}$$

Nun ist aber $v = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}$; also giebt $v = \text{const.}$:

$$0 = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v;$$

indem man diesen Wert von $\partial p / \partial T$ oben einsetzt, folgt (99')

$$\gamma_v = -T \frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T}\right)^2}{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2}},$$

mithin (100')

$$\begin{aligned} \gamma_v - \gamma_p &= T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T}\right)^2 / \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} \\ &= +T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2 / \frac{\partial v}{\partial p}. \end{aligned}$$

Der Temperaturkoeffizient des Druckes bei konstantem Volumen

$$\alpha' = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Bei konstantem v ist

$$d \frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} dp + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} dT = 0;$$

mithin wird (101')

$$\alpha' = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} / p \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2}.$$

Andererseits ist (102')

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} / \frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}.$$

Entsprechendes liesse sich für andere thermodynamische Koeffizienten durchführen; doch möge die vorstehende Liste genügen.

21. Thermo-Elastizität. Als Beispiel eines Systems, dessen Zustand im Gegensatz zu dem der Flüssigkeiten von mehr als einer mechanischen Koordinate abhängt, möge die *Thermodynamik des elastischen festen Körpers*⁶¹⁾ in allgemeinen Umrissen skizziert werden; nähere Ausführungen hierzu bringt der folgende Artikel.

In der Elastizitätstheorie wird die Formänderung eines Körpers durch sechs Komponenten beschrieben, welche $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ heissen mögen und welche mit den Verrückungen ξ, η, ζ des Punktes x, y, z durch Gleichungen von der Form

$$\varepsilon_x = \frac{\partial \xi}{\partial x}, \dots, \gamma_x = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \xi}{\partial y} \right), \dots$$

zusammenhängen. Andererseits wird der Spannungszustand durch die Angabe der sechs Komponenten $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$ beschrieben, welche so gewählt sind, dass bei einer hinzukommenden Formänderung ($d\varepsilon, d\gamma$) die am Körper geleistete Arbeit, pro Volumeinheit des nicht deformierten Körpers berechnet, beträgt:

$$\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots$$

Bedeutet ρ die Dichte im ursprünglichen, nicht-deformierten Zustande, so folgt aus den thermodynamischen Grundgesetzen als zugehörige Änderung du der inneren Energie pro Masseneinheit:

$$(103) \quad du = T ds + \frac{1}{\rho} (\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots).$$

Führt man daneben das thermodynamische Potential \mathfrak{F}_ε bei gegebener Formänderung ein, nämlich

$$\mathfrak{F}_\varepsilon = u - Ts,$$

so wird

$$(104) \quad d\mathfrak{F}_\varepsilon = -s dT + \frac{1}{\rho} (\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots).$$

Hiernach bedeuten die Produkte ρu und $\rho \mathfrak{F}_\varepsilon$ die in üblicher Weise definierten, auf die ursprüngliche Volumeinheit bezogenen elastischen Potentiale, ausgedrückt als Funktionen der Formänderungen einerseits, der Entropie oder der Temperatur andererseits.

Die Integrabilitätsbedingungen liefern Beziehungen⁶²⁾ von der Form:

$$(105) \quad \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial s} \right)_{\varepsilon, \gamma} = \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_x} \right)_{s, \varepsilon', \gamma}, \quad \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial T} \right)_{\varepsilon, \gamma} = - \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon_x} \right)_{T, \varepsilon', \gamma} \text{ etc.},$$

61) Lord Kelvin, Quart. Math. Journ. 1 (1857), p. 57.

62) Erläuterungen hierzu giebt P. G. Tait, Sketch of thermodynamics. Edinburgh 1868, p. 114.

wo die den Differentialquotienten beigefügten Indices wieder die beim Differenzieren festgehaltenen Variablen angeben und ϵ' im vorliegenden Falle die beiden Grössen ϵ_y und ϵ_z vertritt. Die Grösse ρ wird bei der Differentiation als konstant angesehen, da sie die ursprüngliche Dichte bedeutet.

Wenn die Spannungskomponenten $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$ bei den zu betrachtenden Zustandsänderungen gegeben sind, werden die alsdann zu benutzenden Potentiale erhalten, indem man von u und \mathfrak{F}_s den Ausdruck

$$\frac{1}{\rho} (\sigma_x \epsilon_x + \sigma_y \epsilon_y + \sigma_z \epsilon_z + \tau_x \gamma_x + \tau_y \gamma_y + \tau_z \gamma_z)$$

subtrahiert; die so erhaltenen Potentiale, welche den Bildungen \mathfrak{F}_{sx} bez. \mathfrak{F}_{Tx} in der allgemeinen Theorie der Nr. 16 entsprechen, sind als Funktionen der Spannungen einerseits, der Entropie oder Temperatur andererseits aufzufassen. Dieselben mögen der Kürze halber \mathfrak{F}_s und \mathfrak{F}_T heissen. \mathfrak{F}_s ist wieder bei adiabatischem Spannungsverlauf (z. B. schnelle Schwingungen), \mathfrak{F}_T bei isothermischem (z. B. stationäre Beanspruchung) zu benutzen. Handelt es sich im besonderen um eine stationäre einfache Zugbeanspruchung parallel zur x -Axe bei konstanter Temperatur, so gilt

$$\epsilon_x = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}_T}{\partial \sigma_x} \right)_T$$

und es bedeutet σ_x/ϵ_x den gewöhnlichen Elasticitätsmodul.

Weiter führt der Umstand, dass $d\mathfrak{F}_s$ und $d\mathfrak{F}_T$ vollständige Differentiale sind, zu den Folgerungen:

$$(106) \quad \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \epsilon_x}{\partial s} \right)_{\sigma_x} = - \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_x} \right)_s, \quad \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \epsilon_x}{\partial T} \right)_{\sigma_x} = + \left(\frac{\partial v}{\partial \sigma_x} \right)_T.$$

Diese Gleichungen können ebenso wie die *Maxwell'schen* Relationen in Nr. 19 gedeutet und an Hand des Experimentes⁶³⁾ geprüft werden. Z. B. besagt die vorletzte Gleichung, dass eine plötzliche (d. h. adiabatische) Zunahme der Spannung die Temperatur eines Drahtes erhöhen oder erniedrigen wird, je nachdem eine Wärmezufuhr bei konstanter Spannung Verkürzung oder Verlängerung des Drahtes bewirkt. Ersteres ist der Fall bei Kautschuk. Wir verweisen wegen näherer Ausführungen auf den folgenden Art.

63) *J. P. Joule*, Lond. Trans. 149 (1859), p. 91; Scientific papers 1, p. 143; *Edlund*, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 1; 126 (1865), p. 539.

III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.

22. Vollkommene Gase. Die Mehrzahl der Gase genügt, wie man gefunden hat, mit grösserer oder geringerer Näherung den folgenden Gesetzen, vorausgesetzt, dass ihr Zustand hinsichtlich Druck und Temperatur genügend weit von demjenigen Zustande entfernt ist, in dem sie tropfbar-flüssig werden.

1) *Das Boyle'sche Gesetz*⁶⁴) (auch *Mariotte'sches Gesetz* genannt). Wenn die Temperatur konstant ist, ändert sich das Volumen umgekehrt wie der Druck. Es ist also $pv = \text{const.}$, wenn $T = \text{const.}$, oder allgemeiner ausgedrückt:

$$pv = f(T) = \text{Funktion von } T \text{ allein.}$$

2) *Das Gay-Lussac-Joule'sche Gesetz*⁶⁵). Bei der isothermischen Kompression eines Gases wird die ganze Kompressionsarbeit in Wärme umgesetzt; umgekehrt ist bei der isothermischen Expansion eines Gases die geleistete Arbeit der aufgenommenen Wärme äquivalent.

3) *Die Clausius'sche Annahme*⁶⁶). Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist von der Temperatur unabhängig.

Ein vollkommenes Gas ist eine ideale Substanz, welche auf zwei Weisen definiert werden kann. Nach der einen Definition ist ein vollkommenes Gas eine Substanz, welche den beiden ersten Gesetzen genau genügt; nach der anderen, von *Clausius* zu Grunde gelegten Definition ist es eine Substanz, die allen drei Gesetzen genau genügt.

Wir leiten zunächst aus der ersten Definition die hauptsächlichen Gasgesetze ab. Wenn ein Gas bei konstanter Temperatur langsam

64) *R. Boyle*, *New experiments touching the Spring of Air*. London 1660; *Mariotte*, *Second Essai de Physique* 1679, Ges. Werke. Haag 1740, p. 151.

65) Dasselbe wurde durch den folgenden Versuch festgestellt. Man nimmt zwei gleiche Kupfergefässe *A* und *B*, welche durch einen Hahn verbunden und in Wasser getaucht sind. Gefäss *A* enthält komprimiertes Gas, Gefäss *B* ist leer. Lässt man das Gas von *A* nach *B* übergehen, so darf das Wasser nicht erwärmt werden, wenn das Gesetz richtig ist. In dieser Weise wurde der Versuch von *Joule* bei seinen Untersuchungen zum ersten Hauptsatz angestellt. Vgl. *Phil. Mag.* (3) 26 (1845), p. 376; *Papers* 1, p. 172. Indessen ist zu bemerken, dass ein im wesentlichen gleiches Verfahren schon 1806 von *Gay-Lussac* mit Erfolg angewandt wurde. Vgl. *Mém. Soc. d'Arceuil* 1 (1807), p. 202. Gewöhnlich verbindet man den Namen *Gay-Lussac's* mit derjenigen Folgerung dieses Gesetzes, die wir unten als *Charles'sches Gesetz* aufführen werden. Weitere Versuche wurden von *Hirn* gemacht (*Th. mécanique de la chaleur* (3^e Ausg.) Paris (1875) 1, p. 298).

66) Dieselbe wird durch Versuche von *Regnault* gerechtfertigt.

expandiert, so gilt wegen $dT = 0$ (vgl. Gleichung (68)) $dq = l_v dv$. Andererseits ist nach dem *Joule'schen* Gesetze $dq = pdv$. Hieraus folgt

$$(107) \quad l_v = p.$$

Nach der *Clapeyron'schen* Gleichung (89) ist aber

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{l_v}{T} = \frac{p}{T}.$$

Durch Integration folgt, dass p proportional mit T wird. Mit Hinzunahme des *Boyle'schen* Gesetzes folgt hieraus, dass pv proportional mit T ist, oder dass

$$(108) \quad pv = BT.$$

Der Wert der Integrations-Konstanten B ist offenbar umgekehrt proportional der Dichte des Gases bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur.

In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass bei gegebener Temperatur der Gasdruck nur von der Anzahl n der Moleküle in der Volumeinheit abhängt (*Avogadro'sche Regel*). Bedeutet M das sog. Molekulargewicht, d. h. das Verhältnis der Masse eines Moleküls des betr. Gases zur Masse eines Wasserstoffatoms, so ist die Masse der Volumeinheit proportional zu Mn und daher das Volumen der Masseneinheit proportional zu $1/Mn$; also wird n für alle Gase proportional mit $1/Mv$. Daraus folgt, dass B umgekehrt proportional mit M ist. Setzt man also $B = R/M$, so wird R eine universelle Konstante, d. h. R hat für alle Gase den gleichen Wert⁶⁷⁾. Setzt man $v' = Mv$, so ist v' das sog. Molekularvolumen. Gl. (108) kann nun auch so geschrieben werden, dass sie nur die universelle Konstante R enthält, nämlich

$$(109) \quad pv' = RT.$$

Die absolute Temperatur eines Gases ist sowohl nach Gl. (108) wie nach (109) bei festgehaltenem Druck dem Volumen und bei unveränderlichem Volumen dem Druck proportional. Das erste dieser beiden Ergebnisse ist unter dem Namen *Charles'sches* oder *Gay-Lussac'sches* Gesetz bekannt⁶⁸⁾.

67) In den Bezeichnungen folgen wir dem Vorgange von *Zeuner* und unterscheiden demgemäss konsequent zwischen der für das einzelne Gas charakteristischen *Gaskonstanten* B und der *universellen Gaskonstanten* $R = BM$.

68) Aus diesem Gesetz folgt, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient eines vollkommenen Gases bei konstantem Druck

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{1}{T}$$

bei gleicher Temperatur für alle vollkommenen Gase der gleiche ist. *Gay-*

Mithin stellt ein vollkommenes Gas, von dem entweder der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird, ein *Thermometer* dar, indem sein Volumen oder sein Druck der absoluten Temperatur proportional ist. Ist das Gas gewöhnliche Luft, so erhält man das sogenannte *Luftthermometer* von konstantem Druck oder konstantem Volumen, welches leicht experimentell zu realisieren ist. Nach den vorausgehenden Erörterungen giebt ein Luftthermometer eine *angenäherte* absolute Temperaturskala. Um eine genaue Skala zu erhalten, müsste man die Abweichungen der Luft von dem *Boyle'schen* und *Joule'schen* Gesetz durch den Versuch bestimmen; hierüber wird in der folgenden Nummer berichtet werden.

Aus (71), (107) und (108) ergibt sich noch die zu (107) analoge Gleichung:

$$(107') \quad l_p = l_v \left(\frac{dv}{dp} \right)_T = p \cdot \left(-\frac{v}{p} \right) = -v.$$

Weiter ist

$$(110) \quad du = dq - pdv = \gamma_p dT + (l_p - p)dv = \gamma_v dT,$$

letzteres wegen Gleichung (107). Nun ist aber du ein vollständiges Differential. Daher wird γ_p eine Funktion von T allein. Das heisst: *die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist eine Funktion der Temperatur allein. Das Gleiche gilt von der inneren Energie u.*

Nach Nr. 18 Gleichung (71) ist für ein vollkommenes Gas:

$$(111) \quad \gamma_p - \gamma_v = l_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = p \frac{B}{p} = B,$$

das heisst: *Die Differenz der spezifischen Wärmen ist für ein und dasselbe Gas eine Konstante.* Für verschiedene Gase verhalten sich die Differenzen der spezifischen Wärmen umgekehrt wie die Molekulargewichte.

Genügt das Gas auch noch der *Clausius'schen* Annahme, so werden beide spezifischen Wärmen *Konstante*.

Lussac (Ann. de chimie 43 (1802), p. 157) bespricht diese Thatsache und bemerkt, dass sie schon früher von *Charles* durch Zufall gefunden, aber nicht publiziert sei. Die *Gay-Lussac'schen* Versuchsergebnisse genügen bereits zu zeigen, dass die durch verschiedene Gasthermometer gelieferten Temperaturskalen identisch sind, und den Nullpunkt der Gastemperaturen als denjenigen Punkt zu definieren, bei dem das Volumen aller vollkommenen Gase bei konstantem Druck verschwinden würde, wenn im Verlauf der Abkühlung das Verhalten der Gase ungeändert bleiben würde. Die historisch vorangehende Kenntnis dieser Temperaturskala erleichterte wesentlich die Einführung der mit ihr zusammenfallenden absoluten Temperaturskala und gab den Ausschlag für die jetzt allgemein angenommene Definition derselben im Gegensatz zu der von Lord Kelvin ursprünglich vorgeschlagenen (vgl. Nr. 10, Anm. 30).

Die Gleichungen der Adiabaten ausgedrückt in den Koordinaten p und v ergeben sich am leichtesten aus der Beziehung zwischen den Elastizitätsmoduln und den spezifischen Wärmen (Nr. 18, Gleichung (75)). Hiernach ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \kappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\kappa \frac{BT}{v^2} = -\kappa \frac{p}{v}.$$

Durch Integration folgt das von *Poisson*⁶⁹⁾ aufgestellte und nach ihm benannte Gesetz:

$$(112) \quad pv^\kappa = \text{const.}$$

Man hat diese Formel angewandt⁷⁰⁾, um die Verhältniszahl κ für irgend ein Gas innerhalb derjenigen Grenzen der Annäherung zu bestimmen, die durch den Begriff des vollkommenen Gases gesteckt sind. Beziehen sich die Indices 1 und 2 auf zwei Zustände, die derselben Adiabate angehören, so gilt nämlich

$$\kappa = \frac{\log p_2 - \log p_1}{\log v_1 - \log v_2}.$$

Noch möge auf den Zusammenhang dieser Zahl mit der Schallgeschwindigkeit hingewiesen werden, der des Näheren in Enc. IV (Art. *Lamb*: Akustik) erläutert ist. Allgemein gilt für die Schallgeschwindigkeit a in einem beliebigen (vollkommenen oder nicht-vollkommenen) Gase, dass $a^2 = (dp/d\rho)_s = -v^2(dp/dv)_s = ve_s$ ist. Für vollkommene Gase berechnet man andererseits $ve_T = -v^2(dp/dv)_T = BT$ und erhält mit Rücksicht auf Gl. (75) $a^2 = \kappa BT$. Bei den wirklichen Gasen ist der Wert von $(dp/dv)_T$ oder, was auf dasselbe herauskommt, der Wert von e_T aus der direkten Beobachtung zu entnehmen und man erhält $a^2 = \kappa ve_T$. Wird ausserdem die Schallgeschwindigkeit (oder die Wellenlänge des Schalls) in dem betr. Gase beobachtet, so ist κ bekannt⁷¹⁾. Es ergibt sich (für Luft oder Wasserstoff) $\kappa = 1,40$.

Um Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale eines

69) *S. D. Poisson*, Ann. chim. phys. (2) 33 (1823), p. 15; *Traité de Mécanique* 2^e édit. 2 (1833), p. 646, 647.

70) *Clément und Désormes*, J. phys. 89 (1819), p. 428; *Gay-Lussac und Welter*, Ann. chim. phys. (1) 19 (1821), p. 436, (2) 20 (1821), p. 206; *Cazin*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 206; *R. Kohlrausch*, Ann. Phys. Chem. 136 (1869), p. 618; *Röntgen*, Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 552, 148 (1873), p. 580; *Massau*, Ann. chim. phys. (3) 53 (1858), p. 268; *Hirn*, Th. Mécanique de la chaleur 1 (2^{te} Aufl.), p. 69.

71) Wir verweisen insbesondere auf die Arbeiten von *W. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 128 (1866), p. 337, 135 (1868), p. 548 und *J. J. Miller*, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 113. Wegen weiterer Litteratur s. den im Text genannten Art. aus Bd. IV.

vollkommenen Gases unter Zugrundelegung der *Clausius'schen* Definition zu bestimmen, schreiben wir der Reihe nach:

$$dq = \gamma_v dT + p dv,$$

$$ds = \frac{\gamma_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \gamma_v \frac{dT}{T} + B \frac{dv}{v},$$

$$(113) \quad s = \gamma_v \log T + B \log v + s_0,$$

wo s_0 eine Konstante. Ferner ist nach Gleichung (110):

$$(114) \quad du = \gamma_v dT, \text{ also } u = \gamma_v T + u_0,$$

wo u_0 ebenfalls eine Konstante. Nach den Definitionen in Nr. 16 ergibt sich aus (113) und (114):

$$(115) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_v = u - Ts \\ = \gamma_v T + u_0 - T(\gamma_v \log T + B \log v + s_0) \\ = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log v \end{array} \right.$$

und

$$(116) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_p = \mathfrak{F}_v + pv \\ = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log \left(\frac{BT}{p}\right) + BT \\ = u_0 - T(s_0 + B \log B) + (\gamma_v + B) T(1 - \log T) + BT \log p \\ = u_0 - T\sigma_0 + \gamma_v T(1 - \log T) + BT \log p, \end{array} \right.$$

wo die Konstante σ_0 den Wert $s_0 + B \log B$ hat. —

Wir gliedern hier die Behandlung der *Gasgemische* an und drücken ihre thermodynamischen Eigenschaften durch die ihrer konstituierenden Bestandteile aus.

Als Definition dessen, was wir unter einem Gasgemisch verstehen wollen, schicken wir die folgende z. B. bei Luft durch die Erfahrung bestätigte Annahme voran: *Wenn wir zwei oder mehr Gase sich langsam mischen lassen, nachdem wir sie auf gleichen Druck und gleiche Temperatur gebracht haben, bleibt ihr Gesamtvolumen bei der Mischung ungeändert.* Ein Corollar dieser Annahme ist unter dem Namen des *Dalton'schen Gesetzes* bekannt und lautet: *Der Druck eines Gasgemisches, welches sich in einem gegebenen Volumen V bei gegebener Temperatur T befindet, ist die Summe der Partialdrücke, welche die einzelnen Bestandteile in dem Volumen V bei der Temperatur T hervorbringen würden.*

Es seien m' und m'' die Massen der beiden Bestandteile des Gemisches und es mögen ebenso die übrigen thermodynamischen Größen durch Accente unterschieden werden. Dann ist, wenn die Mischung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur vor sich geht:

$$pv' = B'T, \quad pv'' = B''T$$

und

$$V = m'v' + m''v'' = (m' + m'')v,$$

also

$$pv = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} T;$$

mithin wird die Gaskonstante des Gemisches

$$(117) \quad B = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''}.$$

Wenn sich die Gase bei der Temperatur T und dem Drucke p ohne Wärmeentwicklung⁷²⁾ mischen, wird, da bei ungeändert bleibendem Gesamtvolumen keine Arbeit geleistet wird, die innere Energie die Summe der Energie der Bestandteile sein, also

$$(118) \quad (m' + m'') u = m' u' + m'' u''.$$

Wir benutzen den Energieausdruck $u = \gamma_v T + u_0$ (Gl. (114)) und erhalten:

$$(m' + m'') (\gamma_v T + u_0) = m' (\gamma_v' T + u_0') + m'' (\gamma_v'' T + u_0''),$$

also

$$(119) \quad \gamma_v = \frac{m' \gamma_v' + m'' \gamma_v''}{m' + m''},$$

eine Beziehung, welche besagt, dass die gesamte Wärmekapazität der beiden Bestandteile durch ihre Mischung nicht geändert wird und dass auch die spezifische Wärme eines Gasgemisches von Druck und Temperatur unabhängig ist.

Tragen wir die Werte (117) und (119) in die Entropiegleichung (113) ein, so ergibt sich

$$(120) \quad s = \frac{m' \gamma_v' + m'' \gamma_v''}{m' + m''} \log T + \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} \log v + s_0.$$

Schreibt man wieder s' , s'' für die Entropie der Masseneinheit der beiden Bestandteile bei der Temperatur T und dem spezifischen Volumen v , so sagt die vorige Gleichung aus, dass bis auf eine Integrationskonstante

$$(121) \quad (m' + m'') s = m' s' + m'' s'';$$

d. h. die Gesamtentropie einer Mischung ist (bis auf eine Konstante) gleich der Summe der Entropien ihrer Komponenten bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen.

Nimmt man an, dass die genannte Konstante verschwindet, so erhält man die thermodynamischen Potentiale der Masseneinheit der Mischung, ausgedrückt durch die ihrer Komponenten:

72) In diesem Falle sagt man, dass keine chemischen Wirkungen bei der Mischung auftreten; nur an solche Gemische ist im Folgenden gedacht. C. Neumann zitiert die aus der im Text gemachten Annahme folgende Gl. (118) als Kirchhoff'sche Hypothese. Vgl. Theorie der Wärme, Leipzig 1875, p. 166 oder Leipz. Ber. 48 (1891), p. 112.

$$(122) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_v = m' \mathfrak{F}_v' + m'' \mathfrak{F}_v'',$$

$$(123) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_p = m' \mathfrak{F}_p' + m'' \mathfrak{F}_p'';$$

d. h. die thermodynamischen Potentiale der Gesamtmasse der Mischung sind gleich der Summe derjenigen Potentiale, welche die beiden Komponenten für sich bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen bzw. gleichem Druck haben würden.

Diese Ergebnisse decken sich sachlich mit denen von *Gibbs*⁷³⁾ und Anderen.

23. Bestimmung der absoluten Temperatur. Nachdem in Nr. 9 eine rein theoretische Definition der absoluten Temperatur gegeben war, mag nun gezeigt werden, wie man absolute Temperaturen experimentell bestimmen kann. Die diesbezüglichen Methoden knüpfen an die *Clapeyron*'sche Gleichung (89) oder die analoge Gleichung (90)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{l_v}{T}, \quad \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\frac{l_p}{T}$$

an, welche in integrierter Form lauten (die Integration bei festgehaltenem Volumen bez. bei festgehaltenem Druck ausgeführt):

$$(124) \quad \log T = \int \frac{dp}{l_v} + C, \quad \log T = -\int \frac{dv}{l_p} + C.$$

Bei der weiteren Verwertung dieser Formel muss die latente Wärme l_v bez. l_p als Funktion des Druckes bez. des Volumens auf Grund experimenteller Daten bekannt sein. Die Integrationskonstante C , die natürlich von v bez. von p abhängt, bestimmt die Einheit der abso-

73) *Connect. Ac. Trans.* 3 (1876), p. 210—215. Da die Diffusion zweier Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck irreversibel ist, wird man erwarten, dass sie von einer Zunahme der Entropie begleitet ist. Die obige Annahme nun ist gleichbedeutend mit der Behauptung, dass diese Entropiezunahme dieselbe ist, wie sie beobachtet werden würde, wenn sich die Gase von ihrem ursprünglichen Volumen $m'v'$, $m''v''$ jedes für sich im Vakuum auf das Volumen $V = m'v' + m''v''$ ausdehnen würden, und kann nach Gibbs durch die folgenden Erfahrungsthat-sachen gerechtfertigt werden: Wenn verschiedene Flüssigkeiten oder feste Körper mit einer Mischung ihrer Dämpfe im Gleichgewicht sind, so ist der Druck des Gemisches gleich der Summe der Dampfdrucke der Komponenten bei gleicher Temperatur. Die Gase eines Gemisches können daher voneinander getrennt werden, indem man eines von ihnen bei dem spezifischen Volumen v der Mischung verflüssigt, von den übrigen abscheidet und nachträglich bei der gleichen Temperatur wieder verdampft. Dann ist das spezifische Volumen wieder v . Aus dem Umstande, dass dieses Verfahren umkehrbar ist, darf man schliessen, dass die Entropie des Gemisches gleich der Summe der Entropien seiner in solcher Weise voneinander getrennten Bestandteile ist.

luten Temperatur oder die Grösse von 1^0 . Statt (124) kann man auch schreiben

$$(125) \quad \log \frac{T_2}{T_1} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{v}, \quad \text{bez.} \quad \log \frac{T_2}{T_1} = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}.$$

Wir haben nun an berühmte Versuche von *Joule* und *Kelvin*⁷⁴⁾ zu erinnern, durch welche die Auswertung der rechten Seite unserer Gleichung ermöglicht wird. Die Anordnung dieser Versuche war, soweit sie für uns in Betracht kommt, folgende:

Man lässt das Gas durch eine Röhre strömen, welche einen Verschluss mit einer Anzahl Durchbohrungen oder einen porösen Stopfen enthält. Beim Passieren derselben erleidet das Gas durch die Reibung im Stopfen eine Abnahme des Druckes. Es bieten sich nun zwei Beobachtungsmethoden dar, je nachdem man den Vorgang isothermisch oder adiabatisch leitet:

a) Das Gas wird in einem Kalorimeter auf seiner ursprünglichen Temperatur gehalten und es wird die Wärme gemessen, die das Kalorimeter abgibt, während die Masseneinheit des Gases durch den Stopfen strömt. Schliesslich wird diese Wärmemenge durch Multiplikation mit dem mechanischen Wärmeäquivalent auf Arbeitseinheiten reduziert.

b) Dem Gase wird weder Wärmeenergie von aussen zugeführt, noch entzogen; man misst die Temperaturänderung, die durch den Stopfen hervorgerufen wird, an einem gewöhnlichen Thermometer.

a) Im ersten Falle sei p, v und p', v' Druck und Volumen der Masseneinheit des Gases vor und nach dem Durchgang durch den Stopfen, q die Wärmemenge, die dem Kalorimeter durch die Masseneinheit des Gases entzogen wird. Um eine konstante Gasmenge in Betracht zu ziehen, kann man annehmen, dass vorne und hinten in der Röhre bewegliche Kolben angebracht sind, durch die der Druck auf beiden Seiten konstant gehalten wird. Geht eine Gasmenge dm durch den Stopfen, so rückt der hintere Kolben um $v dm/F$ nach, während der vordere Kolben um $v' dm/F$ vorwärts getrieben wird, wo F den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mithin bedeutet $(pv - p'v') dm$ die mechanische Arbeit, die an der Masse dm von den Kolben geleistet wird, und $pv - p'v'$ die entsprechende Arbeit pro Masseneinheit. Dieselbe Arbeit, die hier als Arbeit der fingierten Kolben be-

74) Lord *Kelvin*, Edinb. Trans. 20 (1851), p. 294; *Joule* und *Thomson*, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481; Lond. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; Lond. Proc. 10 (1860), p. 502; Lond. Trans. 152² (1862), p. 579; *H. L. Callendar*, Phil. Mag. Januar 1903, p. 48.

rechnet ist, wird in Wirklichkeit an der hinteren bez. vorderen Begrenzung der betrachteten Gasmenge von den an sie angrenzenden, nachdrückenden bez. entgegenwirkenden Gasteilchen geleistet.

Im übrigen wird im Innern der Gasmenge selbst, da sie sich beim Passieren des Stopfens isothermisch dehnt, die Expansionsarbeit

$$\int_v^{v'} p dv \text{ geleistet. Die Gesamtarbeit ist daher } (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Diese Arbeit wird in Wärmeenergie verwandelt; es kommt ausserdem die dem Kalorimeter entzogene (in Arbeitseinheiten gemessene) Wärmemenge q zu ihr hinzu. Die so entstehende Gesamtwärme wird von dem Gase bei der isothermischen Expansion von dem Volumen v auf

das Volumen v' verbraucht und ist deshalb gleich $\int_v^{v'} l_v dv$, also wird:

$$\int_v^{v'} l_v dv = q + (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Somit hat man schliesslich

$$(126) \quad q = (p'v' - pv) + \int_v^{v'} (l_v - p) dv$$

oder auch, indem man die Differenz $v' - v = \delta v$ als hinreichend klein voraussetzt und $\delta(pv)$ für $p'v' - pv$ schreibt,

$$(127) \quad q = \delta(pv) + (l_v - p) \delta v.$$

Die vom Kalorimeter abgegebene Wärmemenge ist hiernach dargestellt durch zwei Terme, von denen der erste von der Abweichung des Versuchsgases vom *Boyle'schen* Gesetz herrührt, während der zweite Term, welcher $l_v - p$ zum Faktor hat, seinen Ursprung in der Abweichung des Gases vom *Joule'schen* Gesetze hat (s. Gleichung (107), welche eine direkte Folge jenes Gesetzes war). Wäre das Versuchsgas ein vollkommenes Gas, so wäre die fragliche Wärmemenge null; unterscheidet es sich von einem vollkommenen Gas nur wenig, so sind beide Terme in Gleichung (127) klein.

Nun kann die genaue Gleichung der Isothermen und damit zugleich die Differenz $\delta(pv)$ durch geeignete Versuche bestimmt und als bekannt angesehen werden; misst man also die Wärmemenge q , so lässt sich nach Gleichung (127) die Differenz $l_v - p$ berechnen. Jedenfalls ergibt sich so ein Wert von l_v , der wenig von p abweichen wird. Wir schreiben etwa

$$\frac{1}{l_v} = \frac{1}{p} + \varepsilon,$$

wo ε klein ist und gehen nunmehr auf die Gleichung (125) zurück. Dieselbe schreibt sich jetzt

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{p_2}{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \varepsilon dp$$

oder auch

$$(128) \quad T = A p e^{\int \varepsilon dp},$$

wo A eine Konstante bedeutet.

Nun wird durch ein Luftthermometer von konstantem Volumen die Temperatur dahin definiert, dass sie dem Drucke der Luft proportional, also etwa gleich $A p$ sei. *Mithin liefert Gleichung (128) diejenige Korrektur, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Volumen anzubringen ist, um sie auf absolute Temperaturen zu reduzieren.*

b) Im zweiten der oben unterschiedenen Fälle sei δt die Temperaturzunahme des Gases, die durch Reibung am Stopfen hervorgerufen ist, gemessen an einem ganz beliebigen Thermometer. Die Arbeit, die an der Oberfläche der betrachteten Gasmenge von den angrenzenden Gasteilchen bez. im Innern derselben bei der Expansion geleistet wird, ist wieder

$$p v - p' v' + \int_v^{v'} p dv.$$

Benutzen wir wie oben die Abkürzungen $\delta v = v' - v$, $\delta(pv) = p'v' - pv$, so können wir hierfür schreiben:

$$p \delta v - \delta(pv) = -v \delta p.$$

Diese Arbeit tritt abermals als Wärmeenergie auf und wird teils in die latente Wärme der Expansion verwandelt, teils bewirkt sie die Temperaturänderung des Gases. Benutzt man zunächst Gl. (69) aus Nr. 18, so erhält man durch Gleichsetzen

$$-v \delta p = l_p \delta p + \gamma_p \delta T.$$

Führt man nun statt δT die an einem Thermometer mit konventioneller Skala gemessene Temperaturänderung δt ein, so hat man die vorige Gleichung zu ersetzen durch

$$-v \delta p = l_p \delta p + c_p \delta t;$$

hier bedeutet c_p die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck, bezogen auf das gerade gewählte Thermometer, d. h. die in Arbeitseinheiten gemessene Wärmemenge, die die Temperatur des

Gases bei konstantem Druck um einen Skalenteil jenes Thermometers erhöht. Man findet so

$$(129) \quad l_p = -v - c_p \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Bei einem vollkommenen Gase ist nach Gl. (107') l_p gleich $-v$; mithin wird bei einem wirklichen Gase, dessen Verhalten von dem der vollkommenen Gase nicht zu sehr abweicht, das Zusatzglied $c_p \delta t / \delta p$ in Gl. (129) klein sein. Man kann also, ähnlich wie oben, setzen:

$$(130) \quad -\frac{1}{l_p} = \frac{1}{v} + \varepsilon.$$

Gl. (125) giebt daraufhin:

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{v_2}{v_1} + \int_{v_2}^{v_1} \varepsilon dv$$

oder auch

$$(131) \quad T = A v e^{\int \varepsilon dv},$$

wo A abermals eine Konstante.

Wie der Vergleich von (130) und (129) zeigt, ist die Bedeutung von ε diese:

$$\varepsilon = -\frac{c_p}{v^2} \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Die Versuche von *Joule* und *Thomson* und anderen Beobachtern zeigen, dass δt ungefähr proportional war mit δp , selbst dann, wenn beträchtliche Druckdifferenzen δp bei der Beobachtung vorkamen. Man kann daher das Verhältnis $\delta t / \delta p$ (den sogenannten „Abkühlungseffekt“) leicht und genau bestimmen, indem man die Anordnung so wählt, dass δt und δp nicht zu klein werden. Somit ist auch die in (131) vorkommende Grösse ε einer genauen Messung zugänglich und kann als eine bekannte Funktion von v gelten. Die Exponentialgrösse in (131) kann daraufhin ausgewertet werden. Sie liefert diejenige Korrektur, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Druck anzubringen ist, um dieselben auf absolute Temperatur zu reduzieren.

Eine erschöpfende Behandlung des Problems unter Berücksichtigung der experimentellen Verhältnisse giebt *H. L. Callendar*⁷⁴⁾.

24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes. Der feste, flüssige und gasförmige Aggregatzustand liefert ein Beispiel dafür, dass ein und derselbe Stoff in verschiedenen Erscheinungsformen oder *Phasen* vorkommen kann. Die allgemeinen Gesetze, welche den Übergang einer Phase in eine andere beherrschen,

sollen hier an dem Beispiel der Aggregatzustände entwickelt werden; sie gelten aber allgemeiner für beliebige Phasenänderungen. Im folgenden Artikel werden Beispiele von Phasenänderungen allgemeinerer Art behandelt werden.

Ist die Temperatur gegeben und so beschaffen, dass bei dieser Temperatur zwei verschiedene Phasen des Stoffes im Gleichgewicht neben einander bestehen können, so muss gleichzeitig der Druck einen bestimmten Wert haben („Gleichgewichtsdruck“); entsprechend muss, wenn der Druck gegeben ist, beim Gleichgewicht beider Phasen die Temperatur eine geeignete sein („Gleichgewichtstemperatur“). Z. B. ist der Siedepunkt des Wassers diejenige Temperatur, bei der Wasser in dem flüssigen und gasförmigen Zustande zusammen bestehen kann, wenn der Druck der normale Atmosphärendruck ist. Druck und Temperatur, bei denen Gleichgewicht zwischen beiden Phasen herrscht, sind also durch eine Gleichung von der Form $\varphi(p, T) = 0$ verbunden. Ein System, in dem beide Phasen vertreten und im Gleichgewicht mit einander sind, heisst ein *gesättigter Komplex beider Phasen*⁷⁵⁾, die Kurve, welche die Gleichung $\varphi(p, T) = 0$ graphisch veranschaulicht, heisst die *Sättigungskurve*.

Ist ein gesättigter Komplex z. B. in einem Cylinder mit beweglichem Kolben enthalten, so kann man sein Volumen vergrössern und zugleich die Temperatur konstant halten; dann wird ein Teil des Stoffes von der Phase grösserer zu der geringeren Dichte übergehen, bis der Druck der ursprüngliche geworden ist; das Umgekehrte wird eintreten, wenn man das Volumen verkleinert. Bei diesem Übergange wird eine gewisse Wärmemenge verbraucht oder abgegeben. Die Wärmemenge λ , die erforderlich ist, um die Masseneinheit von der einen in die andere Phase überzuführen, heisst die *latente Wärme der Überführung* oder die *spezifische Reaktionswärme* (von Zeuner der *Wärmeinhalt* des Prozesses genannt). Man sagt, dass der Stoff von der *niederen* zu der *höheren* Phase oder von der *höheren* zu der *niederen* übergeht, je nachdem latente Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. Wenn einem gesättigten Komplex bei konstantem Druck Wärme zugeführt wird und gleichzeitig die Temperatur den durch Gleichung $\varphi(p, T) = 0$ bestimmten Wert beibehält, wird alle Wärme dazu verbraucht, um eine gewisse Menge des Stoffes von der niederen in die höhere Phase

75) Das Wort Mischung (Gemisch), welches ebenfalls vielfach zur Bezeichnung eines aus mehreren Phasen bestehenden, *heterogenen* Systems benutzt wird, soll hier für die *homogenen* wirklichen Mischungen verschiedener Stoffe oder verschiedener Phasen desselben Stoffes reserviert werden, in welchem Sinne es bereits in der Nr. 22 benutzt wurde.

überzuführen; dies dauert so lange, bis der ganze Stoff in die höhere Phase übergegangen ist. Entsprechend geht, wenn einem gesättigten Komplex in derselben Weise Wärme entzogen wird, ein Teil des Stoffes von der höheren in die niedere Phase über. Ändern sich Druck und Temperatur in Übereinstimmung mit der Gleichung $\varphi(p, T) = 0$, so werden die Werte von dq/dT , für die Masseneinheit der beiden Phasen berechnet, die spezifischen Wärmen der Phasen im Sättigungszustande genannt und mit γ' und γ'' bezeichnet.

Man betrachte die Masseneinheit des gesättigten Komplexes und bezeichne die darin enthaltenen Massen der beiden Phasen bez. mit x und $1 - x$. Volumen, Energie und Entropie v, u, s der Masseneinheit des Komplexes sind dann mit den entsprechenden, für die Masseneinheit der beiden Phasen berechneten Grössen $v', u', s'; v'', u'', s''$ durch die Gleichungen verbunden:

$$(132) \quad v = xv' + (1 - x)v'',$$

$$(133) \quad u = xu' + (1 - x)u'',$$

$$(134) \quad s = xs' + (1 - x)s''.$$

Die Zuführung einer Wärmemenge dq wird im allgemeinen einen Temperaturzuwachs dT bewirken und ausserdem eine gewisse Menge dx von der niederen in die höhere Phase überführen. Dabei hängen dq, dT und dx durch die Gleichung zusammen:

$$(135) \quad dq = \{x\gamma' + (1 - x)\gamma''\} dT + \lambda dx.$$

Andererseits wird eine Temperaturänderung dT im allgemeinen mit einer Volumänderung dv verbunden sein; gleichzeitig wird eine gewisse Menge dx aus der einen in die andere Phase übergehen. Nach (132) hängen dv, dT und dx folgendermassen zusammen:

$$(136) \quad dv = \left\{ x \frac{\partial v'}{\partial T} + (1 - x) \frac{\partial v''}{\partial T} \right\} dT + (v' - v'') dx.$$

Bei festgehaltener Temperatur ergibt sich hieraus:

$$(dv)_T = (v' - v'') dx;$$

Gleichung (135) besagt in diesem Falle

$$(dq)_T = \lambda dx.$$

Durch Division folgt also

$$(137) \quad \left(\frac{dq}{dv} \right)_T = l_v = \frac{\lambda}{v' - v''}.$$

Die *latente Wärme der Volumänderung* ist sonach mit der *latenten Wärme der Phasenänderung* in Zusammenhang gebracht.

Ziehen wir noch die *Clapeyron'sche* Gleichung heran, so können wir weiter schliessen

$$(138) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T} = \frac{\lambda}{(v' - v'')T};$$

hier wurde in der Schreibweise von dp/dT der Hinweis auf das festzuhaltende Volumen als überflüssig fortgelassen; da nämlich, solange der Komplex gesättigt ist, p eine Funktion von T allein ist, entsprechend der Gleichung $\varphi(p, T) = 0$, hängt der Wert des Differentialquotienten nicht von der Annahme $v = \text{const.}$ ab.

Es handle sich ferner um einen adiabatischen, durch plötzliche Druckänderung hervorgerufenen Prozess. Setzt man in (135) $dq = 0$, so ergibt sich:

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_s = - \frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda}$$

und nach (138)

$$\left(\frac{dx}{dp}\right)_s = \left(\frac{dx}{dT}\right)_s \frac{dT}{dp} = - \frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda} \cdot \frac{v' - v''}{\lambda} T.$$

Somit bestimmt das Vorzeichen der rechten Seite, ob bei einem adiabatischen Prozess Substanz in die höhere oder niedere Phase übergeführt wird.

Sind γ' und γ'' beide positiv, so ist $(dx/dp)_s$ positiv, wenn $v' < v''$, negativ, wenn $v' > v''$. Mithin bewirkt eine plötzliche Kompression, dass Substanz aus derjenigen Phase, in der sie das grössere Volumen, zu derjenigen Phase, in der sie das kleinere Volumen hat, transformiert wird. Z. B. bewirkt Kompression beim Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser ($v' < v''$) Verflüssigung, bei dem zwischen festem und flüssigem Schwefel ($v' > v''$) Verfestigung.

Ist γ' negativ, so bleibt die Unterscheidung dieselbe, falls nur $\gamma'x + \gamma''(1-x)$ positiv ist, d. h. falls

$$x > \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

In dem Grenzfalle

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

bewirkt eine hinreichend geringe Kompression δp keine Phasenänderung oder nur eine solche, welche mit δp verglichen von der zweiten Ordnung ist.

Ist dagegen

$$x < \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'},$$

so kehrt sich die Erscheinung um; eine Kompression bewirkt jetzt, dass Substanz von der Phase kleineren zu der grösseren Volumens

übergeht. Allgemein gesprochen, hängt im Falle $\gamma' < 0$ die Wirkung einer plötzlichen Kompression von den Mengen x , $1 - x$ der beiden Komponenten des Komplexes ab.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt mit Rücksicht auf Gl. (135)

$$\begin{aligned} du &= dq - p dv \\ &= \{x\gamma' + (1-x)\gamma''\} dT + \lambda dx - p \frac{\partial v}{\partial x} dx - p \frac{\partial v}{\partial T} dT. \end{aligned}$$

Da du ein vollständiges Differential und p im Zustande der Sättigung eine Funktion von T allein ist, schreiben wir die Integrabilitätsbedingung für die rechte Seite folgendermassen⁷⁶⁾:

$$\gamma' - \gamma'' - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T} = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T}$$

oder

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} - (\gamma' - \gamma'') = \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{dT} (v' - v'').$$

Nach Gl. (138) wird hieraus

$$(139) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\lambda}{T} = \gamma' - \gamma''.$$

Diese Formel ist von Clausius⁷⁷⁾ gegeben worden; noch einfacher wie auf dem angegebenen Wege folgt sie daraus, dass

$$\frac{dq}{T} \text{ d. h. } \frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{T} dT + \frac{\lambda}{T} dx$$

ein vollständiges Differential ist. Im folgenden Artikel werden von dieser Clausius'schen Formel eine Reihe wichtiger Anwendungen gegeben werden.

Ersetzen wir in der obigen Überlegung, welche zu Gl. (137) führte, v durch s , so erhalten wir für eine isothermische Zustandsänderung:

$$\left(\frac{dq}{ds}\right)_T = \frac{\lambda}{s' - s''}.$$

Es ist aber nach der Definition der Entropie $dq/ds = T$, so dass sich das einfache Resultat ergibt:

$$(140) \quad s' - s'' = \frac{\lambda}{T}.$$

Wir wollen nunmehr die Bedingung für das Gleichgewicht zweier Phasen oder, was auf dasselbe herauskommen wird, die Gleichung der Sättigungskurve $\varphi(p, T) = 0$ in einer übersichtlichen Form aufstellen. Wenn die Masseneinheit des Stoffes von der niederen in die höhere Phase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur übergeführt

76) Lord Kelvin, Edinb. Trans 20 (1851), p. 389; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 174; sowie Clausius (s. folg. Anm.).

77) R. Clausius, Ann. Phys. Chem. 79 (1850), p. 368, 500.

wird, beträgt die dabei aufgenommene Wärmemenge $T(s' - s'')$; die geleistete Arbeit ist $p(v' - v'')$. Nach dem ersten Hauptsatz wird daher die Änderung der inneren Energie der Masseneinheit:

$$u' - u'' = T(s' - s'') - p(v' - v''),$$

woraus

$$u' - Ts' + pv' = u'' - Ts'' + pv''.$$

Mit Rücksicht auf die Definition der thermodynamischen Potentiale können wir hierfür einfach schreiben:

$$(141) \quad \mathfrak{F}' = \mathfrak{F}''.$$

Soll also Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestehen, so müssen die thermodynamischen Potentiale bei gegebenem Druck für beide Phasen einander gleich sein. Da diese Potentiale als Funktionen von p und T zu denken sind, so liefert (141) zugleich die gesuchte Darstellung der Sättigungskurve in den Koordinaten p und T .

Es ist indessen zu der hier abgeleiteten Gleichheit noch folgendes zu bemerken. Die Definitionen der Energie und der Entropie enthalten je eine willkürliche Integrationskonstante (s. Nr. 4 und Nr. 11); infolgedessen wäre unsere obige Gleichung nur bis auf ein unbestimmtes Zusatzglied von der Form $A + BT$ richtig, wenn es lediglich möglich wäre, Phasenänderungen auf *diskontinuierlichem Wege* vorzunehmen. Dem gegenüber zeigt die Theorie des kritischen Punktes (s. den folgenden Art.), dass man bei vielen, wenn nicht bei allen Stoffen von der einen zu der anderen Phase durch eine *kontinuierliche Folge von Zustandsänderungen* übergehen kann (nämlich auf einem Wege, welcher in der p, v -Ebene den kritischen Punkt umfasst). Es ist klar, dass auf diese Weise die Unbestimmtheit des Zusatzgliedes gehoben und unsere Gleichung als genau gültig erwiesen werden kann.

Die Sättigungskurve trennt solche Gebiete der (p, T) -Ebene, wo $\mathfrak{F}' > \mathfrak{F}''$ von solchen Gebieten, wo $\mathfrak{F}' < \mathfrak{F}''$ ist. Handelt es sich um ein System, in dem beide Phasen vorhanden sind, ohne dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, so findet bei festgehaltenen Werten von p und T eine Umsetzung in dem Sinne statt, dass der Stoff derjenigen Phase zustrebt, in der der Wert von \mathfrak{F} der kleinere ist (vgl. Nr. 14c). Man kann hiernach im Sinne von Nr. 17c auch sagen: der Stoff ist in demjenigen Gebiet der (p, T) -Ebene, wo $\mathfrak{F}' > \mathfrak{F}''$ ist, *in der niederen Phase stabil*, dagegen in demjenigen Gebiet, wo $\mathfrak{F}' < \mathfrak{F}''$, *in der höheren Phase*.

25. Der Tripelpunkt. Es sind viele Stoffe bekannt, welche in allen drei Aggregatzuständen, in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase bestehen können. Man denke z. B. an Wasser. Fälle von

Koexistenz desselben Stoffes in drei verschiedenen Phasen, von denen z. B. zwei fest sind, bringt der nächste Artikel. Auch die folgenden Sätze gelten nicht nur für die drei Aggregatzustände, sondern für drei beliebige koexistierende Phasen.

$\mathfrak{F}'_p, \mathfrak{F}''_p, \mathfrak{F}'''_p$ mögen die Potentiale bei gegebenem Druck für die Masseneinheit in den drei Phasen bedeuten. Aus der vorigen Nr. folgt, dass der Stoff gleichzeitig in der zweiten und dritten Phase im Gleichgewicht sein kann, wenn Druck und Temperatur so beschaffen sind, dass sie der Gleichung $\mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p$ genügen, dass der Stoff gleichzeitig in der dritten und ersten Phase im Gleichgewichtszustande vorkommen kann, wenn die Gleichung $\mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}'_p$ erfüllt ist, und endlich in der ersten und zweiten Phase, wenn $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p$ gilt. Infolgedessen kann er in allen drei Phasen zugleich bestehen, wenn

$$(142) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p.$$

Diese Doppelgleichung bestimmt die beiden Variablen p und T vollständig. Es giebt daher nur ein oder eine endliche Anzahl von Wertepaaren p, T , bei denen alle drei Phasen zugleich Bestand haben. In der pT -Ebene bestimmen diese Wertepaare ein oder mehrere Punkte. Dieselben heissen *Tripelpunkte*⁷⁸⁾.

Bei Wasser giebt es einen Tripelpunkt für die Phasen der drei Aggregatzustände und dieser kann leicht experimentell untersucht werden⁷⁹⁾. Hier werden die drei Kurven $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p, \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p, \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}'''_p$ als *Dampf-, Eis- und*

Rauhrost-Kurve bezeichnet. Alle drei Kurven schneiden sich notwendig in einem gemeinsamen Punkte, dem Tripelpunkte.

Konstruiert man die drei Kurven (Fig. 5) und bedenkt, dass diejenige Phase stabil ist, welcher der kleinste Wert von \mathfrak{F} zukommt,

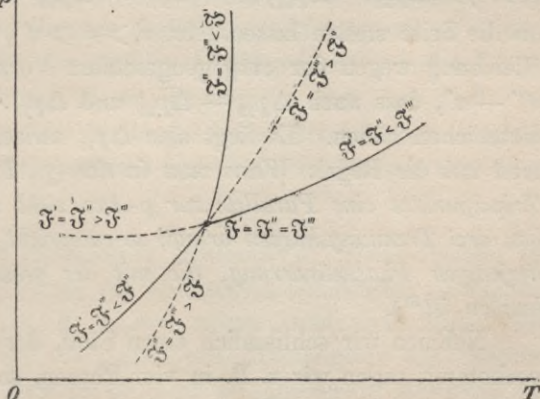


Fig. 5.

78) Die Möglichkeit des Tripelpunktes wurde von *Regnault* ausgesprochen (Paris, Mém. 16 (1847), p. 751) und seine Existenz von *James Thomson* nachgewiesen (Phil. Mag. (4) 47 (1874), p. 447).

79) Bei Wasser entspricht der Tripelpunkt einer Temperatur von $0,0074^\circ \text{C}$. und einem Druck von $0,00614 \text{ atm}$.

so erkennt man, dass die punktierten Linien der Figur labilen und nur die ausgezogenen stabilen Zuständen entsprechen.

Die Verteilung dieser Kurven in der Nähe des Tripelpunktes⁸⁰⁾ kann dadurch untersucht werden, dass man ihre Schnittpunkte mit einer zur Axe OP parallelen Geraden bestimmt, die zu einer von der Temperatur des Tripelpunktes um den kleinen Betrag ΔT abweichenden Temperatur gehört. Bedeutet Δp_{23} den Betrag, um welchen der Druck im Schnittpunkte jener Geraden mit der Trennungslinie $\mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p'''$ von dem Druck im Tripelpunkte abweicht und haben Δp_{31} , Δp_{12} die entsprechende Bedeutung für die anderen Trennungslinien, so gilt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}_p''}{\partial p} - \frac{\partial \mathfrak{F}_p'''}{\partial p}\right) \Delta p_{23} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}_p''}{\partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}_p'''}{\partial T}\right) \Delta T = 0$$

und zwei entsprechende Gleichungen für die Schnittpunkte unserer zu OP parallelen Geraden mit den beiden anderen Trennungslinien. Nun ist aber $\partial \mathfrak{F} / \partial p = v'$ das Volumen der Masseneinheit in der höchsten Phase etc.; substituiert man diesen Wert und addiert die drei genannten Gleichungen, so ergibt sich

$$(143) \quad (v'' - v''') \Delta p_{23} + (v''' - v') \Delta p_{31} + (v' - v'') \Delta p_{12} = 0.$$

Diese Gleichung ist der Gleichung von *Moutier*

$$(143') \quad (\Delta p_{31} - \Delta p_{23}) (v''' - v') = (\Delta p_{12} - \Delta p_{23}) (v' - v'')$$

äquivalent, der sich durch cyklische Vertauschung der Indices zwei gleichwertige Ausdrücke, z. B.

$$(143'') \quad (\Delta p_{12} - \Delta p_{31}) (v' - v'') = (\Delta p_{23} - \Delta p_{31}) (v''' - v'')$$

an die Seite stellen lassen. Ist $v' > v'' > v'''$, so folgt aus der letzten Gleichung wegen der entgegengesetzten Vorzeichen von $v' - v''$ und $v''' - v''$, dass auch $\Delta p_{12} - \Delta p_{31}$ und $\Delta p_{23} - \Delta p_{31}$ entgegengesetzte Vorzeichen haben. Es liegt also Δp_{31} zwischen Δp_{12} und Δp_{23} und man hat die Regel: *Wenn man in der (p, T)-Ebene in der Nähe des Tripelpunktes eine Parallele zur p-Axe zieht und sie zum Schnitt mit den drei Trennungskurven bringt, so entspricht der mittelste Schnittpunkt derjenigen Phasenänderung, die mit der grössten Volumänderung verbunden ist*⁸¹⁾.

Nehmen wir schliesslich einen Stoff, der in mehr als drei Phasen vorkommt, sagen wir z. B. in vier Phasen, so verlangt die Bedingung dafür, dass alle vier Phasen bei gleichem Druck und gleicher Tem-

80) Die folgenden Auseinandersetzungen gründen sich auf die Arbeiten von *J. Moutier*, Paris, Bull. soc. phil. (6) 13 (1876), p. 60; (7) 1 (1877), p. 7; 2 (1878), p. 247; 3 (1879), p. 233; 5 (1880), p. 31.

81) Im übrigen sei verwiesen auf *G. Kirchhoff*, Ann. Phys. Chem. 103 (1858), p. 206; *J. Moutier*, Ann. chim. phys. (5) 1 (1874), p. 343.

peratur nebeneinander möglich sind, dass die vier Potentiale \mathfrak{F}_p , \mathfrak{F}'_p , \mathfrak{F}''_p , $\mathfrak{F}^{\text{IV}}_p$ durch die Gleichung verknüpft sind:

$$\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}^{\text{IV}}_p.$$

Da aber diese dreifache Gleichung nur zwei Variable p und T enthält, so ist es im allgemeinen unmöglich, ihr zu genügen und wir schliessen, dass im allgemeinen nicht mehr wie drei Phasen desselben Stoffes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur koexistieren können.

Allgemein erkennen wir, solange wir es mit einem einzelnen Stoff zu thun haben: 1) Es können drei Phasen in einem oder mehreren Punkten der (p, T) -Ebene zusammen bestehen. 2) Zwei Phasen können längs einer oder mehrerer Linien der (p, T) -Ebene nebeneinander bestehen. 3) In allen übrigen Punkten der (p, T) -Ebene ist nur eine Phase im Gleichgewicht und zwar im stabilen Gleichgewicht nur in den Punkten gewisser Flächenräume, welche durch die unter 2) genannten Kurven begrenzt werden.

Im ersten Falle heisst das System *invariant*, da weder sein Druck noch seine Temperatur variiert werden können, ohne dass sich die Phasenzahl verringert. Im zweiten Falle nennt man das System *univariant*, da entweder p oder T geändert werden können, wenn nur die andere dieser beiden Variablen entsprechend so geändert wird, dass der Punkt (p, T) auf der vorgenannten Kurve verbleibt. Im dritten Falle spricht man von einem *bivarianten* System, da sowohl p wie T unabhängig von einander variiert werden dürfen, vorausgesetzt, dass der Punkt p, T nicht die Grenzen desjenigen Gebietes verlässt, in dem sich die betrachtete Phase im stabilen Gleichgewicht befindet.

Die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auf den Fall, wo eine Reihe von Stoffen an die Stelle des bisher betrachteten einzelnen Stoffes tritt, bildet die *Phasentheorie* von Gibbs, zu der wir nun übergehen.

26. Gleichgewicht chemischer Systeme⁸²⁾. Unser System sei aus den Massen m_a, m_b, \dots, m_k von k verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, die wir A, B, \dots, K nennen mögen, und stehe unter dem gleichmässigen Drucke p ; die gemeinsame Temperatur des Systems sei T . Wir setzen das System zunächst als homogene Mischung der k Stoffe voraus. Die gesamte Energie U hängt jetzt nicht nur von dem Gesamtvolumen V und der Entropie S ab, sondern auch von den Massen m_a, m_b, \dots, m_k . Man füge die Menge dm_k des Stoffes K hinzu und nenne den Zuwachs der gesamten Energie bei gleich blei-

82) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 3 (1876—1878), p. 108, 343.

bender Grösse des Gesamtvolumens und der Entropie $\mu_k dm_k$; dann wird μ_k von Gibbs als *das Potential des Stoffes K* innerhalb des betrachteten chemischen Systems bezeichnet. Das Differential des Energieausdrucks wird nach dieser Einführung:

$$(144) \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu dm$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial m} = \mu.$$

Betrachtet man verschiedene Systeme derselben Zusammensetzung, bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleichen Verhältnissen der verschiedenen Bestandteile, so werden die Grössen U, S, V, m_a, \dots, m_k sämtlich der Gesamtmasse des betr. Systems proportional sein; es wird daher U eine homogene Funktion ersten Grades von S, V, m_a, \dots, m_k sein und nach dem *Euler'schen Theorem* über homogene Funktionen erhält man⁸³⁾:

$$(145) \quad U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum m_k \frac{\partial U}{\partial m_k} = ST - pV + \sum m \mu.$$

Nach der Definition des thermodynamischen Potentials bei gegebenem Druck folgt für letzteres unmittelbar der einfache Ausdruck:

$$(146) \quad \mathfrak{F}_p = U - TS + pV = \sum m \mu.$$

Spezialisieren wir dies für den Fall eines einfachen Systems ($k = 1$), so ergibt sich einfach $\mathfrak{F}_p = m\mu$, $\mathfrak{F}_p = \mu$. Die *Gibbs'schen Potentiale* μ erweisen sich also als Verallgemeinerungen des für die Masseneinheit eines chemisch einheitlichen Systems berechneten Potentials bei gegebenem Druck. Im allgemeinen Falle sind die Potentiale μ Funktionen der Temperatur, des Druckes und der *prozentualen Zusammensetzung* des Systems, d. h. sie hängen nicht von den absoluten sondern nur von den verhältnismässigen Massen der Bestandteile ab.

Berechnet man dU aus Gleichung (145) und vergleicht diesen Wert mit (144), so ergibt sich:

$$(147) \quad SdT - Vdp + \sum m d\mu = 0.$$

83) Dies kann auch wie folgt bewiesen werden. Man nehme an, dass das Volumen, die Entropie sowie die Masse eines jeden Bestandteiles des Systems um den kleinen Bruchteil $d\varepsilon$ ihrer ursprünglichen Beträge vergrössert wurden:

$$dV = Vd\varepsilon, \quad dS = Sd\varepsilon, \quad dm_k = m_k d\varepsilon.$$

Durch Einsetzen in (144) folgt alsdann

$$dU = (ST - pV + \sum \mu m) d\varepsilon.$$

Das so entstehende System ist dem ursprünglichen in allen Stücken gleich, nur dass seine Gesamtmasse im Verhältnis $1 + d\varepsilon : 1$ grösser ist. Deshalb hat man $U + dU = (1 + d\varepsilon)U$ oder $dU = U d\varepsilon$. Aus den beiden angegebenen Werten von dU folgt durch Gleichsetzen der obige Ausdruck von U .

Die physikalische Bedeutung dieser Gleichung ist von *L. Natanson*⁸⁴⁾ und *J. E. Trevor*⁸⁵⁾ untersucht worden. Nach der Auffassung von *Trevor* stellt Gleichung (144) die Energieänderung eines chemischen Systems dar, soweit sie direkt von äusseren Einwirkungen herrührt, und entsprechend bedeuten die einzelnen Terme in Gleichung (147) diejenigen Energieänderungen, die innerhalb des Systems bei äusseren Einwirkungen Platz greifen und sich wechselseitig kompensieren. Die einzelnen Terme der linken Seite von (147) können dann passend als diejenigen Energiemengen angesprochen werden, die während einer Temperatur- oder Druckänderung von dem einen Potential des Systems auf ein anderes transformiert werden.

Die Gleichungen dieser Nr. enthalten $2k + 5$ Variable, nämlich:

$$U, S, V, m_a, m_b, \dots, m_k, \\ T, p, \mu_a, \mu_b, \dots, \mu_k;$$

andererseits erkennt man aus physikalischen Überlegungen, dass der Zustand des Systems durch $k + 2$ Variable festgelegt ist. Wir werden jetzt zeigen, dass die Kenntnis eines geeigneten Funktionalausdruckes genügt, um die zugehörigen Werte der übrigen Variablen zu bestimmen.

In der That: sind z. B. die Massen m_a, \dots, m_k , das Volumen V und die Entropie S gegeben und ist der Ausdruck der inneren Energie in der Form

$$(148) \quad U = f(S, V, m_a, \dots, m_k)$$

bekannt, so bestimmen sich die übrigen Variablen durch die partiellen Differentialquotienten von U aus den Gleichungen (144).

Sind andererseits die Massen m_a, \dots, m_k , Volumen und Temperatur gegeben, so bildet man nach der Regel von Nr. 16 den Ausdruck

$$(149) \quad \mathfrak{F}_V = U - TS = f(T, V, m_a, \dots, m_k)$$

und erhält die Variablen S, p und μ durch die Ableitungen:

$$(150) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial V}, \quad \mu_i = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial m_i}.$$

Sind wiederum die Massen m_a, \dots, m_k und ausserdem Temperatur und Druck als unabhängige Variable anzusehen, so bildet man das bereits genannte thermodynamische Potential bei gegebenem Druck, nämlich:

$$(151) \quad \mathfrak{F}_P = U - TS + pV = \sum m\mu = f(T, p, m_a, \dots, m_k);$$

84) *L. Natanson*, Ann. Phys. Chem. 42 (1891), p. 178.

85) *J. E. Trevor*, J. physical Chem. (1897), p. 205—220.

die Variablen S , V und μ ergeben sich dann aus den Gleichungen

$$(152) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial T}, \quad V = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}, \quad \mu_i = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial m_i}.$$

Sind endlich V , T und die Potentiale μ_a, \dots, μ_k gegeben, so ist es notwendig und hinreichend, eine funktionale Beziehung zwischen T , μ_a, \dots, μ_k und p zu kennen, sagen wir

$$(153) \quad p = \varphi(T, \mu_a, \dots, \mu_k);$$

alsdann bestimmen sich nämlich die übrigen Variablen nach Gleichung (147) durch die Formeln:

$$(154) \quad \frac{S}{V} = \frac{\partial p}{\partial T}, \quad \frac{m_i}{V} = \frac{\partial p}{\partial \mu_i}.$$

Die gleichen Beziehungen sind auch in dem Falle zu gebrauchen, wo an Stelle des Gesamtvolumens die Gesamtmasse $\sum m_i$ gegeben ist. Denn in diesem Falle erhält man das Volumen aus der Gleichung:

$$(154') \quad V \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \sum m_i.$$

Während wir bisher eine einzelne Phase eines chemischen Systems betrachteten, wollen wir jetzt die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Komplexes verschiedener koexistierender Phasen φ' , φ'' , \dots , $\varphi^{(n)}$ aufsuchen, deren jede aus allen oder aus einem Teil der k Stoffe A, B, \dots, K besteht. Wie in dem Beispiel der Aggregatzustände aus Nr. 24 besteht ein solcher Komplex aus verschiedenen diskreten Teilen, die sich ihrem physikalischen Zustande nach unterscheiden und im Gleichgewichtsfalle neben einander koexistieren können, ohne sich zu einer einzigen Phase zu vereinigen. Als Beispiel für koexistierende Phasen kann uns der Fall dienen, wo kohlenaurer Kalk, Kalk und freie Kohlensäure (CaCO_3 , CaO , CO_2) im Gleichgewicht stehen; wir haben hier *drei Phasen*, die aus den *zwei Bestandteilen* CaO und CO_2 gebildet sind. Bei der Behandlung solcher Komplexe werden wir mit *Gibbs* von dem Einflusse der Gravitation, von capillaren Spannungen, elektrischen Kräften etc. absehen, werden das System als ein nach aussen abgeschlossenes betrachten und überdies voraussetzen, was keine Beeinträchtigung der Allgemeinheit ist, dass das System in eine unnachgiebige Hülle eingeschlossen ist.

In Nr. 24 fanden wir bei einem einzigen Stoff als Bedingung der Koexistenz zweier Phasen, dass ausser Temperatur und Druck die thermodynamischen Potentiale \mathfrak{F}_p für beide Phasen gleich sein mussten. Bei mehreren Stoffen verallgemeinert sich diese Bedingung in der Weise, dass an die Stelle von \mathfrak{F}_p die *Gibbs'schen Potentiale* μ treten, die ja für den Fall eines einzelnen Stoffes in jenes Potential \mathfrak{F}_p über-

gehen. Genauer gesagt: Wenn derselbe Stoff (z. B. K) in irgend zwei Phasen (z. B. φ' und φ'') vorkommt und wenn μ_k' und μ_k'' seine Potentiale in diesen Phasen bedeuten, dann ist für das Gleichgewicht der beiden Phasen erforderlich, dass

$$(155) \quad \mu_k' = \mu_k'';$$

ausserdem muss auch jetzt Druck und Temperatur in allen Phasen gleich sein.

Zum Beweise bildet *Gibbs* die Variation δU der Energie für die Summe der verschiedenen Phasen φ' , φ'' , ..., nämlich

$$\begin{aligned} \delta U &= T' \delta S' - p' \delta V' + \sum \mu' \delta m' \\ &+ T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \sum \mu'' \delta m'' \\ &+ \dots \end{aligned}$$

Diese Variation muss (vgl. Nr. 17a) positiv sein oder verschwinden für alle Änderungen der Variablen, welche die gesamte Entropie des Systems, das Gesamtvolumen und die Gesamtmasse jedes einzelnen Bestandteiles ungeändert lassen; also unter den Bedingungen

$$\begin{aligned} \delta S' + \delta S'' + \dots &= 0, \\ \delta V' + \delta V'' + \dots &= 0, \\ \dots &\dots \dots \dots \\ \delta m_k' + \delta m_k'' + \dots &= 0. \end{aligned}$$

Alsdann ergibt sich aber mit Notwendigkeit:

$$T' = T'' = \dots, \quad p' = p'' = \dots, \quad \mu_k' = \mu_k'' \dots$$

Es entsteht nun die Frage nach der grössten Zahl der Phasen, die aus einer bestimmten Anzahl von Bestandteilen gebildet werden können und deren jede mit jeder anderen im Gleichgewicht stehen kann.

Wir haben gezeigt

1) dass die Existenz irgend einer Phase eine Beziehung zwischen Druck, Temperatur und den Potentialen der chemischen Komponenten des Systems mit sich bringt (Gl. (153));

2) dass wenn verschiedene Phasen dieselbe Komponente enthalten und im Gleichgewicht stehen, die Potentiale der Komponenten in allen Phasen dieselben sein müssen (Gl. 155). Endlich

3) dass Druck und Temperatur in allen Phasen beim Gleichgewichtszustande gleich sein müssen.

Hat man nun k Komponenten, so wird die Zahl der verschiedenen Phasen, die im Gleichgewicht neben einander bestehen können, durch die Anzahl der Gleichungen von der Form

$$p = \varphi(T, \mu_1, \dots, \mu_k)$$

gegeben, die durch *dieselben* Werte der Variablen $p, T, \mu_a, \dots, \mu_k$ befriedigt werden können. Durch blosse Abzählung der Variablen folgt nun:

1) Es können nicht mehr als $k + 2$ Phasen im Gleichgewicht neben einander bestehen, weil sonst die Zahl der Gleichungen die Zahl der willkürlichen Variablen übertreffen würde.

2) Wenn $k + 2$ Phasen thatsächlich koexistieren, so bestimmen die Gleichgewichtsbedingungen die Werte der Variablen vollständig; daher kann dieser Fall nur eintreten, wenn Druck, Temperatur sowie die Potentialwerte μ je einen oder mehrere bestimmte diskrete Werte haben. Solch ein System heisst ein *invariantes*, weil keine Zustandsänderung vorgenommen werden kann, ohne dass das Gleichgewicht einer oder mehrerer Phasen unmöglich wird. Der fragliche Zustand wird als $(k + 2)$ -facher Punkt oder auch als *Multipelpunkt* bezeichnet. Der Tripelpunkt der vorhergehenden Nr. bildet die Spezialisierung für $k = 1$.

3) Bestehen nur $k + 1$ Phasen neben einander, so besitzt das System noch einen Grad der Freiheit und heisst *univariant*. Giebt man entweder Druck oder Temperatur, so sind die Gleichgewichtswerte der übrigen Variablen dadurch vollständig bestimmt.

4) Wenn k Phasen koexistieren, hat das System zwei Grade der Freiheit und heisst *bivariant*. Jetzt können sowohl Druck als Temperatur willkürlich vorgeschrieben werden.

5) Wenn weniger als k Phasen im Gleichgewicht sind, nämlich etwa i , so heisst das System *multivariant* und die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt $k + 2 - i$.

Diese Sätze bilden die *Phasenregel von Gibbs*⁸⁶⁾. Dass die Regel auf wirkliche chemische Prozesse anwendbar ist, ist durch experimentelle Untersuchungen sicher gestellt.

Wenn eine Komponente in einer besonderen Phase gänzlich fehlt, so verlangt der Schluss, der oben zu Gl. (155) führte, dass das Potential dieser Komponente in denjenigen Phasen, an denen sie beteiligt ist, kleiner sein muss, als das Potential sein würde, wenn die Komponente in derjenigen Phase, wo sie fehlt, in einer unendlich kleinen Menge anwesend wäre. Man kann beweisen, dass die Regel über die Anzahl der möglichen Phasen durch die Abwesenheit einer Komponente in einer oder mehreren Phasen nicht hinfällig wird. Hinsichtlich der Unbestimmtheit, die vermöge der unbestimmten Integra-

86) Einen möglichst allgemein gehaltenen Beweis giebt C. H. Wind, Ztschr. phys. Chem. 31 (1899), Jubelband für Van 't Hoff p. 390.

tionskonstanten in den Ausdrücken für Energie und Entropie verursacht wird, gilt dasselbe wie in Nr. 24. Wenn zwei verschiedene Phasen durch eine *kontinuierliche* Folge von Zustandsänderungen mit einander verbunden werden können, fällt die Unbestimmtheit fort.

Es kommt indessen öfters vor, dass Stoffe neben einander auch dann Bestand haben können, wenn die Gleichgewichtsbedingungen der „klassischen“ oder konventionellen Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge überhaupt nicht genau erfüllt sind. So kann Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gemischt werden, ohne dass sie sich vereinigen, während sich unter der Wirkung eines elektrischen Funkens die beiden Bestandteile explosiv vereinigen. Solche Fälle eines „falschen Gleichgewichtes“ sind von *Duhem*⁸⁷⁾ durch die Annahme eines Widerstandes erklärt, ähnlich dem Reibungswiderstande der Statik, welcher dem Übergange der Komponenten von einer Phase in die andere entgegenwirkt. Ist der Potentialunterschied des Stoffes in den beiden Phasen kleiner als der Grenzwert der Reibung, so tritt kein Übergang ein; ist der Potentialunterschied grösser, so bricht das falsche Gleichgewicht zusammen. Wird der Potentialunterschied dem Vorzeichen nach umgekehrt, so wirkt die „Reibung“ im entgegengesetzten Sinne. Eine Trennungskurve für ein wahres Gleichgewicht, wie sie bei nicht vorhandener Reibung gelten würde, wird beiderseits von einem Gebiete falschen Gleichgewichtes begleitet. Überschreitet der den Zustand des Systems repräsentierende Punkt gerade dieses Gebiet, so kann es vorkommen, dass eine Explosion stattfindet. Wie *Duhem* gezeigt hat, lassen die Bedingungen, unter denen dies zu erwarten ist, eine einfache geometrische Deutung zu.

Ein weiteres interessantes Feld der Untersuchung bilden die Reziprozitätssätze, die man erhält, wenn man die verschiedenen Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten der Funktion \mathfrak{F}_p einander gleichsetzt, d. h. die Bedingung dafür hinschreibt, dass $d\mathfrak{F}_p$ ein vollständiges Differential ist. Man erhält so aus (152)

$$(156) \quad \frac{\partial S}{\partial p} = - \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (157) \quad \frac{\partial S}{\partial m} = - \frac{\partial \mu}{\partial T},$$

$$(158) \quad \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial p}, \quad (159) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \text{ etc.}$$

Gl. (158) wurde von *Gibbs* benutzt; Gl. (159) ist von *W. Lash Miller*⁸⁸⁾ studiert, im Zusammenhang mit dem Dampfdruck, dem Siedepunkt und Schmelzpunkt von ternären Mischungen.

87) *P. Duhem*, Théorie thermodynamique de la viscosité etc. Paris 1896; Traité élémentaire de méc. chim. Paris 1897, tome 1, livre 2, p. 201—293.

88) *W. Lash Miller*, J. physical Chem. 1 (1897), p. 633—642.

27. **Thermodynamik des galvanischen Elementes**⁸⁹⁾. Die Anwendung der Thermodynamik auf das galvanische Element wurde zuerst von Lord *Kelvin*⁹⁰⁾ vorgeschlagen, indessen verdankt man die strenge Durchführung der Theorie *Helmholtz*⁹¹⁾ und seinen Nachfolgern. Um den Gegenstand unter den Gesichtspunkt der Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge⁹²⁾ zu bringen, muss man langsame Vorgänge mit schwachem Strom betrachten, bei denen die nicht umkehrbare Verwandlung von Arbeit in Wärme, die beim Durchgange des Stromes durch einen unvollkommenen Leiter stattfindet, zu vernachlässigen ist; man definiert daher ein *umkehrbares Element* dahin, dass sein physikalischer und chemischer Zustand der ursprüngliche wird, wenn man eine Elektrizitätsmenge m das eine Mal in der einen Richtung durch das Element hindurchgehen lässt, und dann die gleiche Menge in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt.

Der Zustand des Elements hängt daher von denselben Variablen (Temperatur, Druck etc.) ab, welche die sonstigen Systeme der Thermodynamik kennzeichnen, zu denen hier noch die Variable m hinzukommt; m bedeutet dabei die gesamte, mit geeignetem Vorzeichen versehene Elektrizitätsmenge, die durch das Element in der positiven Richtung von einer gegebenen Anfangszeit an hindurchgeflossen ist. E sei die elektromotorische Kraft und es werde der Zuwachs dm positiv gerechnet, wenn die Elektrizität im Elemente von der negativen zur positiven Elektrode strömt. Sind die Elektroden beispielsweise mit einem Motor verbunden, so wird die Elektrizitätsmenge dm , indem sie von der positiven zu der negativen Elektrode übergeht, die äussere Arbeit Edm verrichten. Es entspricht daher der allgemeinen Koordinate m als zugehörige allgemeine Kraftkomponente E ; m und E spielen hier dieselbe Rolle wie Volumen und Druck in den gewöhnlichen thermodynamischen Gleichungen.

Wenn der Zustand des Elementes nur von zwei Variablen, z. B. den Werten von T und m abhängt, haben wir

$$(160) \quad dU = TdS - Edm;$$

bilden wir das thermodynamische Potential \mathfrak{F}_m , welches hier durch $\mathfrak{F}_m = U - TS$ zu definieren ist, so wird

$$d\mathfrak{F}_m = -SdT - Edm.$$

89) *E. F. J. Love*, Thermodynamics of the voltaic cell, Austral. Assoc. Rep. Sydney 1898.

90) Lord *Kelvin*, Phil. Mag. (4), 2 (1851), p. 429; Papers 1, p. 472.

91) *H. v. Helmholtz*, Berl. Ber. 1882, pp. 22, 825; 1883, p. 647; 1887, p. 749; Abhdlg. 2, 3.

92) *F. Braun*, Ann. Phys. Chem. 5 (1878), p. 182.

Hieraus folgt, da $d\mathfrak{F}_m$ ein vollständiges Differential ist, mit Rücksicht auf (160):

$$(161) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m = \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T + E \right).$$

Mit Benutzung eines neuen Zeichens λ erhält man:

$$(162) \quad \lambda = - \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m.$$

Das Interesse dieser Gleichung, welche als *Helmholtz'sche* Gleichung bekannt ist, liegt in der physikalischen Bedeutung von λ . λ bedeutet nämlich den Verlust an innerer Energie infolge von chemischen Umsetzungen, die in dem Stromkreise bei festgehaltener Temperatur von der Einheit der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge bewirkt werden. Diese Energieänderung ist genau ebenso gross, als ob dieselben Mengen der verschiedenen im Element vorhandenen Stoffe dieselben Reaktionen unter irgend welchen anderen Umständen eingingen, wobei sich die Energie als Wärme entwickeln würde. Da nun die Mengen der verschiedenen Stoffe, welche sich verbinden, wenn der Strom Eins während der Zeit Eins durch das Element fliesst, die elektrochemischen Äquivalente dieser Stoffe genannt werden, so können wir sagen: λ ist gleich der algebraischen Summe der Bildungswärmen für je ein elektrochemisches Äquivalent der in der Zelle wirksamen Stoffe (die Bildungswärmen natürlich in Arbeitseinheiten gerechnet).

In dem (durch eine Gasbatterie realisierten) Falle, wo die Zelle eine Ausdehnung eines Stoffes unter äusserem Druck bewirkt, ist Gl. (160) zu ersetzen durch:

$$dU = TdS - Edm - pdV;$$

das thermodynamische Potential bei gegebenem Druck lautet jetzt

$$\mathfrak{F}_{m,p} = U - TS + pV$$

und liefert

$$d\mathfrak{F}_{m,p} = -SdT - Edm + Vdp.$$

Wegen der Integrabilitätsbedingung haben wir jetzt

$$(163) \quad -\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad -\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial p}.$$

Die erste dieser Gleichungen zeigt, dass die elektromotorische Kraft einer Zelle mit dem Druck wächst oder abnimmt, je nachdem das Volumen der Zelle durch die Erzeugung des elektrischen Stromes verkleinert oder vergrössert wird.

Da nach dem *Faraday'schen* Gesetz der Elektrolyse $\partial V/\partial m$ konstant ist, hat man

$$\frac{\partial V}{\partial m} = \frac{V_0 - V_1}{m},$$

wo m diejenige Elektrizitätsmenge bedeutet, bei deren Durchgang das Volumen von V_1 auf V_0 zunimmt. Man erhält dann

$$(164) \quad E_1 - E_0 = \int \frac{V_0 - V_1}{m} dp,$$

einen Ausdruck, der sich leicht integrieren lässt a) für feste Körper und Flüssigkeiten, wo V nahezu unabhängig von p ist, b) für Gase, die dem *Boyle'schen* Gesetze genügen. Die Ergebnisse sind von *Gilbault*⁹³⁾ mit der Erfahrung verglichen.

Einen etwas anderen Weg hat *Gibbs*⁹⁴⁾ eingeschlagen. Dieser leitet, indem er den *Carnot'schen* Kreisprozess auf das *Galvani'sche* Element anwendet, die Formel

$$(165) \quad E = \lambda \frac{T_0 - T}{T_0}$$

ab, in der T_0 die „Übergangstemperatur“ bedeutet, d. h. diejenige Temperatur, bei der die chemischen Reaktionen, die den Strom erzeugen, in beiderlei Richtung vor sich gehen können. Die letztere Gleichung ist experimentell durch *Cohen*⁹⁵⁾, *van 't Hoff* und *Bredig*⁹⁶⁾ bestätigt worden.

IV. Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus den Prinzipien der Mechanik⁹⁷⁾.

28. **Übersicht über die verschiedenen Methoden.** Die Molekularphysik ist innig mit der Vorstellung verknüpft, dass das, was wir Wärmeenergie nennen, nichts anderes als Bewegungsenergie der Körpermoleküle ist. Diese Vorstellung erklärt leicht den ersten Hauptsatz, der dann nichts anderes als das Energieprinzip der rationellen Mechanik wird; aber die Stellung des zweiten Hauptsatzes innerhalb der Molekularphysik ist nicht so einfach. Viele Schriftsteller haben durch dynamische Überlegungen Gleichungen abgeleitet, welche der thermodynamischen Gleichung $dQ = TdS$ ähneln; indessen während man auf solche Weise verstehen kann, wie Wärmerecheinungen in einem System von Molekülen auftreten können, deren Einzelbewegungen den Gleichungen der rationellen Mechanik genügen, kann man doch

93) *H. Gilbault*, Toulouse, Ann. 5 (1891), p. 5; Paris, C. R. 113 (1891), p. 465.

94) *J. W. Gibbs*, Brit. Assoc. Rep. 1886, p. 388; 1888, p. 343; *Lodge*, Brit. Assoc. Rep. 1887, p. 340.

95) *Cohen*, Ztschr. physikal. Chem. 14 (1894), p. 53, 535.

96) *Cohen, van 't Hoff* und *Bredig*, Ztschr. physikal. Chem. 16 (1895), p. 453.

97) Ausführlicher berichten über diesen Gegenstand *G. H. Bryan* und *J. Larmor*, Brit. Assoc. Rep. Part 1 1891, p. 85, Part 2 1894, p. 64. Vgl. auch Enc. IV Art. *Voss*: Die Prinzipien der rationellen Mechanik, insbes. Nr. 48.

nicht sagen, dass irgend eine jener Überlegungen es uns ermöglicht hätte, den zweiten Hauptsatz zu entdecken, wenn wir nicht auf Grund der Erfahrung von seiner Gültigkeit gewusst hätten.

Die frühesten dynamischen Erklärungen des zweiten Hauptsatzes scheinen zu sein: die Untersuchungen von *Rankine*⁹⁸⁾, die auf der sog. Hypothese der Molekularwirbel beruhen, die statistischen Betrachtungen von *L. Boltzmann*⁹⁹⁾, die auf der kinetischen Gastheorie fassen, die Beweise von *R. Clausius*¹⁰⁰⁾ und *C. Szily*¹⁰¹⁾, die sich auf das *D'Alembert'sche* oder *Hamilton'sche* Prinzip gründen, verbunden mit einer, gewöhnlich nicht klar ausgesprochenen Annahme, die wir die „Hypothese der stationären oder quasi-periodischen Bewegungen“ nennen werden. Eine andere Methode, die auf der Betrachtung monocyclischer und verwandter Systeme beruht, rührt von *H. v. Helmholtz*¹⁰²⁾ her, während der Grundgedanke dieser Methode wenn auch in weniger bestimmter Form wohl schon früher, z. B. in den vorher genannten Arbeiten von *Rankine* auftritt.

Was insbesondere das historische Verhältnis der Arbeiten von *Clausius* und *Szily* angeht, sei die folgende Bemerkung vorangeschickt: Im Jahre 1872 wies *C. Szily*¹⁰¹⁾ darauf hin, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nichts anderes sei als das *Hamilton'sche* Prinzip der variierenden Wirkung. Demgegenüber machte *Clausius* geltend, dass die üblichen Formen des *Hamilton'schen* Prinzipes sich nur auf Systeme mit konservativen Kräften beziehen, während der zweite Hauptsatz seinem Wesen nach auf die Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt angewandt werden soll, wobei die äusseren, auf den Arbeitsstoff wirkenden Kräfte nicht aus einem einwertigen Potential abgeleitet werden können. *Szily's* Untersuchung enthielt manche Fehler; namentlich unterschied er nicht deutlich zwischen dem Wärmezuwachs dQ und dem Energiezuwachs dU . Andererseits scheint *Clausius*, der die *Hamilton'schen* Arbeiten wohl nur aus zweiter Hand kannte, den Begriff des *Hamilton'schen* Prinzipes zu eng gefasst und bei seinen Arbeiten das *Hamilton'sche* Prinzip

98) *W. J. M. Rankine* Phil. Mag. (4) 10 1855), p. 354, 411; 1875, p. 241; Papers London 1881 p. 16.

99) *L. Boltzmann*, Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes, Wiener Ber. 63 (2).

100) *R. Clausius*, Bonn. Sitz. Ber. (1869—70) p. 167; Phil. Mag. (4) 42 (1871) p. 161.

101) *C. Szily*, Ann. Phys. Chem. 145 (1872), p. 339; 149 (1873), p. 74; Phil. Mag. (4) 43 (1872), p. 339; (5) 1 (1876), p. 21.

102) *H. von Helmholtz*, J. f. Math. 97 (1884), p. 111, 317.

implizite neu abgeleitet zu haben. Die Darstellung in den früheren Arbeiten von *Clausius* war äusserst mühsam und undurchsichtig; es bedurfte einer langen Reihe von Schriften zum Teil polemischen Inhalts, die während der Jahre 1871—76 von *Clausius* und *Szily* publiziert wurden, bis der Gegenstand einigermaßen klargestellt war.

Die einschlägigen Untersuchungen zerfallen in zwei Klassen, nämlich in solche, welche hinsichtlich der Molekularbewegungen ein bestimmtes Verteilungsgesetz, z. B. das *Boltzmann-Maxwell'sche* Gesetz der kinetischen Gastheorie zu Grunde legen, und in solche, welche von einem derartigen Gesetz unabhängig sind, dafür aber andere Annahmen einführen. Die Untersuchungen der ersten Klasse beziehen sich spezieller auf Gase und werden in dem Art. V 9 besprochen werden; wir werden uns hier auf die Arbeiten der zweiten Klasse beschränken.

Die Unterscheidung zwischen Wärme- und Arbeits-Energie bringt die Einführung von zwei verschiedenen Sorten von Koordinaten mit sich, nämlich der *kontrollierbaren Koordinaten*, deren Abänderung sichtbare Änderungen im System hervorbringt, und der *unkontrollierbaren Koordinaten*, welche die Stellung des einzelnen Moleküls definieren. Die letzteren Koordinaten befinden sich in fortgesetzter Veränderung, aber die einzigen wahrnehmbaren Veränderungen finden statt, wenn dem Körper als Ganzem Energie durch diese Koordinaten mitgeteilt wird, eine Energie, die wir Wärme nennen und mit dQ bezeichnen. Die Energie, die dem Körper durch Abänderung der kontrollierbaren Koordinaten mitgeteilt wird, ist in unserer Bezeichnung $-dW$.

29. Stationäre oder quasi-periodische Bewegungen¹⁰³). Das zu betrachtende System bestehe aus den Molekülen m_1, m_2, \dots , die sich in den Punkten $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), \dots$ befinden. Die kontrollierbaren Koordinaten seien p_1, p_2, \dots . L sei die lebendige Kraft speziell der Molekularbewegung und V die gesamte potentielle Energie für beide Arten von Koordinaten, so dass

$$(166) \quad \left\{ \begin{array}{l} L = \frac{1}{2} \sum m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \\ \delta V = \sum \left(\frac{\partial V}{\partial x} \delta x + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{\partial V}{\partial z} \delta z \right) + \sum \frac{\partial V}{\partial p} \delta p. \end{array} \right.$$

Man beweist leicht, dass¹⁰⁴)

103) *R. Clausius*, „Abhandl.“ 2, p. 299 ff.; *Ann. Phys. Chem.* 142 (1871), p. 433; *Suppl.* 7 (1876), p. 215; 146 (1872), p. 585 und *Phil. Mag.* (4) 44 (1872), p. 365; (4) 46 (1873), p. 236 etc.

104) Vgl. z. B. *Thomson* und *Tait*, *Natural Philosophy*, 2. Aufl., Cambridge 1883 1 § 327.

$$(167) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \int_{t_1}^{t_2} 2L dt &= \left[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z) \right]_{t_1}^{t_2} \\ &+ \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \delta L - \sum m (\ddot{x} \delta x + \ddot{y} \delta y + \ddot{z} \delta z) \right\} dt. \end{aligned} \right.$$

Nach dem *D'Alembert'schen* Prinzip ist aber

$$\sum m (\ddot{x} \delta x + \ddot{y} \delta y + \ddot{z} \delta z) + \sum \left(\frac{\partial V}{\partial x} \delta x + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{\partial V}{\partial z} \delta z \right) = 0;$$

da nun V sowohl von den kontrollierbaren wie von den molekularen Koordinaten abhängt, kann man mit Rücksicht auf (166) statt (167) schreiben:

$$(167') \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \int_{t_1}^{t_2} 2L dt &= \left[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z) \right]_{t_1}^{t_2} \\ &+ \int_{t_1}^{t_2} (\delta L + \delta V - \sum \frac{\partial V}{\partial p} \delta p) dt. \end{aligned} \right.$$

In der Thermodynamik vernachlässigt man allgemein die kinetische Energie der sichtbaren Bewegung eines Körpers, d. h. die kinetische Energie, die der Änderung der kontrollierbaren Koordinaten entspricht. Schliessen wir uns dem an, so wird

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p} \delta p = -\delta W,$$

wo δW die gesamte äussere Arbeit bedeutet, die bei einer Veränderung der kontrollierbaren Koordinaten geleistet wird. Nach dem ersten Hauptsatz gilt aber

$$\delta Q = \delta U + \delta W = \delta L + \delta V + \delta W.$$

Mithin ergibt sich aus (167')

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} 2L dt = \left[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z) \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \delta Q dt.$$

Setzt man noch das Zeitintervall $t_2 - t_1$ gleich ni , unter n eine ganze Zahl verstanden, und deutet man die Bildung von Mittelwerten durch einen über dem fraglichen Buchstaben angebrachten Strich an, so folgt

$$\delta (2ni\bar{L}) = \left[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z) \right]_{t_1}^{t_2} + ni \delta \bar{Q}$$

oder

$$(168) \quad \frac{\delta \bar{Q}}{\bar{L}} = \delta \log (i\bar{L})^2 - \frac{\left[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z) \right]_{t_1}^{t_2}}{ni\bar{L}}.$$

Wir wollen nun als Definition einer quasiperiodischen Molekularbewegung festsetzen: *i* soll so gewählt werden können, dass

$$(169) \quad \frac{[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z)]_t^2}{ni \bar{L}}$$

entweder gleich Null wird oder unbegrenzt abnimmt, wenn man *n* unbegrenzt wachsen lässt; *i* definieren wir in diesem Falle als Quasi-Periode des Systems. Trifft unsere Bedingung zu, so gilt einfach

$$(170) \quad \frac{\delta \bar{Q}}{\bar{L}} = \delta \log (i \bar{L})^2.$$

Folgen die Quasi-Perioden rasch aufeinander, während die Änderungen der kontrollierbaren Koordinaten und der Wärmefluss hinreichend langsam vor sich gehen, so kann man δQ an Stelle von $\delta \bar{Q}$ schreiben. Die vorige Gleichung sagt nun aus, dass \bar{L} ein integrierender Nenner von δQ ist und ist mithin dem thermodynamischen Satze analog, dass T ein integrierender Nenner von δQ ist. Manche physikalische Überlegungen lassen es glaubhaft erscheinen, dass die absolute Temperatur eines und desselben Körpers dauernd der kinetischen Energie seiner Moleküle proportional sei; wenn dies allgemein richtig wäre, so würde Gl. (170) sich mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik decken.

Man beachte, dass die Endgleichung (170) unabhängig von *n* ist und daher durch Vergrößerung von *n* nicht geändert wird, dass man ferner statt *i* irgend ein Vielfaches von *i* setzen kann, ohne den Wert von $\delta \log (i \bar{L})^2$ zu beeinflussen, so dass eine genaue Kenntnis von *i* nicht erforderlich ist. Unzweifelhaft liegt in der Definition von *i* eine begriffliche Schwierigkeit¹⁰⁵). Im Falle der monocyclischen Systeme (s. u.) oder rein periodischer Bewegungen ist die Bedeutung von *i* leicht zu verstehen; nicht so in allgemeineren Fällen.

Die Annahme der Quasi-Periodizität in der obigen Form lässt sich allgemein rechtfertigen, wenn man es mit einem System zu thun hat, welches nach der Ausdrucksweise von Boltzmann „molekular ungeordnet“ ist. Bei der stationären Bewegung eines solchen Systems sind entgegengesetzte Geschwindigkeitsrichtungen gleich wahrscheinlich; überdies führt der Umstand, dass die Bewegungen der einzelnen Moleküle unkontrollierbar sind, zu dem Schlusse, dass bei allen in Wirklichkeit vorkommenden Lagenänderungen die Verschiebungen

105) Am deutlichsten spricht sich Clausius hierüber in der Arbeit: Über einen neuen mechanischen Satz, Bonn. Ber. (1873), p. 137; Ann. Phys. Chem. 150 (1873), p. 106; Phil. Mag. (4) 46 (1873), p. 236, aus.

δx , δy , δz unabhängig sind von den Geschwindigkeitskomponenten \dot{x} , \dot{y} , \dot{z} ¹⁰⁶). Alsdann ist $\sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z)$ eine Grösse, die mit der Zeit fluktuiert und im Mittel Null ist; die Fluktuationen, die den Bewegungsänderungen der einzelnen Moleküle entsprechen, werden klein sein und werden in der Zeit nicht systematisch anwachsen. Nimmt man also die Zeit ni hinreichend gross im Verhältnis zu derjenigen Zeit i , in der sich diese Fluktuationen abspielen, so kann man in der That behaupten, dass der Ausdruck (169) beliebig klein gemacht werden kann. Man bemerke noch, dass der Begriff der Unkontrollierbarkeit die Annahme einschliesst, dass die Molekularbewegungen sehr rasche sind und dass die Zeitintervalle, die wir bei den Zustandsänderungen des Körpers als Ganzes zu betrachten haben, gross sind gegenüber der Zeit der Fluktuation der Molekularbewegungen.

30. Monocyklische Systeme. Ganz ähnliche Folgerungen hat *Helmholtz*¹⁰²) aus der Betrachtung der monocyklischen Systeme abgeleitet.

Ein System heisst monocyklisch oder polycyklisch, wenn es eine oder mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen enthält, entsprechend einer oder mehreren „cyklischen“ Koordinaten. Die besonderen Eigenschaften, die einer cyklischen Koordinate zukommen, sind folgende:

1) Die kinetische und potentielle Energie hängt nicht von den cyklischen Koordinaten q_b selbst ab; in die kinetische Energie gehen nur die Geschwindigkeitskoordinaten \dot{q}_b ein.

2) Bei Zustandsänderungen des Systems sind die Geschwindigkeiten der nichtcyklischen kontrollierbaren Koordinaten (q_a), sowie die Beschleunigungen der cyklischen und nichtcyklischen Koordinaten klein.

Bedeutet H die *Lagrange'sche* Funktion $H = L - V$, so geben die allgemeinen *Lagrange'schen* Gleichungen:

$$P = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial H}{\partial q}$$

für die allgemeinen Kraftkoordinaten P_b auf Grund der Festsetzungen 1) und 2):

$$(171) \quad P_b = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_b} \right) = \frac{dp_b}{dt},$$

wo p_b die zu q_b gehörige allgemeine Impulskoordinate ist.

106) Hätte man es andererseits in der Hand die Bewegungen der einzelnen Moleküle in dem Sinne zu beeinflussen, dass ihre Verschiebungen in Beziehung treten zu ihren Geschwindigkeiten, so würde ersichtlich die gesamte Energie der Molekularbewegung in mechanische Energie verwandelt werden können und der zweite Hauptsatz würde hinfällig werden.

Infolgedessen wird die an den Koordinaten q_b geleistete Arbeit

$$(172) \quad dQ = \Sigma P_b \dot{q}_b dt = \Sigma \dot{q}_b \frac{dp_b}{dt} dt = \Sigma \dot{q}_b dp_b$$

und der cyklische Teil der kinetischen Energie lautet als homogene Funktion der Geschwindigkeitskoordinaten:

$$2L_b = \Sigma \dot{q}_b p_b.$$

Für ein monocyclisches System gilt insbesondere:

$$dQ = \dot{q}_b dp_b, \quad 2L_b = \dot{q}_b p_b,$$

woraus man schliesst

$$(173) \quad \frac{dQ}{\dot{q}_b} = dp_b \quad \text{sowie} \quad \frac{dQ}{L_b} = 2d(\log p_b).$$

Es sind also sowohl \dot{q}_b wie L_b integrierende Nenner von dQ . Dies entspricht der bekannten Thatsache, dass ein Differentialausdruck stets unendlich viele integrierende Faktoren zulässt, wenn er einen solchen Faktor besitzt. So ist auch in der Thermodynamik die Temperatur nicht der einzige integrierende Nenner von dQ . *Helmholtz* betont daher, dass der zweite Hauptsatz nicht durch die Angabe erschöpft wird, dass dQ überhaupt einen integrierenden Nenner besitzt; vielmehr ist in die Aussage des zweiten Hauptsatzes aufzunehmen, dass der integrierende Nenner die Eigenschaft der Temperatur besitze, die in dem Satze enthalten ist, dass „Wärme von dem wärmeren nach dem kälteren Körper überzugehen strebt“.

In dem allgemeinen Fall eines polycyclischen Systems wird dQ im allgemeinen keinen integrierenden Nenner besitzen, es sei denn, dass besondere Bedingungen erfüllt sind. Eine solche Bedingung wäre die folgende: Man nehme hinsichtlich der Zustandsänderungen des Systems an, dass die cyklischen Geschwindigkeitskoordinaten beständig ihren Anfangswerten proportional sind. Bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor mit n und deutet Anfangswerte durch den Index 0 an, so wird

$$\dot{q}_b = n\dot{q}_b^0, \quad p_b = np_b^0, \quad L = n^2 L^0,$$

wobei jetzt n die einzige Variable ist, und

$$dQ = \Sigma n\dot{q}_b^0 d(np_b^0) = ndn \Sigma \dot{q}_b^0 p_b^0 = 2ndn L^0,$$

mithin

$$(174) \quad \frac{dQ}{L} = 2d \log n.$$

Diese Gleichung steht wieder in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz und den Überlegungen von *Clausius* und *Szily*.

Eine andere Ableitung desselben Resultats giebt *J. J. Thomson*¹⁰⁷⁾. Bei dieser scheinen die notwendigen Voraussetzungen die folgenden zu sein:

1) Die kinetische Energie enthält keine Produkte $\dot{q}_a \dot{q}_b$ von kontrollierbaren in unkontrollierbare Geschwindigkeitskoordinaten, sie ist vielmehr von der Form

$$L = L_a + L_b.$$

2) Wenn die kinetische Energie der Molekularbewegung L_b eine der kontrollierbaren Koordinaten q_a enthalten sollte, so muss dieses in einem dem ganzen Ausdruck L_b gemeinsamen Faktor geschehen, oder mit anderen Worten, L_b muss die Form haben $f(q_a) \cdot \varphi(\dot{q}_b)$. Träfe dieses nämlich nicht zu, so würden die wahrnehmbaren Erscheinungen von einzelnen Molekülgruppen mehr wie von anderen beeinflusst werden.

31. Mechanische und statistische Bilder. Eine Anzahl von Beispielen für monocyclische Systeme sind von *Boltzmann*¹⁰⁸⁾ u. a. angegeben. Ein *Watt'scher* Regulator an der Dampfmaschine ist ein einfaches Beispiel dieser Art, aber eine noch einfachere Verwirklichung eines monocyclischen Systems liefert eine Welle mit einem radial von ihr auslaufenden Arm, beide massenlos gedacht. Auf diesem Arm kann ein Knopf von der Masse m entlanggleiten und die Lage des Knopfes lässt sich durch einen in geeigneter Weise über eine Rolle geführten Faden regulieren oder „kontrollieren“ (vgl. den mittleren Teil der Fig. 6). Den Abstand r des Knopfes von der Wellenmittellinie hat man als die kontrollierbare Koordinate anzusehen, der Umdrehungswinkel θ der Welle bildet die cyclische Koordinate. Man zeigt leicht, dass für langsame Bewegungen des Knopfes, bei denen die kinetische Energie der radialen Bewegung vernachlässigt werden kann:

$$\frac{dQ}{L} = 2d \log (r^2 \theta),$$

wo dQ die an der Koordinate θ geleistete Arbeit bezeichnet. Bedeutet p den zu θ gehörigen Drehimpuls, i die Dauer einer vollen Umdrehung, so ist die rechte Seite gleich $d \log (p^2)$; dafür kann man auch, da $r^2 \dot{\theta} = 2L/m\dot{\theta} = Li/m\pi$ ist, schreiben $d \log (iL)^2$. Die erstere Schreibweise entspricht den Entwicklungen von Nr. 30, die letztere denen von Nr. 29.

107) *J. J. Thomson*, Applications of Dynamics chap. VI, p. 94 der engl. Ausgabe.

108) *L. Boltzmann*, J. f. Math. 98 (1885), p. 85; Vorlesungen über *Maxwell's* Theorie, 1, Leipzig 1891, p. 8—23.

Eine Abänderung¹⁰⁹⁾ dieses Mechanismus entsteht, wenn man die Welle mit zwei Scheiben *C* und *D* versieht, welche nacheinander in Berührung mit zwei Scheiben *A* und *B* gebracht werden können (vgl. Fig. 6). Die Scheiben *A* und *B* mögen sich mit den unver-

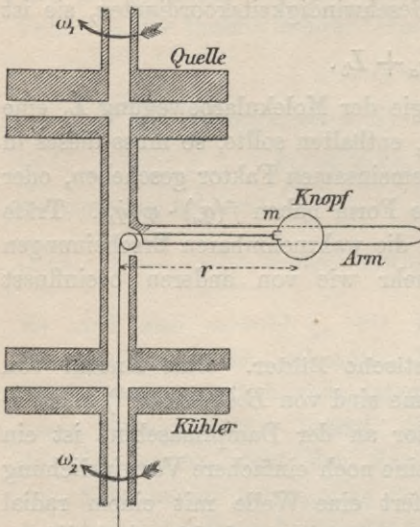


Fig. 6.

änderlichen Winkelgeschwindigkeiten ω_1 und ω_2 umdrehen und übertragen, wenn sie nach einander mit den Scheiben *C* oder *D* in Berührung sind, diese Geschwindigkeiten auf die Welle. Dieses System kann man ein genaues Gegenstück eines Carnot'schen Kreisprozesses ausführen lassen, wobei die Scheiben *A* und *B* die Rolle von Quelle und Kühler, die Winkelgeschwindigkeit die Rolle der Temperatur, und der zugehörige Drehimpuls die Rolle der Entropie spielt. Den Isothermen des Kreisprozesses, längs denen der Arbeitsstoff in Berührung mit

Quelle oder Kühler ist, entsprechen hier diejenigen Vorgänge, bei denen die Welle gleichförmig rotiert und sich bzw. mit ihrer oberen oder unteren Scheibe gegen *A* oder *B* gegenlegt, während gleichzeitig der Drehimpuls mit der Stellung des Knopfes sich verändert. Den adiabatischen Linien des Kreisprozesses entspricht die freie Umdrehung der Welle, welche bei konstantem Drehimpuls verläuft, während gleichzeitig die Winkelgeschwindigkeit von ω_1 nach ω_2 abnimmt oder umgekehrt von ω_2 bis ω_1 zunimmt, in dem Maasse wie der Knopf an seiner Führung entlang gleitet. Sind Q_1 und Q_2 die Energiemengen, die das System von der schneller laufenden Scheibe aufnimmt oder die es an die langsamer laufende abgibt, so lässt sich zeigen, dass $Q_1/\omega_1 = Q_2/\omega_2$, entsprechend der thermodynamischen Gleichung $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$.

Boltzmann¹¹⁰⁾ hat ferner gezeigt, dass man von einem einzelnen Teilchen ausgehend, dessen Bewegung monocyclische Eigenschaften nicht zu haben braucht, allemal ein monocyclisches System konstruieren kann, indem man eine grosse Anzahl solcher Teilchen oder Körper hintereinander anordnet.

109) G. H. Bryan, Rep. Brit. Assoc. 1891 p. 108.

110) L. Boltzmann, J. f. Math. 98, (1885) p. 68.

Z. B. ist ein einzelnes Teilchen, welches eine Ellipse unter einer vom Brennpunkte ausgehenden Kraft a/r^2 beschreibt, für sich nicht monocyclisch; wohl aber bildet ein Strom von solchen Teilchen, dessen Dichtigkeit an jeder Stelle unabhängig von der Zeit ist — also eine Art Saturnsring — ein monocyclisches System. Hier findet *Boltzmann*

$$dQ = Ld \log \frac{a^2}{L};$$

als cyclische Koordinate kann dabei diejenige Massensumme gewählt werden, die durch irgend einen Querschnitt bis zur Zeit t hindurchgeht.

Ein anderes Beispiel liefert ein Strom von Teilchen von der Gesamtmasse m , welche geradlinige Schwingungen unter dem Einfluss eines konservativen Kraftfeldes ausführen. Hierbei wird $dQ = 2Ld \log(iL)$, wo i die Schwingungsdauer. Die allgemeinen Geschwindigkeits- und Impulskordinaten können dabei wie folgt gewählt werden

$$\dot{q}_b = \frac{m}{i}, \quad p_b = \frac{2iL}{m}.$$

In dem besonderen Fall, wo ein Strom von Teilchen zwischen zwei parallelen elastischen Wänden im Abstand a voneinander, hin und her reflektiert wird, sei v die Geschwindigkeit des Stromes, $\frac{1}{2}m$ die ganze Masse, die sich in der einen oder anderen Richtung bewegt; dann sind die allgemeinen Geschwindigkeits- und Impulskordinaten sowie die kinetische Energie in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Festsetzungen gegeben durch

$$\dot{q}_b = \frac{mv}{2a}, \quad L = \frac{2a^2 \dot{q}_b^2}{m}, \quad p_b = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_b} = 2av.$$

Dieses System ist strenge monocyclisch. Betrachtet man aber einen Strom von Teilchen, der von den vier Seiten eines rechtwinkligen Kastens unter den Winkeln D und $90^\circ - D$ zurückgeworfen wird, so erhält man ein System, welches nicht monocyclisch ist, sofern Änderungen in der Grösse des Winkels D in Betracht gezogen werden.

Boltzmann hat schliesslich gezeigt, dass ein Gas, dessen Molekeln nach dem *Boltzmann-Maxwell*'schen Gesetz verteilt sind, ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die monocyclischen Systeme von *Helmholtz*, und dass die mittlere kinetische Energie der Translationsbewegung seiner Teilchen ein integrierender Nenner von dQ wird. Näheres hierüber vgl. Art. V 9.

32. Analogien zum Wärmegleichgewicht. Der Satz, dass die absolute Temperatur ein integrierender Nenner von dQ ist, setzt uns nur in den Stand, *verschiedene Temperaturen an dem gleichen Körper* zu vergleichen. Will man den zweiten Hauptsatz auf dynamischem

Wege vollständig beweisen, so hat man (a) zu definieren, wann zwei verschiedene Körper im Wärmegleichgewicht sind, um so zu einer Definition des Begriffes „gleiche Temperaturen in verschiedenen Körpern“ zu gelangen und (b) die nichtumkehrbaren Prozesse in die Mechanik einzuordnen. In beiden Richtungen lässt der augenblickliche Stand der Wissenschaft noch viel zu wünschen übrig.

*Helmholtz*¹¹¹⁾ hat ein dynamisches Bild des Wärmegleichgewichts zwischen zwei Körpern ausgearbeitet, indem er die Bedingung dafür aufstellte, dass zwei monocyclische Systeme miteinander gekoppelt werden können, ohne dass Energie von dem einen zu dem andern System übergeht; als Beispiel denke man an zwei rotierende Wellen, die bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit miteinander gekoppelt werden. Lautet die genannte Bedingung dahin, dass die integrierenden Divisoren von dQ für beide Systeme gleich sein müssen, so heisst die Koppelung *isomor*. *Helmholtz* findet nun, dass die allgemeinsten Formen η_1, η_2 des integrierenden Nenners bei isomorer Koppelung für beide Systeme diese sind:

$$\eta_1 = L_1 \left(\frac{\alpha}{p_1} \right)^{2c}, \quad \eta_2 = L_2 \left(\frac{\beta}{p_2} \right)^{2c}$$

(α, β und c Konstante, p_1, p_2 die cyclischen Impulskoordinaten, L_1, L_2 die lebendigen Kräfte der cyclischen Koordinaten in beiden Systemen).

Um weiterhin der Bedingung zu genügen, dass, wenn zwei Körper im Wärmegleichgewicht mit einem dritten sind, sie auch im Wärmegleichgewicht miteinander stehen, muss man verlangen, dass die Koppelungsbedingungen die Form haben

$$\varphi_1 = \psi_2 = \chi_3,$$

wo φ_1 nur von den Koordinaten und Zustandsgrössen des ersten, ψ_2 von denen des zweiten, χ_3 von denen des dritten Körpers abhängt. Die allgemeinste Form der Grösse S , welche der Entropie des Systems entspricht, nachdem das erste und zweite System miteinander gekoppelt sind, wird mittels der allgemeinen Impulskoordinaten p_1 und p_2 durch eine Gleichung der folgenden Form bestimmt:

$$X(S) = \Phi(p_1) + \Psi(p_2) + C,$$

wo Φ, Ψ, X willkürliche Funktionen bedeuten.

Nimmt man an, dass Energie von der Form dQ nur dadurch einem monocyclischen System mitgeteilt oder entzogen werden kann, dass es mit einem andern monocyclischen System gekoppelt wird (man vergleiche das oben beschriebene Modell eines *Carnot'schen*

111) *H. von Helmholtz*, J. f. Math. 97 (1884), p. 134.

Kreisprozesses), so ergibt sich das dynamische Gegenbild für die begrenzte Arbeitsfähigkeit der Wärme in umkehrbaren Prozessen unmittelbar.

Analogien für das Wärmegleichgewicht, die auf der kinetischen Gastheorie beruhen, sind von *J. J. Thomson*¹¹²⁾, sowie gemeinsam von *Boltzmann* und dem Ref.¹¹³⁾ untersucht.

33. Nichtumkehrbare Erscheinungen. Diese aus der reinen Dynamik zu erklären ist unmöglich, denn die dynamischen Gleichungen stellen stets nur umkehrbare Bewegungen dar¹¹⁴⁾. Widerstände nach Art der Reibung oder Viskosität in diese Gleichungen einzuführen, verbietet sich hier von selbst. Denn das Vorhandensein von solchen Widerständen setzt die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme voraus, während es doch umgekehrt die eigentliche Aufgabe der mechanischen Wärmetheorie ist, die Wärmeenergie auf Mechanik zurückzuführen. Andererseits würde es dem ersten Hauptsatz widersprechen, die von den Widerständen verzehrte Arbeit als verlorene Arbeit anzusehen.

Es giebt zwei Wege, um diese Schwierigkeit zu überwinden:

1) Bekanntlich wird Wärme in ausgiebigem Maasse durch Strahlung fortgepflanzt; eine vollständige Wärmetheorie müsste also nicht nur die Dynamik der Moleküle, sondern auch die des umgebenden Äthers in Rechnung ziehen. Die Nichtumkehrbarkeit wird alsdann durch die Annahme eingeführt, dass Wellenbewegungen von dem Sitze der Gleichgewichtstörung ausstrahlen und nur teilweise dahin zurück konvergieren.

Wir verfolgen diesen Weg nicht, weil er in die Physik des Äthers gehört und in Art. 23 besprochen werden wird.

2) Die Einführung von *Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen*, die übrigens auch auf dem ersten Wege zu Hülfe genommen werden, eröffnet einen zweiten Ausweg aus diesen Schwierigkeiten. Wenn wir sagen, dass ein wärmerer Körper *A* mit einem kälteren *B* in Berührung gebracht wird, so meinen wir, dass durch künstliche Mittel zwei Gruppen von Molekülen *A* und *B* derart gekoppelt werden, dass die Verteilung der Energie zwischen ihnen merklich von der durchschnittlichen Verteilung abweicht. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine solche Abweichung bestehen bleibt, ist eine Grösse von solch ungeheurer Kleinheit, dass wir ruhig behaupten können: sie bleibt nicht bestehen,

112) *J. J. Thomson*, Applications of Dynamics, London 1888, p. 91.

113) *L. Boltzmann* und *G. H. Bryan*, Wien. Ber. 103, Abt. 2a (1894), p. 1125.

114) Diesen Punkt bespricht *H. Poincaré*, Paris, C. R. 108 (1889), p. 550.

oder: Temperaturdifferenzen müssen sich ausgleichen, die Energieverteilung strebt nach einem statistischen Gleichgewicht hin.

Die *Clausius-Szily'sche* Gleichung (168) führt sofort zu der Formel

$$\left(\int\right) \frac{dQ}{L} < 0,$$

wenn aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gefolgert werden dürfte, dass bei den wirklichen Zustandsänderungen

$$[\Sigma m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z)]_t^{t+i} > 0;$$

in der That kann diese Annahme bis zu einem gewissen Grade durch die Betrachtung einfacher Beispiele gerechtfertigt werden, so durch das obige Bild eines Stromes von Partikeln, die zwischen zwei parallelen Wänden hin und her fliegen, falls eine der Wände mit endlicher Geschwindigkeit verrückt wird.

Allgemein wird man durch das Heranziehen der Wahrscheinlichkeit auf die Methoden der kinetischen Gastheorie geführt, wegen deren wir auf Art. V 9 verweisen. Wir wollen hier nur die *Boltzmann'schen*¹¹⁵⁾ Untersuchungen nennen, welche die Entropie eines Systems mit dem Wahrscheinlichkeitsindex der fraglichen Verteilung in Zusammenhang bringen und ein jüngst erschienenes Werk von *Gibbs*¹¹⁶⁾, in dem nachgewiesen wird, dass eine „Mannigfaltigkeit“ von dynamischen Systemen statistische Eigenschaften von der Art der Temperatur und Entropie besitzt und dass eine Koppelung von solchen Mannigfaltigkeiten zu nichtumkehrbaren Erscheinungen Anlass giebt.

Ref. hat im Jahre 1900 ein davon wesentlich verschiedenes Verfahren vorgeschlagen¹¹⁷⁾, indem er den Begriff von *Energiebeschleunigungen* einführte. Bedenkt man, dass nach der dynamischen Theorie die Temperatur der kinetischen Energie der Moleküle proportional und mithin eine quadratische Funktion der Geschwindigkeitskoordinaten ist, so wird man zu der Vermutung geführt, dass beim Wärme-gleichgewicht zwischen verschiedenen Körpern stets eine Bedingung für die Energie der Körper erfüllt sein müsse, die sich als Gleichheit zweier quadratischer Ausdrücke zwischen den Geschwindigkeitskoordinaten darstellt. Weiter wird, wenn die Gleichheit durch eine Ungleichheit ersetzt wird, die letztere den Sinn des Energieflusses bestimmen.

115) *L. Boltzmann*, Wien. Ber. 76² (1877), p. 373, 78² (1878), p. 7.

116) *J. W. Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics, New York 1902.

117) *G. H. Bryan*, Haarlem Arch. néerl. (2) 5 (Livre Jubilaire, dédié à *H. A. Lorentz*), Haag 1900, p. 279.

Wir betrachten ein System von Massen m in den Punkten (x, y, z) von den Geschwindigkeiten (u, v, w) mit der potentiellen Energie V . Die Bewegungsgleichung für die x -Richtung

$$m \frac{du}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

liefert

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) = - u \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Bei nochmaligem Differentiieren wird speciell für den Massenpunkt 1

$$(175) \quad \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right) = \frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)^2 - u_1 \sum \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{\partial V}{\partial x_1},$$

wobei sich die Summation über alle Massenpunkte 1, 2, ... n erstreckt.

Es möge nun die Wahrscheinlichkeit dafür eingeführt werden, dass die Koordinaten zwischen gegebenen Grenzen liegen; dieselbe sei dargestellt durch die Funktion $f(x_1, \dots, z_n) dx_1, \dots, dz_n$ und es sei $\varphi(u_1, \dots, w_n) du_1, \dots, dw_n$ die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeiten. Multipliziert man die vorige Gleichung mit $f\varphi$ und integriert sie, so ergibt sich, wenn eckige Klammern Mittelwerte bedeuten:

$$(176) \quad \left\{ \begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right) \right] &= \frac{1}{m_1} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)^2 \right] \\ &- [u_1^2] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right] - [u_1 v_1] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} \right] - [u_1 w_1] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_1} \right] \\ &- \sum_{r=2}^n \left\{ [u_1 u_r] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_r} \right] + [u_1 v_r] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_r} \right] + [u_1 w_r] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_r} \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Befindet sich die Energieverteilung im statistischen Gleichgewicht, so müssen die durchschnittlichen „Energiebeschleunigungen“ d. h. die Glieder linkerhand Null sein. Weil aber die so entstehenden Gleichungen die Mittelwerte auch der Produkte der Geschwindigkeiten enthalten, so muss man ebenfalls die Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten oder die Beschleunigungen all dieser Geschwindigkeitsprodukte hinschreiben¹¹⁸⁾. Bei der Untersuchung des Energiegleichgewichtes bringen wir also die Beschleunigungen der Quadrate und Produkte der Geschwindigkeiten zum Verschwinden, gerade so wie wir bei den Fragen des gewöhnlichen Gleichgewichtes die Beschleunigungen der Koordinaten zum Verschwinden bringen.

118) Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten und isotropen Körpern können die Gleichungen aus Symmetrietricksichten erheblich vereinfacht werden, bei einem Krystall dagegen lässt sich a priori nicht behaupten, dass irgend eines von den Gliedern verschwinden müsste.

Bisher ist dies Verfahren nur auf wenige Beispiele angewandt und es bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten zu prüfen, ob oder unter welchen Umständen die Gleichungen des Energiegleichgewichtes der Systeme oder der Paare von gekoppelten Systemen auf diejenigen einfachen Formen gebracht werden können, die in der Wärmelehre die Bedingung der *gleichmässigen* und der *gleichen Temperaturen* darstellen.

(Abgeschlossen im Januar 1903.)

V 4. WÄRMELEITUNG.

VON

E. W. HOBSON UND **H. DIESELHORST**

IN CAMBRIDGE.

IN BERLIN.

Inhaltsübersicht.

I. Mathematischer Teil (Rechnungsmethoden). Von **E. W. Hobson**.

1. Allgemeines über Dissipation.
2. Die Grundlagen der Theorie der Wärmebewegung.
3. Die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in einem isotropen festen Körper. Allgemeine Sätze.
4. Die Wärmeleitung in krystallinischen Körpern.
5. Die lineare Wärmeleitung.
6. Die Behandlung der linearen Wärmebewegung durch die Methode der Quellenpunkte.
7. Die Wärmeleitung in zwei oder drei Dimensionen.
8. Wärmeleitung in einer Kugel.
9. Wärmeleitung in einem Kreiscylinder.
10. Wärmeleitung in Körpern von verschiedenen speziellen Formen.
11. Theorie des Schmelzens und des Gefrierens bei Wärmeleitung.
12. Die Wärmeleitung und innere Reibung in einer bewegten Flüssigkeit.
13. Diffusion.

II. Physikalischer Teil (Messmethoden). Von **H. Diesselhorst**.

14. Zweck der Messungen.
15. Grundlagen und Voraussetzungen.
16. Allgemeine Übersicht über die Methoden.
17. Methode von *Péclet* (1841).
18. Wärmedurchgang durch Heizflächen.
19. Methode von *Berget* (1887).
20. Methode von *Despretz* (1822) und *Forbes* (1852).
21. Äussere Wärmeleitung.
22. Methode von *Angström* (1861).
23. Methoden von *Fr. Neumann* (1862).
24. Methode von *Kirchhoff* und *Hansemann* (1879).
25. Methode von *L. Lorenz* (1881).
26. Methoden aus dem Berliner physikalischen Institut (1898—1903).
 - a. Bespülung der Endflächen mit einem Wasserstrahl.
 - b. Bestrahlung der Endflächen mit einem glühenden Platinblech.
 - c. Berechnung der nach diesen Methoden angestellten Versuche.

27. Isothermen-Methode von *Voigt* (1897).
28. Wärmeleitung in Krystallen. Allgemeines.
29. Methode von *H. de Sénarmont* (1847).
30. Methode von *Voigt* (1896).
31. Messungsergebnisse.

Litteratur.

- J. B. Biot*, Traité de physique 4, Paris 1816.
- J. B. J. Fourier*, Théorie analytique de la chaleur, Paris 1822. (Oeuvres 1.)
Englisch von *Freeman*, Camb. 1878, deutsch von *Weinstein*, Berlin 1884.
- S. D. Poisson*, Théorie mathématique de la chaleur, Paris 1835; supplément Paris 1837.
- Ph. Kelland*, Theory of Heat, Cambridge and London 1837.
- G. Lamé*, Leçons sur les fonctions inverses des transcendentes et les surfaces isothermes, Paris 1857.
- Leçons sur les coordonnées curvilignes et leurs diverses applications, Paris 1859.
- Leçons sur la théorie analytique de la chaleur, Paris 1861.
- B. Riemann*, Partielle Differentialgleichungen und deren Anwendung auf physikalische Fragen, von *Hattendorff* herausgegeben, 2. Aufl. Braunschweig 1876, 3. Aufl. 1882.
- E. Mathieu*, Cours de physique mathématique, Paris 1873.
- E. Heine*, Theorie der Kugelfunktionen und der verwandten Funktionen, Berlin 1861. 2. Aufl. Bd. 1, 1878, Bd. 2, 1881.
- A. Dronke*, Einleitung in die analytische Theorie der Wärmeverbreitung, nach *A. Beer* und *J. Plücker*, Leipzig 1882.
- J. C. Maxwell*, Theory of Heat, London 1883, neue Aufl. 1894.
- Th. Liebisch*, Physikalische Krystallographie, Kap. 3, Leipzig 1891.
- F. Pockels*, Über die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ und deren Auftreten in der mathematischen Physik, Leipzig 1891.
- G. Kirchhoff*, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von *M. Planck*, Leipzig 1894.
- J. Boussinesq*, Théorie analytique de la chaleur, Paris 1901.
- H. Poincaré*, Théorie analytique de la propagation de la chaleur, Paris 1895.
- B. Riemann*, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, nach *Riemann's* Vorlesungen neu bearbeitet von *Heinrich Weber*, Bd. 1 (1900), Bd. 2 (1901), Braunschweig.
- H. v. Helmholtz*, Vorlesungen über Theorie der Wärme, Leipzig 1903.
- H. Burkhardt*, Entwicklungen nach oscillierenden Funktionen, Bericht erstattet der D. Math.-Ver. (im Erscheinen begriffen in dem Jahresber. der D. Math.-Ver. 1903).

Bezeichnungen.

- Q Wärmemenge.
- \mathfrak{D} Vektor des Wärmestromes.
- $\mathfrak{D}_x, \mathfrak{D}_y, \mathfrak{D}_z$ Komponenten desselben.
- u Temperatur.
- κ Wärmeleitfähigkeit.

- γ spezifische Wärme.
 ρ Dichte.
 $k = \frac{\alpha}{\rho\gamma}$ Temperaturleitfähigkeit.
 H äussere Wärmeleitfähigkeit (Konstante des *Newton'schen* Abkühlungsgesetzes).
 $h = \frac{H}{\alpha}$ äussere Temperaturleitfähigkeit.
 h' äussere Temperaturleitfähigkeit eines linearen Leiters (im Teil II mit h bezeichnet; vgl. Nr. 5 und 15).
 $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots$ Konstanten der Wärmeleitung in einem Krystall.
 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ die Hauptwärmeleitfähigkeiten.
 k_1, k_2, k_3 die Haupttemperaturleitfähigkeiten.
 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ die Konstanten des rotatorischen Wärmeflusses.

I. Mathematischer Teil (Rechnungsmethoden).

1. Allgemeines über Dissipation der Energie. Alle physikalischen Prozesse, welche ein System durchmachen kann, sind entweder 1) umkehrbare oder reversible Prozesse, oder 2) nicht umkehrbare oder irreversible Prozesse. Unter 1) versteht man solche Prozesse, die sich vollständig rückgängig machen lassen, derart, dass nicht nur der Endzustand des betreffenden Systems genau gleich ist dem Anfangszustand, sondern dass auch ausserhalb des Systems keine bleibende Änderung eingetreten ist. Unter 2) versteht man solche Vorgänge, welche keine derartige Umkehrung zulassen; bei diesen kann das System nicht in seinen früheren Zustand zurückgebracht werden, ohne dass ausserhalb des Systems eine dauernde Änderung verursacht worden ist. Die Erfahrung lehrt, dass alle Prozesse, welche in der Natur stattfinden, unter 2) fallen, nämlich, dass alle wirklichen Vorgänge nach einer bestimmten Richtung hin verlaufen, und dass die Mittel, welche uns zur Verfügung stehen, nicht hinreichen, irgend ein materielles System so zu leiten, dass es einen streng reversibeln Prozess durchmacht; ein reversibler Prozess ist also ein idealer Begriff, der nur als Grenzfall eines natürlichen Vorgangs zu betrachten ist.

Bei Zugrundelegung der beiden Prinzipien der Erhaltung der Energie und der Erhaltung der Masse, hat eine mechanische Beschreibung der Natur zum Ziel, die verschiedenen Formen, welche die Energie annimmt, zu klassifizieren und die Gesetze, welchen die Umwandlung der Energie von einer Form in eine andere unterworfen sind, zu ergründen. Die Erfahrung lehrt, dass unser thatsächliches Vermögen Energie zu leiten und für unsere Zwecke nutzbar zu machen, ein sehr verschiedenes ist, je nach der Form, in welcher die Energie auftritt;

namentlich über die Energie solcher verborgener Bewegungen, welche in den Molekülen der Materie stattfinden, ist unsere Macht viel geringer als über die Energie der Molarbewegungen. Prozesse, bei welchen die Quantität Energie, worüber wir verfügen können, beständig abnimmt, heissen dissipative Prozesse; die Verwandlung der Energie von einer Form in eine andere weniger nutzbare, oder auch eine Änderung in der Verteilung der Energie unter Beibehaltung ihrer Form, derart, dass ihre Nutzbarkeit abnimmt, heisst Dissipation der Energie¹⁾. Die Dissipation wird durch die quantitative Abnahme der nutzbaren Energie gemessen; bei jedem natürlichen Vorgang findet, wenn man die ganze Erscheinung in Betracht zieht, Dissipation in grösserem oder kleinerem Mass statt; eben deswegen kommt kein vollkommen reversibler Prozess in der Natur vor.

Der Begriff der Dissipation ist ein rein relativer; er bezieht sich nämlich auf unsere thatsächliche Macht über die Dinge²⁾. Dissipirte Energie ist solche, die wir nicht beherrschen; nutzbare Energie ist hingegen solche, die wir in irgend eine erwünschte Bahn leiten können. In der mechanischen Wärmetheorie, aus welcher der Begriff der Dissipation entstanden ist, tritt das Prinzip der Dissipation im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf, und nimmt in der Lehre von der Entropie (vgl. den vorangehenden Art. *Bryan*, Nr. 11—13) eine bestimmte Form an.

Einer der wichtigsten dissipativen Prozesse ist die Wärmeleitung,

1) Die Erfahrungsthatfache der Dissipation hat Lord *Kelvin* (*W. Thomson*) in den folgenden Sätzen formuliert — siehe den Aufsatz „On a Universal Tendency in Nature to the Dissipation of Energy“, *Edinb. Proc.* 3 (1852), p. 139 und *Phil. Mag.* 4 (1852), p. 258, 304, auch „*Mathematical and Physical papers*“ 1, p. 511.

- (1) There is at present in the material world a universal tendency to the dissipation of mechanical energy.
- (2) Any restoration of mechanical energy, without more than an equivalent of dissipation, is impossible in inanimate material processes, and is probably never effected by means of organized matter, either endowed with vegetable life or subjected to the will of an animated creature.
- (3) Within a finite period of time past, the earth must have been, and within a finite period of time to come the earth must again be unfit for habitation of man as at present constituted, unless operations have been or are to be performed, which are impossible under the laws to which the known operations going on at present in the material world are subject.

2) Über die Relativität des Begriffs der Dissipation vgl. eine Bemerkung von *Helmholtz*, *J. f. Math.* 100 (1887), p. 142, auch *Maxwell*, *Encyclopaedia Britannica*, 9. Aufl., Diffusion, p. 220. Siehe auch *Maxwell's* „Theory of Heat“, p. 192.

bei welcher eine nicht umkehrbare Änderung in der Verteilung einer gewissen Art molekularer kinetischer Energie unter dem Bild einer Wärmeströmung aufgefasst wird. Die Erzeugung der Wärme durch Reibung und die Absorption von Wärme- oder Lichtstrahlen sind ebenfalls dissipative Vorgänge; die Dissipation tritt auch bei der Diffusion der Gase auf, einer Erscheinung, die sich nach den Prinzipien der kinetischen Gastheorie erklären lässt. Der Hauptgegenstand, der in diesem Artikel behandelt wird, ist die Wärmeleitung; die Verfolgung der anderen zahlreichen dissipativen Prozesse gehört in die verschiedenen Einzelgebiete der Physik und Chemie, welche sich mit diesen Prozessen befassen.

Ihrer mathematischen Behandlung nach weisen die verschiedenen dissipativen Vorgänge eine gewisse „Familienähnlichkeit“ auf, so dass ihre Theorie mehr oder minder enge an die Theorie der Wärmeleitung als den am längsten und besten bekannten Typus der dissipativen Prozesse angeschlossen werden kann. Dies gilt namentlich von der Elektrizitätsleitung und der Diffusion, welche letztere hier anhangsweise zur Sprache kommen wird.

2. Die Grundlagen der Theorie der Wärmebewegung. Die der Hauptsache nach von *Fourier* begründete³⁾ Theorie der Wärmebewegung befasst sich mit der aus der Erfahrung bekannten Tatsache, dass zwei Teile desselben Körpers, oder zwei mit einander in Berührung stehende Körper von verschiedener Temperatur, den bestehenden Temperaturunterschied allmählich ausgleichen, indem der wärmere Körper oder Körperteil kühler und der kühlere wärmer wird. Diese Erscheinung stellt man sich als eine Bewegung der Wärme vom wärmeren zum kühleren Körper vor. Man unterscheidet drei wesentlich verschiedene Vorgänge, durch welche der Übergang der Wärme von einer wärmeren an eine kühlere Stelle geschehen kann: 1) Strahlung, wenn die Körper von einander getrennt sind und das dazwischen liegende Medium von der Art ist, die man diatherman nennt; 2) Leitung, wenn die Körper sich berühren oder wenn die Wärmebewegung in einem athermanen Körper stattfindet; 3) Konvektion, wo in einem flüssigen Körper Strömungen der Materie durch die Temperaturunterschiede verursacht werden.

3) Als Vorgänger *Fourier's* ist namentlich *J. B. Biot* zu nennen, der für den Fall des stationären Wärmeflusses den heutzutage meist nach *Fourier* benannten Ansatz bereits vollständig entwickelt hatte. Vgl. *Mémoire sur la propagation de la chaleur, lu à la classe des sciences math. et phys. de l'Institut national* (Bibl. britann. Sept. 1804, 27, p. 310), sowie *Traité de phys.* 4, p. 669, Paris 1816.

Der mechanischen Wärmelehre gemäss werden die Wärmeerscheinungen in einem athermanen Körper auf Bewegungen der Moleküle oder der Atome zurückgeführt; die Wärmeleitungstheorie wäre also innerhalb der mechanischen Naturauffassung als Theorie der Fortpflanzung der betreffenden molekularen Bewegungen zu klassifizieren; mit etwaiger Ausnahme der gasförmigen Körper reichen aber unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die molekulare Beschaffenheit der Körper nicht aus, um einen solchen Weg gangbar erscheinen zu lassen. Als *Fourier*⁴⁾, *Poisson*⁵⁾ und andere die Wärmeleitungstheorie begründeten, existierte die mechanische Wärmetheorie im modernen Sinn noch nicht, und trotzdem diese seither eine in vielen Hinsichten recht erfolgreiche Entwicklung durchgemacht hat, sind wir doch nicht im Stande, eine rein mechanische Theorie der Wärmeleitung in festen oder in flüssigen Körpern aufzustellen. (Höchstens könnte man in diesem Zusammenhange darauf hinweisen, dass die „Hauptlösung“ der Wärmeleitungsgleichung (s. Nr. 6 und 7 dieses Art.) aufs Lebhafteste an die Verteilungsgesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung erinnert, auf welche ja fraglos die Fortpflanzung der Molekularbewegungen zu basieren sein würde.) Dementsprechend hat man in dieser Theorie verschiedene Hilfsbegriffe nötig, wenn man die betreffenden Erscheinungen überhaupt einer mathematischen Behandlung zugänglich machen will, d. h. wenn man viele Fälle einheitlich zusammenfassen und allgemeine Sätze aufstellen will. Ausserdem werden in der mathematischen Behandlung der Erscheinungen verschiedene Voraussetzungen gemacht⁶⁾, welche sogar bei mässigen

4) *Fourier's* Schriften über die Wärmetheorie nehmen ihren Anfang in einem im Jahre 1808 im Bull. des Sci. veröffentlichten Auszug aus einer im vorangehenden Jahre eingereichten Denkschrift (vgl. Oeuvres 2, p. VII). Im Jahre 1811 fasste *Fourier* eine Abhandlung mit dem Titel „Théorie du mouvement de la chaleur dans les corps solides“ ab; dieselbe wurde aber erst in den Jahren 1824, 1826 in Par. Mém. 4, 5 veröffentlicht; weitere Schriften erschienen in Par. Mém. 7 (1827); 8 (1829); 12 (1833). Eine Reihe Schriften über die Wärmetheorie befinden sich auch in Ann. Chim. Phys. 3 (1816); 4 (1817); 6 (1817); 13 (1820); 27 (1824); 28 (1825); 37 (1828). In seinem im Jahre 1822 erschienenen Werke „Théorie analytique de la chaleur“ hat *Fourier* den mathematischen Teil seiner Untersuchungen über Wärmeleitung zusammengefasst; seinen Plan, eine ergänzende „théorie physique“ zu schreiben, hat er nicht ausgeführt.

5) *Poisson's* Untersuchungen sind in seinem Werke „Théorie mathématique de la chaleur“, Paris 1835, enthalten. Siehe auch J. éc. polyt. 12, cah. 19 (1823).

6) Eine Kritik der *Fourier-Poisson'schen* Wärmeleitungstheorie zu Grunde liegenden Voraussetzungen giebt *W. Hergesell*, Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 19; daselbst wird die Dehnung eines leitenden Körpers unter gewissen Voraussetzungen in Betracht gezogen. Ansätze zu einer solchen Kritik schon

Temperaturänderungen nur annähernd der wirklichen Erfahrung entsprechen; der Grad, in welchem die theoretischen Resultate den wirklichen Vorgängen entsprechen, kann nur durch Beobachtungen bestimmt werden; dass wir thatsächlich in vielen Fällen die erforderlichen Mittel besitzen, solche Vergleiche auszuführen, und den physikalischen Wert der höchstens nur annähernd richtigen mathematischen Theorie zu schätzen, wird im zweiten Teile dieses Artikels dargethan werden.

Der erste Begriff mit dem wir es zu thun haben, ist der der *Temperatur*, als Grösse betrachtet. Begrifflich wird die Temperatur in einem jeden Punkt eines Körpers durch ein unendlich kleines Thermometer ohne Wärmekapazität gemessen, welches an den betreffenden Punkt gebracht wird; die Temperatur in einem Punkt wird als Funktion sowohl der Lage des Punktes als auch der Zeit betrachtet.

Andere Begriffe, welche eine Hauptrolle in der Theorie spielen, sind die der *Wärmemenge* und die der *spezifischen Wärme*.

In der mechanischen Wärmelehre wird eine *Wärmemenge* durch eine Energiegrösse gemessen; wenn sie einem Körper oder Körperteilchen zugeführt wird, so wird ein Teil davon auf Temperaturerhöhung verwandt, der andere Teil wird aber in irgend eine andere Energieform verwandelt, oder auf Arbeitsleistung verbraucht, indem das Volumen des Körpers geändert wird. In der Wärmeleitungslehre hingegen wird vorläufig angenommen, dass, wenn eine Wärmemenge einem Körperteilchen zugeführt wird, ihre einzige Wirkung in einer Temperaturerhöhung des betreffenden Körperteilchens besteht, dass also keine Änderung des Volumens stattfindet und kein Umsatz in andere Energieformen Platz greift. Das Mass für die Wärmemenge ist in der Theorie der Wärmeleitung das kalorimetrische.

Wenn ein Körperteilchen von der Masse m eine unendlich kleine Wärmemenge δQ gewinnt, so bezeichnen wir die dadurch verursachte Temperaturerhöhung durch δu , wo u die ursprüngliche Temperatur des Teilchens darstellt; dann besteht die Gleichung $\delta Q = m\gamma\delta u$, wo

bei *Duhamel*, J. éc. polyt. cah. 25 (1837), p. 1; *J. Liouville*, J. de math. 2 (1837), p. 439; *Duhamel*, Par. sav. [étr.] 5 (1838), p. 440; J. éc. polyt. cah. 36 (1856), p. 1; *J. Amsler*, Schweiz. N. Denkschr. 12 (1852) (abgedr. J. f. Math. 42 (1851), p. 327).

Wärmeleitung unter Zugrundelegung des Dulong-Petit'schen (vgl. Anm. 12) statt des Newton'schen Erkaltungsgesetzes (s. Gl. (4)) für den Wärmeaustausch zwischen benachbarten Molekeln bei *G. Libri*, J. f. Math. 7 (1831), p. 116; *J. Liouville*, J. de math. 3 (1838), p. 350.

der Wert von γ im allgemeinen von u und von der Beschaffenheit des Stoffes abhängt. Die Grösse γ heisst die *spezifische Wärme* des Körperteilchens; es wurde von *Fourier* und seinen Nachfolgern angenommen, dass sie unabhängig von der Temperatur u sei; obgleich wir nun wissen, dass dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist, nicht einmal unter der obigen Voraussetzung, dass das Volumen des Teilchens keine Änderung erleidet, wird *Fourier's* Annahme doch meistens in der mathematischen Theorie beibehalten⁷⁾.

Wenn eine Platte⁸⁾ von isotropem homogenen Stoff durch zwei Ebenen von grosser Ausdehnung begrenzt ist, und die Temperaturen u_0, u_1 in diesen Ebenen konstant erhalten werden, so fliesst Wärme von der wärmeren (u_1) nach der kälteren Seite (u_0) durch die Platte; die Wärmemenge Q , die in der Zeit t durch die Platte hindurchgeht, ist proportional mit der Oberfläche F der Platte, proportional mit der Zeit t , und umgekehrt proportional mit der Dicke der Platte; da sie überdies verschwindet, wenn $u_0 = u_1$, so setzt man

$$(1) \quad Q = \kappa \frac{u_1 - u_0}{d} F t,$$

worin κ ein Faktor ist, der im allgemeinen eine Funktion der beiden Grenztemperaturen u_0, u_1 ist. Es wird nun als annähernd richtig angenommen, dass κ unabhängig ist von den Grenztemperaturen, und nur vom Material der Platte abhängt; κ heisst die (innere) Leitungsfähigkeit der Substanz der Platte.

Im Falle eines athermanen Stoffes macht man weiter die Annahme, dass ein Wärmeaustausch nur zwischen unmittelbar an einander grenzenden Teilen des Körpers stattfindet, man schliesst also die Wärmestrahlung auf endliche Entfernungen gänzlich aus. Wenn δF eine kleine ebene Fläche ist, welche einen Punkt P eines solchen Körpers enthält, und δQ die Wärmemenge bezeichnet, welche in der Zeit δt durch δF hindurchfliesst, so heisst der Grenzwert von

$$\frac{\delta Q}{\delta F \delta t},$$

wenn $\delta Q, \delta t, \delta F$ unendlichklein werden, der *Wärmestrom im Punkt P senkrecht zur Oberfläche δF* . Durch Betrachtung der Wärmemengen, welche durch die Oberflächen eines unendlich kleinen Tetraeders fliessen, in Verbindung mit der Annahme, dass Wärme weder zerstört noch in andere Energieformen umgewandelt wird, kann man sodann zeigen, dass der Wärmestrom ein *Vektor* ist, dass also der Wärme-

7) Ein Ansatz zur Behandlung des allgemeinen Falles bei *Fourier*, Par. mém. 8 (1829), Oeuvres 2, p. 180.

8) Vgl. *Fourier*, „Théorie“, chap. I, sect. IV, sowie *Biot* (l. c. Anm. 3).

strom in der Richtung (l, m, n) gleich $l\mathcal{D}_x + m\mathcal{D}_y + n\mathcal{D}_z$ ist, worin $\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_y, \mathcal{D}_z$ die Wärmeströme in den Richtungen der Koordinaten und l, m, n die Richtungskoeffizienten bezeichnen. Man nennt die Resultante von $\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_y, \mathcal{D}_z$ den Wärmestrom \mathcal{D} im Punkte (x, y, z) ; die absolute Grösse dieses Vektors misst die Intensität des Wärmestromes; $\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_y, \mathcal{D}_z$ heissen die *Komponenten des Wärmestroms*.

Es wird vorausgesetzt, dass die Temperatur u im Punkte (x, y, z) zur Zeit t im allgemeinen eine stetige Funktion der Koordinaten x, y, z, t ist, welche stetige differentiierebare Derivierte nach diesen Koordinaten besitzt⁹⁾; daraus folgt, dass zu einer jeden bestimmten Zeit t stetige Flächen existieren, auf welchen die Temperatur konstante Werte hat; diese Flächen heissen isotherme Flächen. Weiter folgt aus der Annahme, dass der Wärmestrom in einem Punkte nur von der Verteilung der Temperatur in der Umgebung des Punktes abhängt, dass in einem isotropen Körper der Wärmestrom immer senkrecht zu derjenigen isothermen Fläche gerichtet ist, auf welcher der betreffende Punkt liegt, und ferner, dass die Grösse des Wärmestroms durch $-\kappa \partial u / \partial n$ ausgedrückt wird, wo dn ein Element der Normalen zur isothermen Fläche bezeichnet. Der Ausdruck $-\partial u / \partial n$ misst das Temperaturgefälle; *der Wärmestrom kommt also dem Produkt aus Temperaturgefälle und Leitungsfähigkeit gleich*. Da auch das Temperaturgefälle ein Vektor ist, so sind die Komponenten des Wärmestroms \mathcal{D} :

$$(2) \quad (\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_y, \mathcal{D}_z) = \left(-\kappa \frac{\partial u}{\partial x}, \quad -\kappa \frac{\partial u}{\partial y}, \quad -\kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right).$$

Wenn zwei verschiedene Körper sich an einer Grenzfläche berühren, erleiden im allgemeinen die Komponenten des Wärmestromes einen Sprung an der Grenzfläche, aber die Komponenten in der Richtung der Normale haben in beiden Körpern denselben Wert. Von *Fourier* wird ausserdem angenommen, dass die Temperatur an der Grenzfläche keinen Sprung macht; die beiden Grenzbedingungen sind unter dieser Voraussetzung

$$(3) \quad u = u', \quad l\kappa \frac{\partial u}{\partial x} + m\kappa \frac{\partial u}{\partial y} + n\kappa \frac{\partial u}{\partial z} = l\kappa' \frac{\partial u'}{\partial x} + m\kappa' \frac{\partial u'}{\partial y} + n\kappa' \frac{\partial u'}{\partial z},$$

worin κ, κ' die Leitungsfähigkeit der beiden Körper, u, u' ihre Tempe-

9) Selbstverständlich ist diese Voraussetzung mit der Vorstellung vom molekularen Aufbau der Materie streng genommen unvereinbar, wie überhaupt die Behandlung der physikalischen Erscheinungen in ponderablen Körpern mittels partieller Differentialgleichungen gewisse prinzipielle Schwierigkeiten aufweist. Vgl. hierzu *G. Prasad*, *Constitution of Matter and Analytical Theories of Heat*. Göttinger Abhdlgen. (Neue Folge) 2 (1903) Nr. 4; insbesondere Part. II und III.

turen, l , m , n die Richtungskoeffizienten der Normale im Punkte (x, y, z) der Grenzfläche bedeuten. Von *Poisson*¹⁰⁾ wird die erste der obigen Bedingungen allgemeiner gefasst; er nimmt an, dass an der Grenzfläche zweier fester Körper, ähnlich wie man für die Grenzfläche eines festen Körpers und einer Flüssigkeit (vgl. Gl. (4)) anzusetzen pflegt:

$$lx \frac{\partial u}{\partial x} + mx \frac{\partial u}{\partial y} + nx \frac{\partial u}{\partial z} = lx' \frac{\partial u'}{\partial x} + mx' \frac{\partial u'}{\partial y} + nx' \frac{\partial u'}{\partial z} = q(u - u'),$$

wo q eine von der Beschaffenheit der beiden Körper in der Nähe der Grenzfläche abhängige Grösse ist. Mit $q = \infty$ folgen hieraus im besonderen die Gl. (3).

Wenn ein fester Körper von Luft oder von einer anderen Flüssigkeit umgeben ist, so wird die Wärmemenge, welche vom Körper an die Flüssigkeit oder umgekehrt abgegeben wird, zum Teil durch Leitung, zum Teil durch Strahlung an der Grenzfläche bedingt; es werden aber auch Bewegungen in der Flüssigkeit entstehen, und daher die Temperaturänderungen in der Nähe der Fläche zum Teil durch Konvektion hervorgerufen werden. Diese komplizierten Vorgänge der Berechnung zu unterwerfen wäre unmöglich ohne eine Hypothese, die die Wirkung aller drei Prozesse einigermaßen richtig zusammenfasst. Man macht die Hypothese, dass die Wärmemenge, welche durch ein Flächenelement δF in der Zeit δt strömt, proportional mit $(u - u_0)\delta F\delta t$ ist, wo u die Temperatur des festen Körpers, u_0 diejenige der Flüssigkeit in der Nähe des Elements δF bedeutet; dieser Hypothese gemäss lautet die Bedingung an der Grenzfläche¹¹⁾

$$(4) \quad -x \frac{\partial u}{\partial n} = H(u - u_0),$$

worin dn ein Element der nach der Flüssigkeit gerichteten Normale bedeutet, und H eine von der Beschaffenheit der beiden Substanzen abhängige Grösse ist, welche die äussere Leitungsfähigkeit des Körpers genannt wird. Diese Gleichung soll die Gesamtwirkung von Leitung, Strahlung und Konvektion darstellen, und drückt das sogenannte *Newton'sche Gesetz der Abkühlung* aus; dasselbe kann jedoch nur als eine erste Näherung bei hinreichend kleinem Temperaturunterschiede $u - u_0$ gelten. *Dulong* und *Petit* haben zuerst versucht, dasselbe unter Ausschluss von Wärmestrahlung durch eine auf Beobachtung basierte Formel zu ersetzen¹²⁾. Die Wärmeabgabe durch Strahlung

10) *Poisson*, „Théorie“, p. 127; J. éc. polyt. cah. 19, p. 107.

11) *Fourier*, „Théorie“, chap. II, sect. VII.

12) *Dulong* und *Petit*, *Annal. chim. phys.* 7 (1817), p. 225, 337; Einführung

andererseits wird nach dem heutigen Stande der Wissenschaft durch das *Stefan'sche* Gesetz¹³⁾ gegeben, wobei man der Wärmeabgabe nach *Dulong* und *Petit* diejenige nach *Stefan* zu überlagern hat. (Vgl. hierzu Nr. 21 dieses Art.)

3. Die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in einem isotropen festen Körper. Allgemeine Sätze. Bei Berücksichtigung der in Nr. 2 angegebenen Voraussetzungen und Definitionen ist es nun möglich, die partielle Differentialgleichung aufzustellen, welcher die Temperatur $u(x, y, z, t)$ im Inneren eines isotropen festen Körpers Genüge leistet. Es sei σ eine innerhalb des leitenden Körpers liegende geschlossene Fläche, γ die spezifische Wärme, ρ die Dichtigkeit der Materie in einem Punkt auf oder innerhalb der Fläche σ . Da keine Wärme innerhalb σ erzeugt wird, so besteht die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \gamma \rho u \, dx \, dy \, dz = \iint \kappa \left(l \frac{\partial u}{\partial x} + m \frac{\partial u}{\partial y} + n \frac{\partial u}{\partial z} \right) d\sigma,$$

worin l, m, n die Richtungskoeffizienten der auf $d\sigma$ nach innen gerichteten Normale bedeuten, das dreifache Integral sich auf den Raum innerhalb σ bezieht, und das doppelte Integral auf die Oberfläche von σ . Indem man das Flächenintegral durch ein Volumenintegral ersetzt, erhält man

$$\iiint \left\{ \gamma \rho \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right\} dx \, dy \, dz = 0.$$

Da die Fläche σ eine willkürliche ist, so muss in jedem Punkt innerhalb des leitenden Körpers die Gleichung

$$(5) \quad \gamma \rho \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right) = 0$$

erfüllt werden. Falls der Körper homogen ist, nimmt (5) die Form an

$$(6) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right).$$

Die Konstante

$$(7) \quad k = \frac{\kappa}{\gamma \rho}$$

bezeichnet man als Temperaturleitvermögen, weil bei gegebenen Oberflächentemperaturen die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Innern nur von ihr abhängt.

dieses Gesetzes in die Theorie der Wärmeleitung schon bei *Kelland*, Theory of heat, Nr. 73, p. 69.

13) *J. Stefan*, Wien. Ber., Math. phys. Kl. 79 (1879), p. 391.

Die Gleichung (5) resp. (6) ist die zuerst von *Fourier* aufgestellte *Bewegungsgleichung der Wärme* in einem leitenden Körper.

In der mathematischen Wärmeleitungstheorie handelt es sich hauptsächlich darum, ein Integral dieser partiellen Differentialgleichung zu finden, welches gegebenen Oberflächenbedingungen an der Grenze des Körpers genügt, wobei die Form des betreffenden Körpers und der thermische Anfangszustand desselben vorgeschrieben wird.

Wenn bei der Wärmebewegung die Temperatur in jedem Punkt (x, y, z) unabhängig von der Zeit ist, so heisst die Bewegung stationär; in diesem Falle lautet die Differentialgleichung

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(x \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(x \frac{\partial u}{\partial z} \right) = 0,$$

oder, wenn der Körper homogen ist,

$$(9) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \Delta u = 0.$$

Die Differentialgleichung (8) resp. (9) ist dieselbe, wie sie auch in der Elektrostatik vorkommt, und die spezielle Form (9) ist die Grundgleichung in der Theorie des Gravitationspotentials. Die Bestimmung der stationären Temperatur in einem Körper bei gegebener Oberflächen-temperatur fällt also mit der *Green'schen Aufgabe der gewöhnlichen Potentialtheorie* zusammen.

Für die allgemeinere Gleichung (6) der veränderlichen Wärmebewegung lassen sich *allgemeine Sätze* aufstellen, welche bekannten Sätzen der gewöhnlichen Potentialtheorie entsprechen. Es seien u, u' beliebige Funktionen, welche der Beschränkung unterliegen, innerhalb eines gegebenen Raumes S nebst ihren ersten Derivierten nach x, y, z von $t = 0$ bis $t = t_1$ (mit ev. Ausschluss dieser Grenzen selbst) stetig zu sein; es lässt sich leicht beweisen, dass¹⁴⁾

$$\begin{aligned} & \int_0^{t_1} dt \int dS \left[u' \left(\frac{\partial u}{\partial t} - k \Delta u \right) + u \left(\frac{\partial u'}{\partial t} + k \Delta u' \right) \right] \\ & = \int \{ (uu')_{t_1} - (uu')_0 \} dS + \int_0^{t_1} dt \int k \left(u' \frac{\partial u}{\partial n} - u \frac{\partial u'}{\partial n} \right) d\sigma; \end{aligned}$$

die Integration nach S ist durch den Raum S zu erstrecken, dn ist

14) Diese Formel und die nachfolgenden Anwendungen bei *B. Minnigerode* „Über Wärmeleitung in Krystallen“, Diss. Göttingen 1862. Vgl. auch *J. Amster*, *J. f. Math.* 42 (1851), p. 316, 327; *E. Beltrami*, *Mem. Acc. Bologna* (4) 8 (1887), p. 291; *E. Betti*, *Mem. Soc. Ital.* 40 (3), 1²; *A. Sommerfeld*, *Math. Ann.* 45 (1899), p. 263. Über den stationären Temperaturzustand siehe *K. von der Mühl*, *Math. Ann.* 2 (1870), p. 643.

ein nach dem Inneren von S gezogenes Element der Normale zum Oberflächenelement $d\sigma$.

Wenn nun u der Differentialgleichung (6) genügt, und wenn u' die „adjungierte“ Gleichung¹⁵⁾

$$\frac{\partial u'}{\partial t} + k\Delta u' = 0$$

erfüllt und sich für $\lim t = t_1$ dem Wert

$$\frac{1}{(2\sqrt{\pi k(t_1 - t)})^3} e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4k(t_1 - t)}}$$

nähert, so lässt sich beweisen, indem man den Punkt (x', y', z') durch eine kleine Oberfläche umhüllt und den von ihr eingeschlossenen Raum von der Integration S ausschliesst, dass der Wert $u(x', y', z', t_1)$ von u im Punkt (x', y', z') durch

$$u(x', y', z', t_1) = \int (uu')_{t=0} dS + \int_0^{t_1} dt \int k \left(u \frac{\partial u'}{\partial n} - u' \frac{\partial u}{\partial n} \right) d\sigma$$

dargestellt wird. Anstatt u' führe man die Funktion $v(t) = u'(t_1 - t)$ ein; v genügt der Gleichung (6) und nähert sich für $\lim t = 0$ dem Wert

$$\frac{1}{(2\sqrt{\pi kt})^3} e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4kt}}$$

Um nun die Temperatur $u(x', y', z', t_1)$ im Punkte $(x' y' z')$ zu bestimmen, wenn die Temperatur U der Oberfläche σ von S gegeben ist, muss man den Bedingungen, welchen v genügt, noch diejenige hinzufügen, dass v an der Oberfläche σ verschwinden soll. In diesem Fall erhalten wir

$$(10) \quad u(x', y', z', t_1) = \int u_0 v(t_1) dS + \int_0^{t_1} dt \int U \frac{\partial}{\partial n} v(t_1 - t) d\sigma;$$

diesem Resultat gemäss reduziert sich die Bestimmung von u auf die Bestimmung einer Funktion v , welche den obigen einfacheren Bedingungen zu genügen hat. Ist an der Oberfläche von S nicht die Temperatur des Körpers selbst, sondern die Temperatur U der Umgebung gegeben, so dass u der Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial n} = h(u - U), \quad h = \frac{H}{\alpha}$$

15) In Bezug auf Randwertaufgaben im allgemeinen, sowie wegen des Begriffs der adjungierten Differentialgleichung vgl. Art. *Sommerfeld* (II A 7c, Nr. 4, 9, 10, 14).

zu genügen hat, so bestimme man v derart, dass an der Oberfläche

$$\frac{\partial v}{\partial n} = hv;$$

in diesem Fall wird u durch die Gleichung

$$(10') \quad u(x', y', z', t_1) = \int u_0 v(t_1) dS + \int_0^{t_1} dt \int h U v(t_1 - t) d\sigma$$

ausgedrückt.

Die Funktion v spielt hier eine ähnliche Rolle, wie die *Green'sche Funktion in der gewöhnlichen Potentialtheorie*; sie stellt die Temperatur dar, die zur Zeit t_1 an der Stelle (x', y', z') vorhanden ist, wenn zur Zeit $t = 0$ die Temperatur von S überall Null war und nur an der Stelle (x, y, z) einen unendlich grossen Wert hatte, vorausgesetzt, dass im ersten der obigen Fälle die Temperatur der Oberfläche, im zweiten die der Umgebung stets gleich Null ist.

Aus diesen Resultaten folgt leicht, dass es nicht zwei verschiedene Funktionen u geben kann, welche den ihnen auferlegten gleichen Bedingungen genügen, dass also die Lösung des Problems durch jene Bedingungen eindeutig festgelegt ist. Übrigens lässt sich der Eindeutigkeitsbeweis auch führen, ohne dass dabei, wie es im Vorstehenden geschah, die Existenz der „Green'schen Funktion“ v vorausgesetzt wird¹⁶⁾.

Aus der partiellen Differentialgleichung (6) schliesst man, wenn die Oberflächentemperatur von S stets Null ist:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int u^2 dS = - \int k \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right\} dS;$$

ist nicht die Oberflächentemperatur selbst, sondern die Temperatur der Umgebung Null, so gilt dieselbe Gleichung bei Hinzufügung von $-h \int u^2 dS$ auf der rechten Seite. Daraus folgt, dass $\int u^2 dS$ in beiden Fällen beständig abnimmt, wenn t ins Unendliche wächst; die Grenze, der sich diese positive Grösse dabei nähert, *kann keine andere als Null sein.*

Die lineare Form der Wärmebewegungsgleichung zeigt unmittelbar, dass eine Summe von Lösungen abermals eine Lösung der Gleichung ist; wenn man also Lösungen so zusammensetzen kann, dass ihre Summe den Grenzbedingungen Genüge leistet, so ist letztere die (eindeutig bestimmte) Lösung der betreffenden Aufgabe. Man darf

16) Vgl. z. B. *Riemann-Weber*, Part. Differentialgl. II, p. 86; *Heine*, Kugelfunktionen 2, p. 307—312.

dabei den einzelnen Gliedern der Summe irgend welche Grenzbedingungen auferlegen, welche mit den Bedingungen verträglich sind, denen die Summe genügen soll. Ein wichtiges Beispiel dieser *Methode der Zusammensetzung von Lösungen* besteht darin, dass die Temperatur u in der Form einer Reihe $\sum u_r f_r(t)$ dargestellt wird, worin die Funktionen u_r unabhängig von t sind; aus der Differentialgleichung folgt dann, dass die Funktionen $f(t)$ die Form haben müssen $Ae^{-\alpha t}$, wo A und α Konstante, und dass die Funktionen u_r der Differentialgleichung

$$k\Delta u + \alpha u = 0$$

genügen müssen. Diese Darstellung eignet sich besonders für den Fall, in welchem der Körper seine Wärme an ein umgebendes Medium abgibt, dessen Temperatur konstant und, was keine weitere Beschränkung der Allgemeinheit bedeutet, gleich Null angenommen werden möge; schreibt man in diesem Falle

$$u = \sum A_r e^{-\alpha_r t} u_r, \quad (17)$$

so müssen die Konstanten $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r, \dots$ aus der Oberflächenbedingung

$$\frac{\partial u_r}{\partial n} - h u_r = 0$$

bestimmt werden. Es lässt sich durch Anwendung der Differentialgleichung leicht beweisen, dass

$$(11) \quad (\alpha_r - \alpha_s) \iiint \gamma \rho u_r u_s dx dy dz = \iint x \left(u_s \frac{\partial u_r}{\partial n} - u_r \frac{\partial u_s}{\partial n} \right) d\sigma;$$

da nun die rechte Seite durch Wahl der α zum Verschwinden gebracht ist, so wird

$$\iiint \gamma \rho u_r u_s dx dy dz = 0;$$

auch den Wert von

$$\iiint \gamma \rho u_r^2 dx dy dz$$

kann man in speziellen Fällen aus Gl. (11) entnehmen, indem man zur Grenze $\alpha_r = \alpha_s$ übergeht. Wenn die Anfangstemperatur $\Phi(x, y, z)$ gegeben ist, so lässt sie sich unter gewissen zu ermittelnden Beschränkungen in die Form entwickeln

17) Lösungen von der Form $e^{-\alpha t} u$ nennt *Kelvin* (*W. Thomson*) „harmonic solutions“, *Mathematical and physical Papers* 2, p. 50. Die Funktionen u_r heissen Normalfunktionen, vgl. das Buch von *F. Pockels*, „Über die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ “, Leipzig 1891, p. 93. Siehe auch *H. Poincaré*, *Par. C. R.* 107 (1888), p. 967 und *Par. C. R.* 104, p. 1754.

$$\Phi(x, y, z) = A_1 u_1 + A_2 u_2 + \dots + A_r u_r + \dots,$$

wo A_r den Wert

$$\frac{\iiint \gamma \varrho u_r \Phi(x, y, z) dx dy dz}{\iiint \gamma \varrho u_r^2 dx dy dz}$$

hat¹⁸⁾. Unter der angegebenen Grenzbedingung kann man mit Hilfe des Lehrsatzes

$$\iiint \gamma \varrho u_r u_s dx dy dz = 0$$

beweisen, dass alle α reell sind¹⁹⁾, da ja, wenn komplexe und daher auch konjugiert komplexe α möglich wären, die linke Seite der vorigen Gleichung positiv ausfallen müsste, wenn man für u_r, u_s die zu konjugierten α gehörigen Funktionen u wählt. Ist dagegen die Temperatur des umgebenden Mediums variabel, so werden bei einem analogen Ansatz der Lösung die α im allgemeinen komplex.

Es habe ein leitender Körper die Anfangstemperatur Null und die Oberflächentemperatur $\Phi(t)$; wenn $\Phi(t) = 1$, so sei die Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$u = \Psi(x, y, z, t).$$

Dann lässt sich die Temperatur für allgemeine Werte von $\Phi(t)$ durch Zusammensetzung finden. Es gilt nämlich²⁰⁾

$$u = \Phi(0) \Psi(x, y, z, t) + \int_0^t \Phi'(t') \Psi(x, y, z, t - t') dt'$$

oder anders geschrieben

$$(12) \quad u = \int_0^t \Phi(t') \frac{d}{dt} \Psi(x, y, z, t - t') dt'.$$

Man kann auf ähnliche Weise verfahren, wenn der Körper sich durch Strahlung in ein umgebendes Medium mit der Temperatur $\Phi(t)$ abkühlt.

Bei vielen Aufgaben ist es zweckmässig, drei geeignet gewählte *orthogonale Koordinaten* h_1, h_2, h_3 als Raumkoordinaten anstatt der cartesischen anzuwenden; h_1, h_2, h_3 sind Parameter von drei Flächen,

18) Derartig allgemeine Koeffizientenbestimmungen scheinen zuerst von J. R. Merian bei einem hydrodynamischen Problem ausgeführt zu sein, Basel 1828, umgearbeitet von K. Vondermühl, Math. Ann. 27 (1886), p. 575.

19) Poisson, „Théorie“, p. 178, 179; auch Duhamel, J. éc. polyt. 14, cah. 22 (1833).

20) Diese Methode hat im Anschluss an Fourier, Par. mém. 8 (1829) (Oeuvres 2, p. 161) im wesentlichen Duhamel gegeben J. éc. polyt. 14, cah. 22 (1833), p. 34; vgl. auch Heine, „Kugelfunktionen“ 2, p. 311–314.

die sich im Punkt (x, y, z) orthogonal schneiden und welche je einer Flächenschar angehören. Die umgestaltete partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung lautet²¹⁾, wenn h_1, h_2, h_3, t als unabhängige Variable gewählt werden,

$$\gamma \rho \frac{\partial u}{\partial t} = H_1 H_2 H_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial h_1} \left(x \frac{H_1}{H_2 H_3} \frac{\partial u}{\partial h_1} \right) + \frac{\partial}{\partial h_2} \left(x \frac{H_2}{H_3 H_1} \frac{\partial u}{\partial h_2} \right) + \frac{\partial}{\partial h_3} \left(x \frac{H_3}{H_1 H_2} \frac{\partial u}{\partial h_3} \right) \right\},$$

worin H_1 den Wert von

$$\left\{ \left(\frac{\partial h_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial h_1}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial h_1}{\partial z} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

bedeutet, und H_2, H_3 entsprechende Werte in Bezug auf h_2, h_3 haben; die Länge des Linienelementes

$$ds = \left\{ (dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

lässt sich in der Form

$$\left\{ \left(\frac{dh_1}{H_1} \right)^2 + \left(\frac{dh_2}{H_2} \right)^2 + \left(\frac{dh_3}{H_3} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ausdrücken.

Bei Aufgaben der Wärmeleitungslehre mag in Bezug auf die Grenzbedingungen bemerkt werden, dass man es an einer Grenzfläche im allgemeinen nicht mit dem Funktionswert selbst, sondern mit dem Grenzwert der Funktion zu thun hat. Wenn z. B. die Temperatur an der Oberfläche eines leitenden Körpers gegeben ist, so ist zu bewirken, dass $\lim u(x, y, z, t)$, wenn x, y, z gegen ihre Werte in einem Punkt der Oberfläche konvergieren, dem gegebenen Oberflächenwert gleich wird. Ebenso ist bei gegebener Anfangstemperatur $u_0(x, y, z)$ lediglich zu verlangen, dass $\lim u(x, y, z, t)$ für $t=0$ gleich der Anfangstemperatur u_0 werde, während $u(x, y, z, 0)$ gegebenenfalls von u_0 verschieden ausfallen kann. Die Funktion $u_0(x, y, z)$ kann an einzelnen Flächen oder in einzelnen Punkten Unstetigkeiten erleiden, während die Funktion $u(x, y, z, t)$ für alle positive Werte von t doch stetig ist²²⁾.

Wenn der Temperaturzustand eines leitenden Körpers zu einer bestimmten Zeit gegeben ist, so kann man die Frage aufwerfen, ob

21) Diese Transformation rührt von Lamé her, J. éc. polyt. 14, cah. 23 p. 191, auch „Leçons sur les coordonnées curvilignes et leurs applications“, Paris 1857. Sie wurde auch von Kelvin (W. Thomson) gefunden Camb. Math. J. 4 (1843), p. 33, und „Mathematical and physical Papers“ 1, p. 25. Vgl. auch Heine, „Kugelfunktionen“, p. 303–308.

22) K. Weierstrass, Berl. Sitzungs-Ber. (1885) p. 803; speziell mit Rücksicht auf die Wärmeleitung: A. Sommerfeld, Die willkürlichen Funktionen in der mathem. Physik. Diss. Königsberg 1891, G. Prasad, Göttinger Abhdlgn. (Neue Folge) 2 (1903) Nr. 4.

diese Temperaturverteilung aus einer früheren Verteilung durch Wärmeleitung entstanden sein kann. Die Antwort auf diese Frage ist, dass eine solche frühere Wärmeverteilung nicht immer existiert, aber dass sie sich in sehr allgemeinen Fällen eindeutig bestimmen lässt. Im Fall der linearen Leitung hat *P. Appell*²³⁾ eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung für die Existenz einer solchen vorhergehenden Wärmeverteilung aufgestellt. Jedenfalls lässt sich die Temperaturfunktion, wenn sie nicht konstant ist, niemals unendlich weit in die Vergangenheit zurückführen, ohne dass sie aufhört zu existieren oder endlich zu sein.

4. Die Wärmeleitung in krystallinischen Körpern. Wenn die Wärmeleitung in einem Krystall²⁴⁾ stattfindet, darf man im allgemeinen nicht annehmen, dass die Richtung des Wärmestromes senkrecht zu der isothermen Fläche liegt. Mit Rücksicht auf die Erfahrungsthat-sache, dass der Wärmestrom durch jedes Flächenelement nur von der Temperaturverteilung in der nächsten Umgebung desselben abhängt, ist die einfachste Annahme die, dass die Komponenten des Wärmestroms sich als lineare Funktionen der Komponenten des Temperaturgefälles ausdrücken lassen, dass also

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_x &= -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial x} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial y} - \kappa_{13} \frac{\partial u}{\partial z}, \\ \mathcal{D}_y &= -\kappa_{21} \frac{\partial u}{\partial x} - \kappa_{22} \frac{\partial u}{\partial y} - \kappa_{23} \frac{\partial u}{\partial z}, \\ \mathcal{D}_z &= -\kappa_{31} \frac{\partial u}{\partial x} - \kappa_{32} \frac{\partial u}{\partial y} - \kappa_{33} \frac{\partial u}{\partial z}. \end{aligned}$$

Hierin bedeuten (\mathcal{D}_x , \mathcal{D}_y , \mathcal{D}_z) die Komponenten des Wärmestromes, und die κ Konstanten, welche von der Beschaffenheit des Mediums abhängen; es wird gewöhnlich angenommen, dass diese Konstanten unabhängig sind von der Temperatur u ; diese neun Konstanten heissen Konstanten der Wärmeleitungsfähigkeit. Die obigen Gleichungen haben

23) *J. de math.* (4) 8 (1892), p. 187. Siehe auch *Kelvin*, *Cambr. Math. J.* 4 (1843), p. 67, oder „*Mathematical and physical Papers*“ 1, p. 39.

24) Die Wärmeleitung in Krystallen hat *Duhamel* zuerst behandelt, *J. éc. polyt.* 13, cah. 21 (1832), p. 356; 19 (1848), p. 155; *Par. C. R.* 25 (1842), p. 842; ebenda 27 (1848), p. 27. Siehe auch *P. O. Bonnet*, *Par. C. R.* 27 (1848), p. 49; *B. Minnigerode*, *N. Jahrb. f. Mineralogie* 1 (1886), p. 1; *P. Morin*, *Par. C. R.* 66 (1868), p. 1332; *M. J. Moutier*, *Bull. soc. phil.* (7) 8 (1884), p. 134; *Kelvin*, *Math. and phys. Papers* 1, p. 282. Eine gute Darstellung des Gegenstandes ist im Lehrbuch von *Liebisch*, „*Physikalische Krystallographie*“, Leipzig 1891, zu finden.

Duhamel und *Lamé*²⁵⁾ durch Betrachtung des Austausches der Wärme unter benachbarten Molekülen begründet. Schreiben wir

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{1}{2}(\kappa_{23} + \kappa_{32}), & \lambda_2 &= \frac{1}{2}(\kappa_{31} + \kappa_{13}), & \lambda_3 &= \frac{1}{2}(\kappa_{12} + \kappa_{21}), \\ \mu_1 &= \frac{1}{2}(\kappa_{23} - \kappa_{32}), & \mu_2 &= \frac{1}{2}(\kappa_{31} - \kappa_{13}), & \mu_3 &= \frac{1}{2}(\kappa_{12} - \kappa_{21}), \\ X &= -\frac{\partial u}{\partial x}, & Y &= -\frac{\partial u}{\partial y}, & Z &= -\frac{\partial u}{\partial z},\end{aligned}$$

so erhalten²⁶⁾ wir

$$(\mathfrak{D}_x, \mathfrak{D}_y, \mathfrak{D}_z) = (\mathfrak{P}_x, \mathfrak{P}_y, \mathfrak{P}_z) + (\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z),$$

worin

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}_x &= \kappa_{11}X + \lambda_3Y + \lambda_2Z, & \mathfrak{R}_x &= \mu_3Y - \mu_2Z, \\ \mathfrak{P}_y &= \lambda_3X + \kappa_{22}Y + \lambda_1Z, & \mathfrak{R}_y &= \mu_1Z - \mu_3X, \\ \mathfrak{P}_z &= \lambda_2X + \lambda_1Y + \kappa_{33}Z, & \mathfrak{R}_z &= \mu_2X - \mu_1Y.\end{aligned}$$

Der Vektor \mathfrak{P} hat die Richtung der Normale im Punkt (X, Y, Z) an das Ellipsoid

$$\kappa_{11}x^2 + \kappa_{22}y^2 + \kappa_{33}z^2 + 2\lambda_1yz + 2\lambda_2zx + 2\lambda_3xy = \text{const.};$$

die Grösse des Vektors ist gleich dem reziproken Werte des Abstands der Tangentialebene im Punkte X, Y, Z vom Mittelpunkte des Ellipsoids. Dieses Ellipsoid heisst das *Ellipsoid der linearen Leitungsfähigkeit*²⁷⁾; seine Hauptaxen liefern ein System ausgezeichneter Koordinatenaxen, welche als *Hauptaxen der Leitungsfähigkeit* bezeichnet werden können²⁸⁾. Der „rotatorische Vektor“ \mathfrak{R} ist gleich dem vektoriellen Produkt aus dem Radiusvektor (X, Y, Z) und dem durch

25) „Leçons sur la théorie anal. de la chal.“ In seiner Behandlung meint *Lamé* nicht angenommen zu haben, dass das Medium nach zwei entgegengesetzten Richtungen gleiche Wärmeleitungsfähigkeit besitzt; dass die Meinung irrig sei, hat *Minnigerode* in seiner Dissertation „Über Wärmeleitung in Krystallen“, Göttingen 1862, bewiesen. Die Theorien von *Duhamel* und *Lamé* basieren auf einer Betrachtung des Wärmeaustausches unter benachbarten Molekülen. Dieselben Gleichungen kommen in den Theorien der Elektrizitätsströmungen, der dielektrischen und magnetischen Polarisation vor. Vgl. *Maxwell's* „Theory of electricity“ 1, p. 418; 2, p. 63, 3. Aufl.

26) *G. G. Stokes*, *Cambr. and Dubl. Math. J.* (2) 6 (1851), p. 215, oder „*Math. and phys. Papers*“ 3, p. 203, hat die Wirkung der Koeffizienten μ_1, μ_2, μ_3 bez. $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ (s. folgende S.) auf die Form der Strömungskurven in einem Körper untersucht, welcher einen Quellenpunkt enthält; er zeigt, dass eine gewisse spiralförmige Bewegung bei Krystallen auftritt, welche keine oder nur eine einzige Symmetrieaxe besitzen. Über die spiralförmige Bewegung siehe auch *Boussinesq*, *Par. C. R.* 66 (1868), p. 1194.

27) Siehe *Boussinesq*, *Par. C. R.* 65 (1867), p. 104; 66 (1868), p. 1194; *J. de math.* (2) 14 (1869), p. 265. Auch *Lamé*, „*Leçons sur la théorie de la chal.*“, p. 35 u. ff.

28) *Duhamel*, *J. éc. polyt.* 13, cah. 21 (1832), p. 377.

die Werte der μ gegebenen Vektor (μ_1, μ_2, μ_3) . Er hat demnach die Richtung senkrecht zur Ebene durch den Radiusvektor (X, Y, Z) und die Gerade, deren Richtungskoeffizienten mit (μ_1, μ_2, μ_3) proportional sind; die absolute Grösse dieses Vektors ist

$$(X^2 + Y^2 + Z^2)^{\frac{1}{2}} (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)^{\frac{1}{2}} \sin \varphi,$$

worin φ den zwischen (X, Y, Z) und (μ_1, μ_2, μ_3) enthaltenen Winkel bedeutet. Wählt man die Haupttaxen der Leitungsfähigkeit als Koordinatenachsen, so verschwinden die λ ; für $\kappa_{11}, \kappa_{22}, \kappa_{33}$ schreiben wir kürzer $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$. Bezeichnen wir noch die Komponenten des Vektors (μ_1, μ_2, μ_3) im neuen Koordinatensystem mit $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, so haben wir den Vektor Ω nunmehr durch die folgenden Formeln zu bestimmen:

$$\begin{aligned}\Omega_x &= \kappa_1 X + \omega_3 Y - \omega_2 Z, \\ \Omega_y &= \kappa_2 Y + \omega_1 Z - \omega_3 X, \\ \Omega_z &= \kappa_3 Z + \omega_2 X - \omega_1 Y;\end{aligned}$$

es hat sich also herausgestellt, dass nur sechs unabhängige Konstanten der Leitungsfähigkeit existieren, zu denen die drei Richtungsgrössen hinzukommen, welche die Lage der Haupttaxen definieren. Die Konstanten $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ heissen die *Hauptleitungsfähigkeiten des Krystalls*; mit Rücksicht auf die Symmetrie der einzelnen Krystallgruppen lässt sich zeigen, dass in gewissen Fällen die Konstanten $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ Null sein müssen.

Geradeso wie bei einem isotropen Körper ergibt sich jetzt, dass die Temperaturfunktion in einem leitenden Krystall der Gleichung

$$\gamma \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_y}{\partial y} + \frac{\partial \Omega_z}{\partial z} = 0$$

Genüge leistet; nimmt man die Haupttaxen der Leitungsfähigkeit als Koordinatenachsen, so lässt sich die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in der einfachen Form schreiben

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k_2 \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + k_3 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$

worin

$$k_1 = \frac{\kappa_1}{\gamma \rho}, \quad k_2 = \frac{\kappa_2}{\gamma \rho}, \quad k_3 = \frac{\kappa_3}{\gamma \rho}$$

als Haupttemperaturleitfähigkeiten bezeichnet werden können. Diese Form gilt, gleichviel ob die Konstanten ω verschwinden oder nicht, indem sich die mit diesen Konstanten behafteten Glieder in der Differentialgleichung der Wärmebewegung gegenseitig zerstören. Schreibt man schliesslich noch, indem man unter k eine ganz beliebige Grösse von der Dimension der Temperaturleitfähigkeit versteht:

$$x' = \sqrt{\frac{k}{k_1}} x, \quad y' = \sqrt{\frac{k}{k_2}} y, \quad z' = \sqrt{\frac{k}{k_3}} z,$$

so reduziert sich die Gleichung auf dieselbe Form wie bei einem isotropen Körper, nämlich

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \Delta u;$$

die in Nr. 3 enthaltenen Sätze über Lösungen dieser Gleichung lassen sich daher unmittelbar auf den vorliegenden Fall übertragen.

5. Die lineare Wärmeleitung. Wenn die Wärmebewegung solcher Art ist, dass die isothermischen Flächen parallele Ebenen sind, so hängt die Temperatur ausser von der Zeit nur von einer Raumkoordinate ab. In diesem Fall, wo die Bewegung *linear* genannt wird, reduziert sich die Gleichung der Wärmeleitung auf die Form

$$(13) \quad \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right);$$

wenn κ als konstant angenommen und wieder $k = \frac{\kappa}{\gamma \varrho}$ gesetzt wird, hat die Gleichung die Form²⁹⁾

$$(14) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Diese Annahme einer konstanten Leitungsfähigkeit wird den Untersuchungen von *Fourier*, *Poisson* und anderen zu Grunde gelegt. Um die Differentialgleichungen (13) oder (14) anwenden zu können, wird vorausgesetzt, entweder dass der Leiter in der Richtung der *yz*-Ebene unendlich ausgedehnt ist, oder dass der leitende Körper aus einem Stab besteht, der vor seitlicher Ausstrahlung geschützt ist.

Hat man es andererseits mit einem Stabe zu thun, der in ein Medium von konstanter Temperatur (die wir gleich Null annehmen können) seitlich ausstrahlt, so lässt sich, unter den Voraussetzungen, dass der Querschnitt und die äussere Leitungsfähigkeit konstant sind, die Differentialgleichung für die Wärmebewegung auf die Form (2) reduzieren. Die Gleichung lautet nämlich in diesem Fall zunächst:

$$(15) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - h' u,$$

29) Mit der Integration dieser Gleichung haben sich viele Mathematiker beschäftigt; u. a. *Laplace*, J. éc. polyt. cah. 15 (1809), p. 255; *Fourier*, „Théorie“; *Poisson*, „Théorie“; *Ampère*, J. éc. polyt. 10, p. 587; *L. Schläfli*, J. f. Math. 72 (1870), p. 263; *A. Harnack*, Zeitschr. Math. Phys. 32 (1887), p. 91; *S. v. Kowalewski*, J. f. Math. 80 (1875), p. 22; *G. Darboux*, Par. C. R. 106, p. 651; *P. Appell*, J. de math. (4) 8 (1892), p. 187. Siehe auch *Jordan*, „Cours d'Analyse“ 3; *Boussinesq*, „Cours d'Analyse infinitésimale“; *Riemann-Hattendorff* und *Riemann-Weber*, „Part. Differentialgl.“

wo h' eine von dem Umfang des Querschnitts und der äusseren Leitungsfähigkeit abhängige Konstante ist; (genauere Definition derselben in Nr. 15, wo indessen wieder einfacher h statt h' geschrieben ist); setzt man

$$(16) \quad u = e^{-h't}v,$$

so genügt v einer Gleichung, die mit (14) der Form nach übereinstimmt³⁰⁾.

Eine einfache Lösung der Differentialgleichung (14) ist

$$u = Ae^{\alpha x + k\alpha^2 t},$$

wo A, α willkürliche reelle oder komplexe Zahlen darstellen; schreibt man $\alpha = p \pm iq$, so ergibt sich als Lösung

$$u = Ae^{px + k(p^2 - q^2)t} \frac{\cos}{\sin} (qx + 2kpqt),$$

oder als besonderer Fall derselben

$$u = Ae^{-km^2 t} \frac{\cos}{\sin} mx.$$

Durch Zusammensetzung solcher Lösungen, in denen den Konstanten p, q , resp. m , eine unendliche Anzahl verschiedener Werte zugeschrieben wird, haben *Fourier*, *Poisson* und *Duhamel* Ausdrücke in der Form von unendlichen Reihen und bestimmten Integralen erhalten, welche die Temperatur in speziellen Fällen der linearen Wärmeleitung ausdrücken. Indem sich *Fourier* die Aufgabe stellte, die einem *willkürlich* gegebenen Anfangstemperaturzustand entsprechende Lösung in der angegebenen Form zu erhalten, wurde er auf seine bahnbrechenden Untersuchungen der sogenannten *Fourier'schen* Reihen und Integrale geführt, welche in ihrer späteren Entwicklung einen so grossen Einfluss auf die reine Mathematik ausgeübt und so viele Anwendungen in der mathematischen Physik gefunden haben. Die wichtigsten auf diese Weise erhaltenen Resultate führen wir hier an.

a) Es sei ein unendlich ausgedehnter Leiter durch die beiden Ebenen $x = 0, x = a$ begrenzt; wenn die Ebenen die konstanten Temperaturen u_0, u_1 haben, und dieser Zustand so lange gedauert hat, dass der Anfangszustand keinen Einfluss mehr hat, so ist die Bewegung eine stationäre, und die Temperatur wird ausgedrückt durch³¹⁾

$$u = u_0 + (u_1 - u_0) \frac{x}{a}.$$

b) Ein Stab von der Länge a gebe Wärme durch Strahlung an

30) *Poisson*, „Théorie“, p. 265.

31) *Fourier*, „Théorie“, chap. VII.

ein Medium ab, welches die konstante Temperatur Null hat, und es gelten sonst die gleichen Bedingungen wie unter a), so ergibt sich für die Temperatur im Zustand des Gleichgewichts³²⁾

$$u = \left[u_0 \operatorname{Eint} \left\{ \sqrt{\frac{h'}{k}} (a - x) \right\} + u_1 \operatorname{Eint} \left(\sqrt{\frac{h'}{k}} x \right) \right] / \operatorname{Eint} \left(a \sqrt{\frac{h'}{k}} \right).$$

Wenn a unendlich gross gesetzt wird, so erhält man die Lösung

$$u = u_0 e^{-\sqrt{\frac{h'}{k}} x}$$

für den Fall eines unendlich langen Stabes, dessen Ende $x = 0$ die konstante Temperatur u_0 hat, und welcher die an diesem Ende eintretende Wärme durch laterale Strahlung verliert.

c) Es sei die Anfangstemperatur eines Leiters durch

$$f(x) = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \sin \frac{n\pi x}{a}$$

ausgedrückt und die Temperatur der beiden Grenzflächen $x=0$, $x=a$ Null. Die Lösung³³⁾ ist in diesem Fall gegeben durch die *Fourier*'sche Reihe:

$$u = \sum A_n e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

oder

$$u = \frac{2}{a} \sum e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^a f(x') \sin \frac{n\pi x'}{a} dx'.$$

Wenn a unendlich gross wird, so erhalten wir das *Fourier*'sche Integral:

$$u = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-k\alpha^2 t} f(x') \sin \alpha x \sin \alpha x' d\alpha dx'.$$

d) Für den in c) beschriebenen Leiter ist, wenn die Grenzebenen verschiedene konstante Temperaturen u_0 , u_1 haben³⁴⁾,

$$u = u_0 + (u_1 - u_0) \frac{x}{a} - \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \{ u_0 - u_1 (-1)^n \} e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} + \frac{2}{a} \sum e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^a f(x') \sin \frac{n\pi x'}{a} dx'.$$

32) *Fourier*, „Théorie“, chap. I, sect. V. Wegen der experimentellen Bestätigung dieser Formel vgl. Nr. 20 dieses Art.

33) *Fourier*, „Théorie“, chap. IX.

34) *Duhamel*, J. éc. polyt. 14, cah. 22 (1833).

Hier ergibt sich die Bedeutung der beiden ersten Terme der rechten Seite aus a), die des letzten aus c). Der dritte Term bedeutet diejenige Temperatur, die unser Leiter haben würde, wenn seine Anfangstemperatur gleich $-u_0 - (u_1 - u_0) \frac{x}{a}$ ist und seine Grenzebenen auf der Temperatur Null gehalten werden.

e) Die Lösung für denselben Leiter wie in d), wobei aber jetzt die Temperaturen der Grenzebenen vorgeschriebene Funktionen der Zeit $\varphi_0(t)$, $\varphi_1(t)$ sein mögen, lässt sich nach Gl. (12) aus der Lösung in d) durch Zusammensetzung ableiten; sie lautet³⁵⁾

$$u = \frac{2k\pi}{a^2} \sum n \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^t e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2}(t-t')} \{ \varphi_0(t') - (-1)^n \varphi_1(t') \} dt' \\ + \frac{2}{a} \sum e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^a f(x') \sin \frac{n\pi x'}{a} dx'.$$

Dieser Ausdruck stellt die Temperatur an den Grenzflächen selbst ersichtlich nicht dar, ergibt aber die richtigen Oberflächenwerte $\varphi_0(t)$, $\varphi_1(t)$, wenn man, von $x > 0$ oder $x < a$ kommend, den Limes von u für $x = 0$ oder $x = a$ bildet.

Setzen wir $\varphi_0(t) = \varphi_1(t) = \varphi(t)$, so wird der erste Teil des obigen Ausdrucks

$$\frac{4k\pi}{a^2} \sum (2n+1) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} \int_0^t e^{-\frac{k(2n+1)^2 \pi^2}{a^2}(t-t')} \varphi(t') dt'.$$

Diese Formel lässt sich auf den Fall eines dünnen, ringförmigen³⁶⁾ Leiters von der Länge a mit konstantem Querschnitt anwenden, unter der Voraussetzung, dass der Querschnitt $x = 0$ die vorgeschriebene Temperatur $\varphi(t)$ hat, und dass keine laterale Strahlung stattfindet.

f) Die Temperatur eines Ringes, dessen Anfangstemperatur Null ist, von dem ein Querschnitt ($x = 0$) auf der konstanten Temperatur u_0 gehalten wird und der in ein umgebendes Medium von der konstanten Temperatur Null ausstrahlt, ist mit Rücksicht auf den letzten Ausdruck und die Transformation (16) durch die Formel gegeben:

35) Poisson, J. éc. polyt. cah. 19, p. 69; Fourier, Par. mém. 8 (1829), p. 581 (Oeuvres 2, p. 145); Dirichlet, J. f. Math. 5 (1830), p. 287 (Werke 1, p. 161).

36) Die Wärmeleitung in einem dünnen Ring hat Fourier behandelt, siehe „Théorie“, chap. IV.

$$u = u_0 \frac{4\pi}{a^2} \sum (2n+1) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} \left\{ 1 - e^{-\left[\frac{h'+k}{a^2} (2n+1)^2 \pi^2 \right] t} \right\} \frac{h'}{k + \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{a^2}}.$$

g) Betrachten wir nun den Fall eines durch die Ebenen $x=0$, $x=a$ begrenzten Leiters, bei welchem Strahlung über die beiden Grenzebenen stattfindet (vgl. auch Nr. 23). Wenn die Temperatur der Umgebung in beiden Fällen Null ist, so lassen sich Lösungen von der Form

$$u = \sum e^{-k\lambda^2 t} (A_\lambda \cos \lambda x + B_\lambda \sin \lambda x)$$

anwenden, wo λ eine der unendlich vielen reellen Wurzeln der beiden Gleichungen

$$\operatorname{tg} \frac{\lambda a}{2} = + \frac{h}{\lambda}, \quad \operatorname{tg} \frac{\lambda a}{2} = - \frac{\lambda}{h}$$

bezeichnet. *Fourier* hat die Entwicklung einer willkürlich gegebenen Funktion in der Form einer Reihe $\sum (A_\lambda \cos \lambda x + B_\lambda \sin \lambda x)$ untersucht³⁷⁾. Wenn $f(x)$ die Anfangstemperatur ist, so lautet das Resultat³⁸⁾

$$u = 2 \sum_{r=1}^{r=\infty} e^{-k\lambda_r^2 t} \frac{\lambda_r \cos \lambda_r x + h \sin \lambda_r x}{2h + a(h^2 + \lambda_r^2)} \int_0^a (\lambda_r \cos \lambda_r x' + h \sin \lambda_r x') f(x') dx'.$$

Im Fall $a = \infty$ wird die entsprechende Formel

$$u = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty f(x') e^{-k\lambda^2 t} \frac{(\lambda \cos \lambda x + h \sin \lambda x)(\lambda \cos \lambda x' + h \sin \lambda x')}{h^2 + \lambda^2} d\lambda dx'.$$

Im letzteren Falle braucht man, wenn die Temperatur der Umgebung $\varphi(t)$ anstatt Null ist, nur den Ausdruck

$$\frac{2h}{\pi} \int_0^t dt' \int_0^\infty \int_0^\infty \varphi(t') \lambda^2 e^{-k\lambda^2(t-t')} \frac{(\lambda \cos \lambda x + h \sin \lambda x)(\lambda \cos \lambda x' + h \sin \lambda x')}{h^2 + \lambda^2} d\lambda dx'$$

hinzuzufügen, um die nunmehrige Temperaturverteilung im Innern des Leiters zu erhalten.

h) Es sei ein unendlich ausgedehnter Leiter durch die Ebene $x=0$ begrenzt und die Temperatur der Grenzebene sei $A \cos(\lambda t + \beta)$, so lässt sich leicht verifizieren oder auch aus der Formel in e) ableiten, dass die Temperatur im leitenden Körper

$$A e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{2k}} x} \cos \left(\lambda t - x \sqrt{\frac{\lambda}{2k}} + \beta \right)$$

37) *Fourier*, „Théorie“, chap. VII.

38) *Poisson*, „Théorie“, p. 267, 323. *Poisson* behandelt auch den allgemeinen Fall der Ausstrahlung in einen Raum von beliebiger Temperatur, ebenda p. 264.

ist³⁹⁾, vorausgesetzt, dass der Zustand schon so lange gedauert hat, dass alle Spuren der Anfangstemperatur verschwunden sind. Diese Formel findet Anwendung auf die Temperatur der Erde, wobei das in Betracht kommende Stück der Erdoberfläche als eben angesehen wird⁴⁰⁾. Es geht aus der Formel hervor, dass die Amplitude einer Temperaturschwankung nach der Tiefe hin schnell abnimmt und in einer gewissen Tiefe unmerklich wird. Die Maxima pflanzen sich mit der Geschwindigkeit $\sqrt{2k\lambda}$ in die Tiefe fort; diese Geschwindigkeit nimmt ab, wenn die Periode wächst; insbesondere pflanzen sich die Tagesmaxima schneller fort als die Jahresmaxima.

Wenn Strahlung an der Grenzfläche $x=0$ in ein Medium stattfindet, dessen Temperatur $A \cos(\lambda t + \beta)$ ist, so ergibt sich⁴¹⁾ für die Temperatur in einem Punkt des Leiters

$$Ah \left\{ h^2 + h \sqrt{\frac{2\lambda}{k}} + \frac{\lambda}{k} \right\}^{-\frac{1}{2}} e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{2k}} x} \cos \left(\lambda t - x \sqrt{\frac{\lambda}{2k}} + \beta - \varepsilon_\lambda \right),$$

wo

$$\operatorname{tg} \varepsilon_\lambda = \frac{\sqrt{\lambda}}{h \sqrt{2k} + \sqrt{\lambda}}.$$

Wenn die Temperatur der Umgebung $\varphi(t)$ ist und die Anfangstemperatur des Leiters $f(x)$, kann die Temperatur des Körpers durch⁴²⁾

$$\begin{aligned} & \frac{h}{\pi} \int_0^\infty dt' \int_0^\infty \frac{\varphi(t') e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{2k}} x} \cos \left\{ \lambda(t-t') - \sqrt{\frac{\lambda}{2k}} x - \varepsilon_\lambda \right\}}{\left\{ h^2 + h \sqrt{\frac{2\lambda}{k}} + \frac{\lambda}{k} \right\}^{\frac{1}{2}}} d\lambda \\ & + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty f(x') e^{-k\varrho^2 t} \frac{(\varrho \cos \varrho x + h \sin \varrho x)(\varrho \cos \varrho x' + h \sin \varrho x')}{h^2 + \varrho^2} d\varrho dx' \end{aligned}$$

dargestellt werden; dieses Resultat ist mit dem am Ende von g) angegebenen äquivalent.

i) Aus dem *Fourier*'schen Integrale folgt, dass die Temperatur in einem Punkt eines unendlich ausgedehnten Körpers, dessen Anfangstemperatur $f(x)$ ist, durch die Formel⁴³⁾

39) *Poisson*, „Théorie“, p. 346.

40) Den entsprechenden Fall der Kugeloberfläche behandelt *Fourier* in der Preisschrift von 1811, Par. mém. 5 (1821/22), p. 153, Oeuvres 2, p. 1.

41) *Poisson*, „Théorie“, p. 330 und supplément; siehe auch *Kelvin*, *Cambr. Math. J.* 3 (1842), p. 206 oder „*Math. and phys. Papers*“ 1, p. 10–21.

42) *Poisson*, „Théorie“, p. 334.

43) *Fourier*, „Théorie“, chap. IX, wo die anderen Formen auch angegeben werden.

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_0^{\infty} f(x') e^{-k\alpha^2 t} \cos \alpha(x-x') dx'$$

dargestellt ist. Dieses Resultat lässt sich auf die folgenden beiden Formen bringen, von denen die zweite schon vor *Fourier* von *Laplace* (44) behandelt worden ist:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi kt}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} dx',$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2} f(x + 2q\sqrt{kt}) dq.$$

Im besonderen sei $f(x) = u_1$ für $x > 0$, $f(x) = u_2$ für $x < 0$; dann erhält man aus der zweiten Form für die Temperatur zur Zeit t an der Stelle x :

$$\frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{u_1 - u_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-q^2} dq. \quad (45) \quad (46)$$

Nimmt man z. B. $u_1 = 0$, $u_2 = 2$, so wird an der Stelle $x = 0$ dauernd die Temperatur $u = (u_1 + u_2)/2 = 1$ herrschen. Die vorige Formel geht in diesem Falle über in

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-q^2} dq.$$

6. Die Behandlung der linearen Wärmebewegung nach der Methode der Quellpunkte. Wenn in einem unendlich ausgedehnten leitenden Körper die Anfangstemperatur $\varphi(x)$ überall verschwindet, mit Ausnahme der Umgebung einer einzelnen Ebene x' , so ist die Temperatur zur Zeit t im Punkte x

$$\frac{Q}{2\sqrt{\pi kt}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}},$$

44) *Laplace*, J. éc. polyt. cah. 15 (1809), p. 255 (Oeuvres 13).

45) *Kelvin* hat diese Formel benutzt, um die Zeit abzuschätzen, die verstrichen ist, seit die Erdoberfläche fest wurde, siehe *Edinb. Trans.* 23 (1862) oder „*Math. and phys. Papers*“ 3, p. 295; „*On the secular cooling of the earth*“; auch *Thomson* und *Tait*, *Natural philosophy*, appendix D.

46) Tafeln zur Berechnung dieses in der Wärmeleitung ebenso wie in der Gastheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung wichtigen Integrales finden sich in jedem grösseren Handbuch über Wahrscheinlichkeitsrechnung. Näheres hierüber in *Encykl. ID 1*, Art. *Czuber*, Anm. 123, und *ID 2*, Art. *Bauschinger*, Nr. 4.

vorausgesetzt, dass $\int \varphi(x') dx'$ eine endliche Grenze Q besitzt. Indem wir die Aufmerksamkeit auf eine der x -Achse parallele Gerade beschränken, nennen wir den Punkt x' einen momentanen *Quellpunkt* ⁴⁷⁾ von der Stärke Q . Mit $Q = 1$ ergibt sich die sogenannte Hauptlösung

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi kt}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}}$$

der Differentialgleichung der linearen Wärmebewegung; dieselbe spielt hier eine ähnliche Rolle, wie die Lösung $1/r$ in der gewöhnlichen Potentialtheorie.

Wenn Wärme im Punkt x' kontinuierlich erzeugt wird und die in der Zeit dt' erzeugte Wärmemenge $\varphi(t') dt'$ beträgt, so ist die Temperatur zur Zeit t

$$\int_0^t \frac{1}{2\sqrt{\pi k(t-t')}} \varphi(t') e^{-\frac{(x-x')^2}{4k(t-t')}} dt';$$

in diesem Fall heisst der Punkt x' ein kontinuierlicher Quellpunkt.

Wenn zwei momentane Quellpunkte von der Stärke Q resp. $-Q$ in den Punkten $x' + dx'$, x' existieren, so zwar, dass „ihr Moment“ $Q \cdot dx' = P$ einen endlichen Wert hat, so entsteht im Punkt x' ein *Doppelquellpunkt*, welcher die Temperatur

$$\frac{P}{4\sqrt{\pi}(kt)^{\frac{3}{2}}} (x-x') e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}}$$

in Punkte x verursacht; die Grösse P heisst die Stärke des Doppelquellpunktes.

Die von einem kontinuierlichen Doppelquellpunkt verursachte Temperatur ist

$$\frac{1}{4\sqrt{\pi}k^{\frac{3}{2}}} \int_0^t \frac{x-x'}{(t-t')^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4k(t-t')}} \varphi(t') dt',$$

47) Der Gebrauch von Quellpunkten in dieser Theorie rührt in der Hauptsache von *Kelvin* her; siehe „*Encycl. Britann.*“, 9. Aufl., 11, p. 587, oder „*Math. and phys. Papers*“ 2, p. 41, wo viele Anwendungen gemacht werden. Die sogleich zu nennende „Hauptlösung“ war indessen schon *Poisson* bekannt; *Par. mém.* 2 (1818), p. 151; *Bull. soc. philom.* 1822, p. 83. Ihre Deutung als Wirkung eines Quellpunktes findet sich gelegentlich bei *Fourier*, „*Théorie*“, Nr. 374 und 378.

wo $\varphi(t')$ die Stärke zur Zeit t' bezeichnet; wenn x sich dem Wert x' nähert, so hat dieser Ausdruck den Grenzwert $\frac{1}{2k} \varphi(t)$, falls $x > x'$, oder $-\frac{1}{2k} \varphi(t)$, falls $x < x'$.

Besonders fruchtbar erweist sich die Methode der Quellpunkte im Zusammenhang mit dem *Symmetrieprinzip* (*Spiegelungsprinzip*). Nach diesem Prinzip verfährt man, um die Temperaturfunktion in einem begrenzten Raum zu bestimmen, allgemein gesprochen so, dass man den betr. Raum und zugleich die Temperaturfunktion ins Unendliche fortsetzt. Der Gesamtverlauf der Temperaturfunktion wird durch ihre singulären Punkte bestimmt, welche, wenn in dem ursprünglich gegebenen Raum Quellpunkte vorgeschrieben waren, teilweise aus diesen, teilweise aus Quellpunkten in der Fortsetzung des Raumes bestehen. Die letzteren sucht man in solcher Weise zu bestimmen, dass den Grenzbedingungen an der Oberfläche des Raumes Genüge geleistet wird. In einfachen Fällen, z. B. wenn der Leiter durch eine oder mehrere Ebenen begrenzt wird, lassen sich die erforderlichen neuen Quellpunkte als Spiegelbilder der ursprünglich gegebenen, ohne Anwendung von Rechenoperationen, unmittelbar konstruieren. Insbesondere kann man in solchen Fällen, indem man in dem ursprünglichen Gebiet *einen* Quellpunkt von beliebiger Lage annimmt, die „Green'sche Funktion“ v (vgl. Nr. 3) für das betr. Gebiet herstellen. Auch Doppelquellpunkte können an den Grenzebenen auf ähnliche Weise gespiegelt werden wie einfache Quellpunkte.

Übrigens ist das Symmetrieprinzip nicht notwendig an die Vorstellung der Quellpunkte gebunden, in welchem Falle seine Verwendung nur besonders anschaulich wird. Es ergibt sich dieses schon daraus, dass man jede beliebige Temperaturverteilung als Verteilung von Quellpunkten ansehen kann. In der That handelt *Lamé*, der als Erster das Spiegelungsverfahren in der Wärmeleitungstheorie systematisch anwendete (vgl. Nr. 7g) stets von kontinuierlichen Temperaturverteilungen, die er in den Aussenraum des fraglichen Gebietes symmetrisch fortsetzt.

a) Der nach der positiven Richtung unendlich ausgedehnte Körper sei durch die Ebene $x = 0$ begrenzt, und diese Grenzebene habe die Nulltemperatur; die anfängliche Temperaturverteilung betrachte man als eine Verteilung von Quellpunkten von der Stärke $f(x') dx'$ an der Stelle x' . Ihr Spiegelbild besteht aus einer Verteilung von Quellpunkten in der Fortsetzung des Körpers nach der negativen Richtung der x -Achse, so dass im Punkte $-x'$ die Stärke $-f(x') dx'$ beträgt. Die Temperaturverteilung zur Zeit t ist durch

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \int_0^{\infty} \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} - e^{-\frac{(x+x')^2}{4kt}} \right\} f(x') dx',$$

oder die äquivalente Formel

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} f(2\beta\sqrt{kt} + x) e^{-\beta^2} d\beta - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} f(2\beta\sqrt{kt} - x) e^{-\beta^2} d\beta$$

ausgedrückt.

Wenn die Temperatur an der Grenzebene gleich $\varphi(t)$ vorgeschrieben ist, so denken wir uns einen kontinuierlichen Doppelquellpunkt von der Stärke $2k\varphi(t') dt'$ an der Grenzebene; die durch denselben verursachte Temperaturverteilung⁴⁸⁾ wird durch

$$\frac{x}{2\sqrt{\pi k}} \int_0^t \frac{1}{(t-t')^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4k(t-t')}} \varphi(t') dt',$$

oder den äquivalenten Ausdruck

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-q^2} \varphi \left(t - \frac{x^2}{4kq^2} \right) dq$$

dargestellt.

b) Der Ausdruck

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \int_0^a f(x') \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ e^{-\frac{(x-x'-2na)^2}{4kt}} - e^{-\frac{(x+x'-2na)^2}{4kt}} \right\} dx'$$

stellt die Temperaturverteilung in einem durch $x=0$, $x=a$ begrenzten Körper dar, wenn die Grenzebenen die Temperatur Null haben und $f(x)$ die Anfangstemperatur ist. Hier werden Quellpunkte von der Stärke $f(x') dx'$ an den Stellen $x' + 2na$, und von der Stärke $-f(x') dx'$ an den Stellen $-x' + 2na$ in Betracht gezogen.

Wenn die Grenzebene $x=0$ die Temperatur $\varphi(t)$ hat, und die andere Grenzebene die Temperatur Null, so erhalten wir den hinzukommenden Ausdruck durch eine Verteilung von Doppelquellpunkten von abwechselnden Zeichen in den Punkten $2na$, wo n alle positiven und negativen ganzen Zahlwerte hat. Der hinzuzufügende Ausdruck lautet:

⁴⁸⁾ Siehe *Kelvin*, Lond. Proc. R. S. 7 (1855), p. 382, oder „Math. and phys. Papers“ 2, p. 61: „On the theory of the electric telegraph“.

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k}} \int_0^t \varphi(t') \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ (-1)^n (x + 2na) e^{-\frac{(x+2na)^2}{4k(t-t')}} \right\} \frac{dt'}{(t-t')^{\frac{3}{2}}}.$$

Ein entsprechender Ausdruck ist hinzuzufügen, wenn die Grenzebene $x = a$ nicht die Temperatur 0, sondern eine beliebig wechselnde Temperatur hat. Durch Addition der drei vorangehenden Ausdrücke erhalten wir eine andere Form der in Nr. 5 e) angegebenen Lösung.

c) Wenn einem Ringe von der Länge a und der gleichmässigen Anfangstemperatur Null eine Wärmemenge Q zur Zeit $t = 0$ im Punkte $x = 0$ zugeführt wird und sich im Ringe ausbreitet, so ist die Temperaturverteilung durch

$$\frac{Q}{2\sqrt{\pi k t}} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x+na)^2}{4kt}}$$

ausgedrückt. Diese Formel erhält man, wenn man sich den Ring in fortgesetzter Wiederholung auf eine unendliche Gerade abgebildet denkt und auf dieser eine Verteilung von momentanen Quellpunkten in den Punkten $x = na$, alle von der gleichen Stärke Q , anbringt. Der vorstehende Ausdruck ist, bis auf einen konstanten Faktor, identisch mit einer der in der Theorie der elliptischen Funktionen vorkommenden θ -Funktionen. Löst man dieselbe Aufgabe nach der *Fourier'schen* Methode der Reihenentwicklung und vergleicht die entstehenden Resultate, so erhält man eine wichtige Formel aus der Transformationstheorie der θ -Funktionen⁴⁹⁾.

d) Wenn der von der Ebene $x = 0$ begrenzte Körper von einem Medium umgeben ist, dessen Temperatur durch $\varphi(t)$ ausgedrückt wird, so ist der von der Anfangstemperatur unabhängige Teil der Temperaturverteilung im Körper⁵⁰⁾

$$\frac{2h}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dz \int_{\frac{x+z}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-q^2 - hz} \varphi \left\{ t - \frac{(x+z)^2}{4kq^2} \right\} dq;$$

hier sind Doppelquellpunkte von der Stärke $he^{-hz} dz \cdot \varphi(t)$ in jedem Punkt $-z$ auf der negativen Seite der x -Axe verteilt. Der vom Anfangszustand abhängige Teil der Temperaturverteilung⁵¹⁾ ist

49) Vgl. z. B. *H. Poincaré*, „Th. de la propagation de la chaleur“, p. 91 ähnlich schon bei *Poisson*, „Théorie“, suppl. p. 51.

50) *E. W. Hobson*, *Cambr. Proc.* 6 (1888), p. 184; eine andere äquivalente Formel hat *Boussinesq* durch eine allgemeine Methode der Integration erhalten; siehe das Buch „Applications des potentiels“, Paris 1885, p. 404.

51) *G. H. Bryan*, *Cambr. Phil. Soc. Proc.* 7 (1889), p. 246.

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi kt}} \int_0^{\infty} \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} + e^{-\frac{(x+x')^2}{4kt}} \right\} f(x') dx' - \frac{2h}{2\sqrt{\pi kt}} \int_0^{\infty} dz \int_0^{\infty} e^{-hz - \frac{(x+x'+z)^2}{4kt}} f(x') dx'.$$

Dabei wird der Quellpunkt $f(x') dx'$ durch eine gleich starke Quelle im Punkte $-x'$ und eine Verteilung von Quellpunkten von der Stärke $-2he^{-hz} dz f(x') dx'$ in den Punkten $-(x'+z)$ abgebildet.

Im Fall $\varphi(t) = 0$, $f(x) = C$ ist die Temperatur in einem Punkte des sich abkühlenden Körpers

$$\frac{C}{2\sqrt{\pi kt}} \left\{ \int_0^{\infty} \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} + e^{-\frac{(x+x')^2}{4kt}} \right\} dx' - 2h \int_0^{\infty} dz \int_0^{\infty} e^{-hz} \cdot e^{-\frac{(x+x'+z)^2}{4kt}} dx' \right\}.$$

Die semikonvergente Reihe⁵²⁾

$$\frac{C}{h\sqrt{\pi kt}} \left\{ 1 - \frac{1}{2h^2 kt} + \frac{1 \cdot 3}{(2h^2 kt)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2h^2 kt)^3} + \dots \right\},$$

welche aus der obigen Formel für $x = 0$ hervorgeht, eignet sich zur Berechnung der Temperatur an der Grenzfläche, wenn t einen nicht zu kleinen Wert hat; für grosse Werte von t ist $\frac{C}{h\sqrt{\pi kt}}$ der approximative Ausdruck für die Oberflächentemperatur.

e) Es sei der unendliche Raum von zwei Substanzen erfüllt, die an der Ebene $x = 0$ zusammenstossen; bei einem gegebenen Anfangszustand lässt sich die Temperaturverteilung zur Zeit t in den beiden Körpern durch die Methode der Spiegelbilder ermitteln. Es genügt als Anfangszustand im besonderen zu Grunde zu legen: eine Quelle im Punkte $x = x'$ (z. B. $x' > 0$), sonst überall die Anfangstemperatur Null.

Wenn k_1, k_2 die Werte der Temperaturleitfähigkeit k und κ_1, κ_2 diejenigen der Wärmeleitfähigkeit κ in den beiden Substanzen sind, so kann man leicht verifizieren, dass die Lösung⁵³⁾

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{t}} \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4k_1 t}} + \frac{\kappa_1 \sqrt{k_2} - \kappa_2 \sqrt{k_1}}{\kappa_1 \sqrt{k_2} + \kappa_2 \sqrt{k_1}} e^{-\frac{(x+x')^2}{4k_1 t}} \right\}, \quad x > 0,$$

$$u_2 = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{2\kappa_1 \sqrt{k_2}}{\kappa_1 \sqrt{k_2} + \kappa_2 \sqrt{k_1}} e^{-\frac{\left(x - \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} x'\right)^2}{4k_2 t}}, \quad x < 0$$

52) Vgl. wegen ähnlicher asymptotischer Formeln: *Fourier*, „Théorie“, Nr. 380; *Poisson*, „suppl.“, Note B.

53) *A. Sommerfeld*, *Math. Ann.* 45 (1894), p. 266; ohne Benützung von Quell-

den beiden Bedingungen

$$\kappa_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} = \kappa_2 \frac{\partial u_2}{\partial x}, \quad u_1 = u_2$$

an der Grenzebene genügt; die Stärke der erforderlichen Spiegelbilder ist also hier nach Massgabe des Verhältnisses der Temperaturleitfähigkeiten k_1, k_2 und der Wärmeleitfähigkeiten κ_1, κ_2 zu wählen. Die Aufgabe lässt sich auch lösen, wenn die allgemeineren Bedingungen

$$\kappa_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + H_1(u_1 - u_2) = 0, \quad \kappa_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} + H_2(u_1 - u_2) = 0$$

an der Grenzebene angenommen werden, oder wenn der Leiter nicht aus zwei, sondern aus drei oder mehr thermisch heterogenen Teilen besteht.

Die Untersuchung der Wärmeleitung in einem Medium von kontinuierlich variabler Leitfähigkeit haben *Sturm* und *Liouville* zu ihren allgemeinen, mathematisch wertvollen Untersuchungen angeregt⁵⁴). Die Differentialgleichung (14) ist dabei durch die allgemeinere (13) zu ersetzen. Der Methode nach schliessen sich diese Untersuchungen an die der vorigen Nummer an, wobei an die Stelle der *Fourier'schen* Entwicklungen nach trigonometrischen Funktionen solche nach *Sturm-Liouville'schen Funktionen* treten.

7. Die Wärmeleitung in zwei oder drei Dimensionen. Elementare Lösungen der Gleichungen der Wärmebewegung für drei oder zwei Dimensionen sind

$$\frac{\sin px}{\cos px} \frac{\sin qy}{\cos qy} \frac{\sin rz}{\cos rz} \cdot e^{-k(p^2 + q^2 + r^2)t}$$

resp.
$$\frac{\sin px}{\cos px} \frac{\sin qy}{\cos qy} \cdot e^{-k(p^2 + q^2)t}.$$

Solche Lösungen lassen sich unmittelbar in denjenigen Fällen verwenden, wo der Körper durch Ebenen begrenzt ist, die den Koordinatenebenen parallel laufen.

a) Der Körper sei durch die drei Ebenen $x = 0, y = l, y = -l$ begrenzt, und es sei $u = 0$ an den Grenzen $y = \pm l, u = U$ an der Grenze $x = 0$. Der stationäre Wärmezustand lässt sich in diesem Fall durch den Ausdruck⁵⁵) darstellen

punkten behandelt von *H. Weber*, Gött. Nachr. 1893, p. 722, und Vierteljahrshr. der naturf. Ges. in Zürich, Mai 1871.

54) *J. Liouville*, Gergonne ann. 21 (1830/31), p. 133; *Sturm* und *Liouville*, J. de math. 1, 2, 3 (1836—38). Vgl. auch *M. W. Stekloff*, Ann. de Toulouse (2) 2 (1901), p. 281. Näheres hierüber s. Encykl. II, Art. *Böcher*, II A 7 a und Art. *Burkhardt*, II A 11.

55) *Fourier*, „Théorie“, chap. III, sect. 4, 5.

$$u = \frac{4U}{\pi} \left\{ e^{-\frac{\pi x}{2l}} \cos \frac{\pi y}{2l} - \frac{1}{3} e^{-\frac{3\pi x}{2l}} \cos \frac{3\pi y}{2l} + \frac{1}{5} e^{-\frac{5\pi x}{2l}} \cos \frac{5\pi y}{2l} - \dots \right\}$$

oder

$$u = \frac{2U}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tang} \left(\cos \frac{\pi y}{2l} / \operatorname{Sin} \frac{\pi x}{2l} \right).$$

b) Ein unendlich langer Stab von rechteckigem Querschnitt sei durch die vier Ebenen $x = 0$, $x = a$, $y = \beta$, $y = -\beta$ begrenzt; die Temperatur an den Ebenen $x = 0$, $x = a$ werde durch $f(y)$, $F(y)$ gegeben, und an den Ebenen $y = \pm \beta$ sei vorausgesetzt, dass der Körper an ein Medium grenze, dessen Temperatur Null ist und in welches er Wärme durch Strahlung abgibt. Die stationäre Temperaturverteilung erfüllt die Bedingungen

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial y} - hu = 0 \quad \text{für } y = -\beta,$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} + hu = 0 \quad \text{für } y = +\beta, \quad u = f(y) \quad \text{für } x = 0, \quad u = F(y) \quad \text{für } x = a.$$

Die Lösung⁵⁶⁾ dieser Aufgabe lautet

$$\begin{aligned} u = 4 \sum \lambda (2\lambda\beta + \sin 2\lambda\beta)^{-1} \operatorname{Co} \lambda \pi & \left\{ \operatorname{Sin} \lambda(\pi - x) \int_0^\beta f_1(y) \cos \lambda y dy \right. \\ & \left. + \operatorname{Sin} \lambda x \int_0^\beta F_1(y) \cos \lambda y dy \right\} \cos \lambda y \\ + 4 \sum \mu (2\mu\beta - \sin 2\mu\beta)^{-1} \operatorname{Co} \mu \pi & \left\{ \operatorname{Sin} \mu(\pi - x) \int_0^\beta f_2(y) \sin \lambda y dy \right. \\ & \left. + \operatorname{Sin} \mu x \int_0^\beta F_2(y) \sin \mu y dy \right\} \sin \mu y; \end{aligned}$$

in diesem Ausdruck ist zur Abkürzung gesetzt

$$2f_1(y) = f(y) + f(-y), \quad 2f_2(y) = f(y) - f(-y),$$

$$2F_1(y) = F(y) + F(-y), \quad 2F_2(y) = F(y) - F(-y);$$

λ bezeichnet eine positive Wurzel der Gleichung

$$\lambda\beta \operatorname{tg} \lambda\beta = h\beta,$$

und μ eine positive Wurzel der Gleichung

$$\mu\beta \operatorname{cotg} \mu\beta = -h\beta.$$

c) Die stationäre Wärmebewegung in einem rechtwinkligen Parallelepipedon unter den Bedingungen

⁵⁶⁾ Stokes, „Math. and phys. Papers“ 1, p. 292, wo mehrere ähnliche Aufgaben gelöst werden.

$$\begin{aligned} u &= f_1, \quad x = 0, & u &= F_1, \quad x = a, \\ u &= f_2, \quad y = 0, & u &= F_2, \quad y = b, \\ u &= f_3, \quad z = 0, & u &= F_3, \quad z = c \end{aligned}$$

lässt sich in ähnlicher Form aus den vorangestellten elementaren Lösungen aufbauen.

d) Die in einem unbegrenzten homogenen (zwei- oder dreidimensionalen) Körper durch einen Quellpunkt von der Stärke Q verursachte Temperatur wird durch⁵⁷⁾

$$\frac{Q}{(2\sqrt{\pi kt})^2} e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4kt}} \quad \text{resp.} \quad \frac{Q}{(2\sqrt{\pi kt})^3} e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4kt}}$$

ausgedrückt. Wenn Wärme im Punkte $x'y'$ resp. $x'y'z'$ kontinuierlich erzeugt wird, sodass die in der Zeit dt' erzeugte Wärmemenge $\varphi(t')dt'$ beträgt, so ist die Temperatur zur Zeit t

$$\int_0^t \frac{1}{(2\sqrt{\pi k(t-t')})^2} \varphi(t') e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4k(t-t')}} dt'$$

resp.

$$\int_0^t \frac{1}{(2\sqrt{\pi k(t-t')})^3} \varphi(t') e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4k(t-t')}} dt'.$$

Wenn der Anfangszustand $u = f(x, y)$ resp. $u = f(x, y, z)$ in einem unbegrenzten Körper gegeben ist, so lautet der Ausdruck, welcher die Temperatur zur Zeit t darstellt,

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p^2+q^2)} f(x+2p\sqrt{kt}, y+2q\sqrt{kt}) dp dq$$

resp.

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p^2+q^2+r^2)} f(x+2p\sqrt{kt}, y+2q\sqrt{kt}, z+2r\sqrt{kt}) dp dq dr.$$

Diese Ausdrücke erhält man dadurch, dass man z. B. im dreidimensionalen Falle den Punkt x', y', z' als Quellpunkt von der Stärke $f(x', y', z') dx' dy' dz'$ betrachtet. Wenn die Anfangstemperatur nur in einem endlichen, den Punkt $(0, 0, 0)$ umgebenden Teil des Körpers von Null verschieden ist, so wird die Temperatur nach längerer Zeit durch den Ausdruck

57) *Fourier*, „Théorie“, chap. IX, sect. 2. Den Temperaturzustand, welcher von einem beweglichen Quellpunkt verursacht wird, hat *Boussinesq*, Par. C. R. 110, p. 1242 untersucht.

$$\frac{A}{8\pi^{\frac{3}{2}}k^{\frac{3}{2}}t^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4kt}}$$

bestimmt, wo A die zu Anfang vorhandene totale Wärmemenge bezeichnet.

e) Im zweidimensionalen Fall sei ein sonst unendlich ausgedehnter Wärmeleiter durch die Axe $y = 0$ begrenzt; die von einer Doppelquelle im Punkt $(x', 0)$ verursachte Temperatur ist

$$\frac{Py}{8\pi k^2 t^2} e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4kt}},$$

wo P die Stärke des Doppelquellpunktes bezeichnet, dessen Axe zur x -Axe senkrecht liegt. Wenn der Doppelquellpunkt ein kontinuierlicher von der Stärke $2kf(x')dx'dt'$ ist, so haben wir als Ausdruck für die Temperatur zur Zeit t

$$\frac{1}{4\pi k} f(x') dx' \int_0^t \frac{y}{(t-t')^2} e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4k(t-t')}} dt';$$

indem wir dieses Integral auswerten, erhalten wir⁵⁸⁾

$$\frac{1}{\pi} \frac{y}{(x-x')^2+y^2} f(x') e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4kt}} dx',$$

welcher Ausdruck überall in der x -Axe mit Ausnahme des Elements dx' verschwindet, und in diesem Element den Grenzwert $f(x')$ annimmt. Daraus ersieht man, dass der Ausdruck

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y}{(x-x')^2+y^2} e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4kt}} f(x') dx'$$

die Temperatur darstellt, wenn die Anfangstemperatur in der Ebene überall Null ist und die Temperatur der Grenzlinie stets den gegebenen von der Zeit unabhängigen Wert $f(x)$ hat.

Wenn die Anfangstemperatur nicht Null sondern $\varphi(x, y)$ ist, so muss man dem obigen den Ausdruck hinzufügen

$$\frac{1}{4\pi kt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2}{4kt}} - e^{-\frac{(x-x')^2+(y+y')^2}{4kt}} \right] \varphi(x', y') dx' dy',$$

den man erhält, indem man die Quellpunkte $\varphi(x', y') dx' dy'$ gegen die Grenzlinie $y = 0$ spiegelt.

f) Wenn ein unendlich ausgedehnter dreidimensionaler Körper

58) E. W. Hobson, Lond. Math. Soc. Proc. 19 (1887), p. 279.

durch die Ebene $z=0$ begrenzt ist und von einem Punkte dieser Ebene aus erwärmt wird, so betrachte man einen in der Begrenzungsebene gelegenen und senkrecht gegen diese gerichteten kontinuierlichen Doppelquellpunkt; die von ihm herrührende Temperatur beträgt

$$\frac{Pz}{16\pi^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{\frac{5}{2}}} e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2+z^2}{4k(t-t')}} \quad \text{oder} \quad \frac{Pz}{k\pi^{\frac{3}{2}}r^3} \int_r^{\infty} \frac{\alpha^2 e^{-\alpha^2} d\alpha}{\sqrt{4kt}}$$

wo $r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2$. Dieser Ausdruck wird für $x = x'$, $y = y'$ im Limes $z = 0$ unendlich gross und verschwindet sonst überall in der Grenzebene $z = 0$.

g) Durch die Methode der Spiegelbilder in ihrer Anwendung auf Quellpunkte oder kontinuierliche Temperaturverteilungen lassen sich Aufgaben auch für solche Gebiete lösen, die durch wiederholte Abspiegelung den ganzen Raum einfach und lückenlos erfüllen⁵⁹). *G. Lamé*⁶⁰) hat auf diese Weise Wärmeleitungsaufgaben ausser für das rechteckige Parallelepipedon, das Prisma mit regulär dreieckiger Basis etc., welche ersichtlich bei symmetrischer Wiederholung zu einer regulären Raumeinteilung Anlass geben, auch für einige Tetraeder behandelt („Tetraeder 1/6“ und „Tetraeder 1/24“), welche den 6. oder den 24. Teil des Würfels bilden. Diesen Tetraedern ist von *A. Schönflies*⁶¹) ein weiteres hinzugefügt, welches ebenfalls den Fundamentalbereich einer regulär-symmetrischen Raumeinteilung bildet und für welches daher Wärmeleitungsaufgaben ebenfalls nach dem Spiegelungsverfahren unmittelbar gelöst werden können. Auch wenn Strahlung an den Grenzebenen stattfindet, lässt sich das Spiegelungsverfahren bei solchen Gebieten anwenden⁶²).

8. Wärmeleitung in einer Kugel. Wenn die Differentialgleichung der Wärmebewegung auf Polarkoordinaten $r\theta\varphi$ transformiert wird, so nimmt sie die Form an

59) Solche Gebiete könnte man mit Benutzung eines funktionentheoretischen Terminus als ebenflächig begrenzte symmetrische „automorphe Fundamentalbereiche“ bezeichnen.

60) Siehe seine beiden Bücher „Leçons sur les fonctions inverses des transcendentes et les surfaces isothermes“, Paris 1857, „Leçons sur la théorie analytique de la chaleur“, Paris 1861. Über die Wärmebewegung in einem Tetraeder siehe *Cotton*, Ann. de Toul. (2) 2 (1900). Eine Arbeit, die noch nicht erwähnt wurde, ist die von *Betti*, „Sopra la determinazione delle temperatura variabili di una lastra terminata“, Ann. di mat. (2) 1 (1867), p. 371.

61) *A. Schönflies*, Math. Ann. 34 (1889), p. 172.

62) *G. H. Bryan*, Lond. Math. Soc. Proc. 22 (1891), p. 424.

$$\frac{\partial}{\partial t}(ru) = k \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}(ru) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} ru \right) + \frac{1}{r^2 \sin^3 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} ru \right].$$

Betrachten wir zunächst den Fall⁶³⁾, dass u unabhängig von θ und φ ist, dann wird unsere Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}(ru) = k \frac{\partial^2}{\partial r^2}(ru),$$

hat also dieselbe Form, wie im Fall der linearen Bewegung, nur dass ru anstatt u die abhängige Variable ist.

Wenn eine Kugel vom Radius c , deren Anfangstemperatur gleich $F(r)$ ist, von einem Medium umgeben ist, dessen Temperatur Null ist, und sich durch Strahlung abkühlt, so muss u die Nebenbedingungen erfüllen:

$$u = F(r) \text{ für } t = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r} + hu = 0 \text{ für } r = c.$$

Insbesondere genügt der zweiten dieser Nebenbedingungen der Ausdruck

$$u = e^{-k\lambda^2 t} \frac{\sin \lambda r}{r},$$

falls λ eine Wurzel der Gleichung

$$\lambda c \cos \lambda c = (1 - hc) \sin \lambda c.$$

ist. Setzen wir $\lambda c = \psi$, $hc - 1 = p$, so wird λ durch die Gleichung $\psi \cos \psi + p \sin \psi = 0$ bestimmt; diese Gleichung hat keine komplexen Wurzeln, und wenn $p > -1$ ist, auch keine rein imaginären. Ist $-1 < p < 0$, so liegt eine Wurzel in jedem der Intervalle

$$\left(0, \frac{\pi}{2}\right), \left(\pi, \frac{3\pi}{2}\right), \left(2\pi, \frac{5\pi}{2}\right) \dots;$$

ist $p > 0$, so liegt eine Wurzel in jedem der Intervalle

$$\left(\frac{\pi}{2}, \pi\right), \left(\frac{3\pi}{2}, 2\pi\right), \left(\frac{5\pi}{2}, 3\pi\right) \dots$$

Die Wurzeln $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \dots$ lassen sich bequem mit Hilfe der trigonometrischen Tafeln berechnen.

Entwickelt man nun die Funktion $F(r)$ in der Form

63) Den symmetrischen Fall hat *Fourier* behandelt, siehe „Théorie“, chap. V sowie *Poisson*, J. éc. polyt. cah. 19, p. 112. Die Konvergenz der Reihen ist von *Cauchy* u. A. sowie neuerdings von *Fugisawa* untersucht, Diss. Strassburg 1885 „Über eine in der Wärmeleitungstheorie auftretende, nach den Wurzeln einer transcendenten Funktion fortschreitende unendliche Reihe“; auch J. of College of Scienc. of Japan 2 (1889). Im übrigen verweisen wir wegen der Konvergenzfragen auf Encykl. II A 9, Art. *Burkhardt* über Reihenentwicklungen.

$$F(r) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin \lambda_n r}{r} \cdot \frac{2}{c} \cdot \frac{\lambda_n^2 + \left(h - \frac{1}{c}\right)^2}{\lambda_n^2 + h^2 - \frac{h}{c}} \int_0^c r F(r) \sin \lambda_n r dr,$$

so ergibt sich für die Temperatur selbst die Formel

$$u = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin \lambda_n r}{r} \cdot e^{-k\lambda_n^2 t} \cdot \frac{2}{c} \cdot \frac{\lambda_n^2 + \left(h - \frac{1}{c}\right)^2}{\lambda_n^2 + h^2 - \frac{h}{c}} \int_0^c r F(r) \sin \lambda_n r dr.$$

Nach längerer Zeit wird die Temperatur durch das erste Glied dieser Reihe mit genügender Annäherung dargestellt.

Eine allgemeinere Lösung der Differentialgleichung ist⁶⁴⁾

$$e^{-k\lambda^2 t} V_n(\theta, \varphi) \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(\lambda r)}{r^{\frac{1}{2}}} \quad \text{oder} \quad e^{-k\lambda^2 t} \cdot r^n V_n(\theta, \varphi) \frac{d^n \sin \lambda r}{d(r^2)^n r},$$

worin $V_n(\theta, \varphi)$ eine Kugelfunktion vom Grade n bedeutet, und $J_{n+\frac{1}{2}}(\lambda r)$ die *Bessel'sche* Funktion mit der Ordnungszahl $n + \frac{1}{2}$ ist. Diese Lösung findet Anwendung, wenn die Temperatur an der Oberfläche vorgeschrieben ist, oder wenn der Körper sich durch Ausstrahlung abkühlt. Die gegebene Oberflächen- oder Aussentemperatur ist dabei in eine Reihe nach Kugelfunktionen in der Form $\sum V_n(\theta, \varphi)$ zu entwickeln.

9. Wärmeleitung in einem Kreiscylinder. Hat der leitende Körper die Form eines Kreiscylinders, so verwendet man die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in der Form

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial u}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right),$$

hierin bedeutet ϱ die Entfernung von der Axe des Cylinders, φ das Azimuth und z die der Axe parallele Koordinate. Dieser Gleichung genügt die Lösung

$$u = e^{-k\lambda^2 t} \frac{\cos}{\sin} m\varphi \cdot e^{\pm p z} \cdot J_m(\varrho \sqrt{p^2 + \lambda^2}),$$

wobei $J_m(x)$ die *Bessel'sche* Funktion m^{ter} Ordnung bezeichnet, welche der gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung genügt:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{du}{dx} + \left(1 - \frac{m^2}{x^2}\right) u = 0.$$

64) *Poisson*, „Théorie“, p. 363; *Laplace*, *Connaissance des temps* 1823, p. 245; *Mécanique céleste*, livre 11, chap. 4, 1823; *Duhamel*, *J. éc. polyt.* 14, chap. 22, p. 36. Siehe auch *Langer*, *Habilit.-Schr.* Jena (1875) „Über die Wärmeleitung in einer homogenen Kugel“; *K. Baer*, *Diss.* Halle 1878 „Über die Bewegung der Wärme in einer homogenen Kugel“.

Zunächst werde ein Cylinder von unendlicher Länge und vom Radius a betrachtet; die Anfangstemperatur sei unabhängig von z und φ und der Cylinder von einem Medium umgeben, welches die Temperatur Null hat⁶⁵); in diesem Fall gebrauchen wir die Lösung

$$u = e^{-k\lambda^2 t} J_0(\lambda \rho).$$

Die Grenzbedingung laute $hu + \frac{\partial u}{\partial \rho} = 0$; die Konstante λ lässt sich durch die Gleichung

$$hJ_0(\lambda a) + \lambda J_0'(\lambda a) = 0$$

bestimmen. *Fourier* hat nun gezeigt, dass diese Gleichung unendlich viele reelle positive Wurzeln $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ besitzt, und dass eine willkürlich gegebene Funktion $F(\rho)$ sich in eine Reihe

$$\sum_{r=1}^{r=\infty} A_r J_0(\lambda_r \rho)$$

entwickeln lässt; man findet

$$A_r = \frac{\int_0^a F(\rho) J_0(\lambda_r \rho) \rho d\rho}{\frac{1}{2} a^2 \{J_0(\lambda_r a)\}^2 \left(1 + \frac{4h^2}{\lambda_r^2}\right)}$$

Identifiziert man die hier vorkommende willkürliche Funktion $F(\rho)$ mit der Anfangstemperatur des Cylinders, so ist die Temperatur zur Zeit t

$$u = \sum_{r=1}^{r=\infty} A_r e^{-k\lambda_r^2 t} J_0(\lambda_r \rho).$$

Im Falle die Anfangstemperatur sowohl von ρ als von φ abhängt, sowie im Falle eines Cylinders von endlicher Länge, kann die Lösung aus den obigen allgemeineren Lösungen zusammengesetzt werden.

Die Hauptlösung (vgl. Nr. 6) im Fall von zwei Dimensionen

$$\frac{1}{(2\sqrt{\pi kt})^2} e^{-\frac{R^2}{4kt}}$$

ist mit dem Ausdruck

$$\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2 kt} \lambda d\lambda \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(\lambda \rho) J_m(\lambda \rho') \cos m(\varphi - \varphi')$$

äquivalent; hierin bedeutet R die Entfernung

65) *Fourier*, „Théorie“, chap. VI, wo die Funktion J_0 auftritt. Die Funktionen J_m zuerst bei *Poisson*, J. éc. polyt. cah. 19 (1823), p. 239, 335. Siehe auch *Melchior*, Programm Realgymn. Fulda 1884—85.

$$\{\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\varrho' \cos(\varphi - \varphi')\}^{\frac{1}{2}}$$

der beiden Punkte (ϱ, φ) , (ϱ', φ') .

Für eine ebene (*Riemann'sche*) Fläche mit einem r -fachen Windungspunkt⁶⁶⁾ lautet die entsprechende Lösung der partiellen Differentialgleichung

$$u = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2 kt} \lambda d\lambda \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{J_m(\lambda\varrho)}{r} \frac{J_m(\lambda\varrho')}{r} \cos \frac{m}{r} (\varphi - \varphi').$$

Im Falle $r = 2$ findet man hieraus durch Summation der Reihe

$$u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(2\sqrt{\pi kt})^2} e^{-\frac{R^2}{4kt}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau^2} d\tau \sqrt{\frac{\varrho\varrho'}{kt}} \cos \frac{\varphi - \varphi'}{2}$$

Diese Lösung lässt sich auf den Fall anwenden, dass die Ebene (x, y) längs eines vom Nullpunkte auslaufenden Halbstrahles aufgeschnitten ist und die Wärmebewegung in dieser aufgeschnittenen Ebene untersucht werden soll.

10. Wärmeleitung in Körpern von verschiedenen speziellen Formen. Die Aufgabe, den stationären Wärmeszustand eines Ellipsoides zu ermitteln, dessen Oberfläche auf gegebener Temperatur erhalten wird, hat *G. Lamé*⁶⁷⁾ unter Zugrundelegung der *elliptischen Koordinaten* zuerst gelöst. Wenn

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

die Oberfläche darstellt, sind diese Koordinaten im Punkte (x, y, z) die drei positiven Wurzeln der Gleichung

$$\lambda^2 + \frac{y^2}{\lambda^2 - c^2} + \frac{z^2}{\lambda^2 - f^2} = 1,$$

worin

$$e^2 = a^2 - b^2, \quad f^2 = a^2 - c^2;$$

66) *A. Sommerfeld*, *Math. Ann.* 45 (1894), p. 276.

67) *G. Lamé*, *J. de math.* 4 (1839), p. 126. Andere Arbeiten von *Lamé*, die sich auf diesen Gegenstand beziehen, befinden sich in den sechs ersten Bänden und im Band 8 desselben Journals. Eine Übersicht über die ersten Resultate *Ann. Chim. Phys.* 53 (1833), p. 190. Die erste Einführung der isothermen Koordinaten geschah in einem *Mémoire* in den *Savans étrangers* 5, 1838, abgedruckt *J. de math.* 2 (1837), p. 147; siehe auch *J. éc. polyt. cah.* 23 sowie die beiden Werke „*Leçons sur les fonctions inverses*“, Paris 1857, und „*Leçons sur les coordonnées curvilignes et leurs applications*“, Paris 1859.

bezeichnet man diese Koordinaten durch ϱ, μ, ν , so genügen sie im Inneren des Ellipsoids den Bedingungen

$$a \geq \varrho \geq f, \quad f \geq \mu \geq e, \quad e \geq \nu \geq 0.$$

Wenn man die drei *elliptischen Integrale*

$$\xi = \int_f^{\varrho} \frac{d\varrho}{\sqrt{e^2 - f^2} \sqrt{\varrho^2 - e^2}}, \quad \eta = \int_e^{\mu} \frac{d\mu}{\sqrt{\mu^2 - e^2} \sqrt{f^2 - \mu^2}},$$

$$\zeta = \int_0^{\nu} \frac{d\nu}{\sqrt{f^2 - \nu^2} \sqrt{e^2 - \nu^2}}$$

einführt, so nimmt die Differentialgleichung der Wärmebewegung die Form an

$$(\mu^2 - \nu^2) \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (\varrho^2 - \nu^2) \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + (\varrho^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} = 0.$$

Es wird nun gezeigt, dass diese Gleichung durch das Produkt

$$E(\varrho) E(\mu) E(\nu)$$

erfüllt wird, wo $E(\varrho)$ eine ganze Funktion vom Grade n in $\varrho, \sqrt{\varrho^2 - e^2}, \sqrt{\varrho^2 - f^2}$ ist, und $E(\mu), E(\nu)$ dieselben Funktionen von $\mu, \sqrt{\mu^2 - e^2}, \sqrt{f^2 - \mu^2}$, resp. $\nu, \sqrt{f^2 - \nu^2}, \sqrt{e^2 - \nu^2}$ sind. Die Funktion E heisst eine *Lamé'sche Funktion*, und $E(\varrho)$ erfüllt die Gleichung

$$(\varrho^2 - e^2)(\varrho^2 - f^2) \frac{d^2 E}{d\varrho^2} + \varrho(2\varrho^2 - e^2 - f^2) \frac{dE}{d\varrho} + [(e^2 + f^2)p - n(n+1)\varrho^2] E = 0,$$

worin p einen Parameter bezeichnet, der so zu bestimmen ist, dass die vorstehende Gleichung eine Lösung der erwähnten Art besitzt, nämlich eine ganze Funktion des n^{ten} Grades in $\varrho, \sqrt{\varrho^2 - e^2}, \sqrt{\varrho^2 - f^2}$. Es wird weiter gezeigt, dass es $2n + 1$ reelle verschiedene Werte von p giebt, welche der obigen Bedingung genügen, und dass daher $2n + 1$ verschiedene Funktionen $E(\varrho)$ des Grades n existieren. Dementsprechend hat man $2n + 1$ verschiedene Produkte $E(\varrho) E(\mu) E(\nu)$ zur Verfügung, die der Gleichung der Wärmeleitung Genüge leisten, und welche eindeutig und endlich im ganzen Ellipsoid sind. (Näheres über *Lamé'sche Funktionen* in Bd. II der Encykl.)

Die Aufgabe des stationären Wärmeflusses wird nun dadurch gelöst, dass die gegebene Oberflächentemperatur in eine (im allgemeinen unendliche) Summe

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=1}^{m=2n+1} A_{n,m} E_{n,m}(\mu) E_{n,m}(\nu)$$

entwickelt wird; der Temperaturzustand in einem jeden Punkte im Innern des Ellipsoids wird alsdann durch den Ausdruck

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=1}^{m=2n+1} A_{n,m} \frac{E_{n,m}(a)}{E_{n,m}(a)} E_{n,m}(u) E_{n,m}(v)$$

dargestellt.

Die Lösung des Problems der nicht stationären Wärmebewegung in einem Ellipsoid hat *Mathieu*⁶⁸⁾ auf die Integration einer gewöhnlichen Differentialgleichung reduziert. Im Fall des Rotationsellipsoids⁶⁹⁾ reduziert sich das *Lamé*'sche Produkt auf das Produkt einer trigonometrischen Funktion und zweier Kugelfunktionen. Die nicht stationäre Wärmebewegung in einem Rotationsellipsoid hat *C. Niven*⁷⁰⁾ behandelt.

Die Bestimmung der Wärmebewegung in einem elliptischen Cylinder kommt auf die Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \lambda^2 u = 0$$

hinaus; setzt man $x = \mathfrak{C}\varphi \omega \cos \varphi$, $y = \mathfrak{S}\varphi \omega \sin \varphi$, so wird diese Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \omega^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \lambda^2 (\cos^2 \varphi - \mathfrak{C}\varphi^2 \omega) u = 0.$$

Eine Lösung derselben ist $u = E(\omega) E(\varphi)$, wo $E(\omega)$, $E(\varphi)$ den gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 E}{d\omega^2} - (\lambda^2 \mathfrak{C}\varphi^2 \omega - p) E = 0, \quad \frac{d^2 E}{d\varphi^2} + (\lambda^2 \cos^2 \varphi - p) E = 0$$

Genüge leisten; der Parameter p muss dabei so bestimmt werden, dass $E(\varphi)$ in φ mit der Periode 2π periodisch wird. Diese Funktionen heissen *Funktionen des elliptischen Cylinders*⁷¹⁾; durch Zusammensetzung der Produkte $e^{-\alpha t} \cos mz \cdot E(\omega) E(\varphi)$ mit $\alpha = k(m^2 + \lambda^2)$ kann der Temperaturzustand unter gegebenen Bedingungen theoretisch

68) *E. Mathieu*, Cours de physique, p. 269.

69) *G. Lamé*, J. de math. 4 (1839), p. 351; *Heine*, J. f. Math. 26 (1843), p. 185; *J. Liouville*, J. de math. 11 (1846), p. 217, 261.

70) *C. Niven*, Lond. Phil. Trans. 171 (1879), p. 117. Für den Fall des Rotationsparaboloids siehe *K. Baer*, Diss. Halle 1881.

71) *E. Mathieu* hat den ersten Versuch gemacht, diese Gleichung zu lösen, J. de math. (2) 13 (1868), p. 137—203; auch „Cours de physique mathématique“, 1873, p. 122—164. In *Heine*'s „Kugelfunktionen“ 1, p. 401 und 2, p. 202 findet man eine Behandlung dieser Funktionen. Siehe auch *Besser*, Zeitschr. Math. Phys. 30 (1885), p. 257, 305; *Maclaurin*, Cambr. Phil. Trans. 17 (1899), p. 41; *Lindemann*, Math. Ann. 22 (1883), p. 117.

ermittelt werden. Die entsprechenden Funktionen für den parabolischen Cylinder hat *H. Weber*⁷²⁾ entwickelt.

Der stationäre Temperaturzustand in einem von zwei nicht konzentrischen Kugeln begrenzten Raum wurde von *C. Neumann*⁷³⁾ untersucht. Derselbe Forscher⁷⁴⁾ hat auch die nicht-stationäre Wärmebewegung in demselben Falle behandelt; es kommen dabei die sogenannten peripolaren Koordinaten und gewisse Kugelfunktionen zur Anwendung, deren Grad die Hälfte einer ganzen Zahl ist. *Mathieu*⁷⁵⁾ hat sich mit dem Wärmeproblem in einem von zwei nicht-konzentrischen Kreiscylindern begrenzten Gebiet und in Cylindern mit lemniskatischem Querschnitt beschäftigt.

11. Theorie des Schmelzens und des Gefrierens bei Wärmeleitung. Man kann die Wärmeleitungstheorie auf eine Art von Problemen anwenden, bei denen die Wärmebewegung eine Änderung im Aggregatzustand des Leiters verursacht⁷⁶⁾.

Wenn ein Eisprisma durch die beiden Ebenen $x = 0$, $x = c$ begrenzt ist, und die Temperatur der unteren Ebene $x = 0$ konstant gleich $U (> 0)$ erhalten wird, so wird bei der Wärmebewegung das Eis allmählich in Wasser verwandelt, und es handelt sich darum, die Höhe h des geschmolzenen Teils des Prismas zu irgend einer Zeit t zu bestimmen, nachdem das Schmelzen angefangen hat. Es bezeichne λ die Schmelzwärme der Volumeneinheit des Eises, so wird in der Zeit dt die Wärmemenge $-\kappa \frac{\partial u}{\partial x} dt$ darauf verwendet, das Eis auf einer Länge dh des Prismas in Wasser zu verwandeln, wobei die Temperatur zunächst den Nullwert beibehält; wir erhalten also

$$-\kappa \frac{\partial u}{\partial x} dt = \lambda dh, \quad \text{für } x = h.$$

Nun genügt der Ausdruck

72) *H. Weber*, Math. Ann. 1 (1869), p. 31, siehe auch *K. Baer*, Progr. Realgymn. Küstrin, 1883.

73) *C. Neumann*, Allgemeine Lösung des Problems über den stationären Temperaturzustand eines homogenen Körpers, welcher von irgend zwei nicht konzentrischen Kugelflächen begrenzt wird, Halle 1862. Vgl. *Heine*, „Kugelfunktionen“ 2, p. 261. Siehe auch *Frosch*, Zeitschr. Math. Phys. 17 (1872), p. 498.

74) *C. Neumann*, Theorie der Elektrizitäts- und Wärmeverteilung in einem Ringe, Halle 1864. Siehe auch *Hicks*, „Toroidal functions“, Lond. Phil. Trans. 172 (1882), p. 609.

75) *E. Mathieu*, Par. C. R. 68 (1869), p. 590; J. de math. (2) 14 (1869), p. 65.

76) *L. Saalschütz*, Astr. Nachr. Nr. 1321 (1861), § 12 ff.; *J. Stefan*, Wien. Ber. 98^{2a} (1889), p. 473, 616, 965 und Monatshefte f. Math. u. Phys., 1. Jahrg. 1890, p. 1.

$$u = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-z^2} dz$$

einerseits der partiellen Differentialgleichung der Wärmebewegung, andererseits lässt er sich bei geeigneter Bestimmung von A und α den Nebenbedingungen unseres Problems anpassen, wobei das vom Wasser erfüllte Gebiet durch die Bedingung $0 \leq \frac{x}{2\sqrt{kt}} \leq \alpha$ zu umgrenzen ist.

Da $u = U$ für $x = 0$ und $u = 0$ für $x = h$, so ist zu setzen:

$$h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad U = A \int_0^{\alpha} e^{-z^2} dz,$$

und die obige Bedingung für die Stelle $x = h$ giebt

$$A\alpha e^{-\alpha^2} = 2k\alpha\lambda.$$

Die Höhe $h = 2\alpha\sqrt{kt}$ lässt sich daher aus der Gleichung

$$\alpha e^{\alpha^2} \int_0^{\alpha} e^{-z^2} dz = \frac{\alpha U}{2k\lambda}$$

bestimmen; es ist dies eine transcendente Gleichung für α , deren Wurzeln mit Hülfe von numerischen Tafeln⁷⁷⁾ berechnet werden können.

Wenn die Ebene $x = 0$ eine gegebene unter dem Gefrierpunkt liegende Temperatur U_1 hat, und in unendlicher Tiefe die über dem Gefrierpunkt liegende Temperatur U_2 gleichfalls gegeben ist⁷⁸⁾, so dringt der Frost in das Wasser allmählich vor; die Geschwindigkeit, mit welcher dieses geschieht, lässt sich alsdann durch eine ähnliche Methode bestimmen, wie die soeben angedeutete.

12. Wärmeleitung und innere Reibung in einer bewegten Flüssigkeit. Sind die Teilchen einer Flüssigkeit in relativer Bewegung, so wird Wärme durch die innere Reibung erzeugt und in der Flüssigkeit fortgeleitet. In diesem Fall⁷⁹⁾ muss noch besonders festgesetzt werden, was man unter der Temperatur in einem Punkt der Flüssigkeit zu verstehen hat, da die Temperatur hier nicht auf die gleiche Weise gemessen werden kann, wie bei einem Körper, dessen Teilchen

77) Vgl. Anm. 46.

78) Die Lösung dieser Aufgabe befindet sich im *Riemann-Weber'schen* Buch 2, p. 118—122.

79) Diese Theorie hat *Kirchhoff* aufgestellt, siehe seine „Vorlesungen über die Theorie der Wärme“, Leipzig 1894, p. 113.

sich in relativer Ruhe befinden. Die Temperatur wird nun durch den Satz definiert, dass die Energie einer bewegten unendlich kleinen Flüssigkeitsmasse gleich ist ihrer lebendigen Kraft plus der Energie, die sie in der Ruhe bei gleicher Dichtigkeit und gleicher Temperatur haben würde. Es sei ρ die Dichtigkeit, u, v, w die Komponenten der Geschwindigkeit des Flüssigkeitsteilchens an der Stelle (x, y, z) , T die Temperatur daselbst, γ_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, M eine Konstante der Flüssigkeit, die wir „Dilatationswärme“ nennen können und die das Verhältnis $dQ/d\rho$ bei konstant gehaltener Temperatur bedeutet; dann besteht die Gleichung

$$\begin{aligned} -M \frac{\partial \rho}{\partial t} + \gamma_v \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\} \\ &+ \frac{1}{\rho} \left[\mu \left\{ 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right. \right. \\ &\left. \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right\} - 2\mu' \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

worin μ, μ' zwei von der Beschaffenheit der Flüssigkeit (Viskosität und Kompressibilität) abhängende Konstanten bedeuten; ist die Flüssigkeit inkompressibel, so verschwindet μ' aus der Gleichung; κ bezeichnet wie sonst die Wärmeleitungsfähigkeit.

An der Grenzfläche, wo zwei Flüssigkeiten, oder eine Flüssigkeit und ein fester Körper sich berühren, müssen Grenzbedingungen durch besondere Voraussetzungen aufgestellt werden; diese bestehen zum Teil aus Annahmen über die Druckkomponenten in den beiden Substanzen und die Art und Weise, wie sie von der relativen Bewegung der beiden Substanzen an der Grenzfläche abhängen. Die Temperaturbedingungen, die an der Grenzfläche zu erfüllen sind, lauten

$$T = T',$$

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial n} - \kappa' \frac{\partial T'}{\partial n} = -\lambda \{ (u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2 \},$$

worin λ eine Konstante, welche die sogenannte äussere Reibung misst, und dn ein zur Grenzfläche senkrechtcs Linienelement bezeichnet. Die Theorie der Wärmeleitung in Gasen hat ihre Stelle in der kinetischen Gastheorie.

13. Diffusion. Wenn sich zwei verschiedene Flüssigkeiten oder Gase in demselben Gefässe befinden, und die beiden Substanzen anfangs getrennt waren, so durchdringen sie sich allmählich, so dass nach theoretisch unendlicher Zeit eine homogene Mischung der beiden Substanzen entstanden ist; dieser Vorgang heisst Diffusion.

Die Theorie der Diffusion zweier Flüssigkeiten, von welchen die

eine etwa eine Salzlösung und die andere das Lösungsmittel ist, hat zuerst *Fick*⁸⁰⁾ durch die Annahme zu begründen gesucht, dass die freie Diffusion (d. h. eine solche, die ohne Scheidewand vor sich geht) nach demselben Gesetz stattfindet, wie die Verbreitung der Wärme in Leitern. Wenn das Gefäß ein cylindrisches ist, mit vertikaler Axe, und die Flüssigkeiten übereinander geschichtet sind, so befinden sie sich in allen Punkten einer Horizontalebene im gleichen Zustand prozentualer Mischung. Es wird angenommen, dass die Salzmenge dS , die in der Zeit dt einen Horizontalschnitt F durchsetzt, proportional mit Fdt und mit dem Konzentrationsgefälle $\partial u/\partial x$ an der betreffenden Stelle sei; unter der Konzentration u versteht man dabei die Gewichtsmenge Salz in der Volumeinheit der Lösung; die Koordinate x ist in einem cylindrischen Gefäß parallel der Axe desselben zu messen. Man erhält unter dieser Annahme

$$dS = kF \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

worin die „Diffusionskonstante“ k von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels abhängt. Der Salzzuwachs in einer Schicht von der Dicke dx während der Zeit dt wird entsprechend

$$kF \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dt dx.$$

Da dieser Zuwachs andererseits gleich der zeitlichen Konzentrationsänderung $\frac{\partial u}{\partial t} dt$ multipliziert in das Volumen Fdx der Schicht ist, so erhalten wir dieselbe Gleichung wie in der Theorie der linearen Wärmeleitung, nämlich

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

Die mathematische Behandlung des beschriebenen Diffusionsvorganges ist daher im wesentlichen ähnlich dem der Wärmeleitung; nur sind die Oberflächenbedingungen andere, da sie vom osmotischen Druck abhängen.

Dass der *Fick'sche* Ansatz annähernd richtig ist, hat *H. F. Weber*⁸¹⁾ nachgewiesen. Eine Molekulartheorie der Diffusion, auf dem Begriff des osmotischen Drucks basiert, hat *Nernst*⁸²⁾ aufgestellt. *Maxwell*⁸³⁾ leitete aus der kinetischen Gastheorie ab, dass die freie Diffusion der Gase sich durch dieselbe Differentialgleichung wie bei den Flüssig-

80) Ann. Phys. Chem. 49 (1855), p. 59. Über Diffusion siehe auch *Maxwell's* „Theory of heat“, p. 273.

81) Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 469, 536.

82) Zeitschr. f. phys. Chemie 2 (1888), p. 611.

83) Phil. Mag. (4) 35 (1868), p. 129, 185.

keiten darstellen lässt; dasselbe hat *Stefan*⁸⁴⁾ auf Grund der Prinzipien der Hydrodynamik gezeigt. Auch hat *Stephan* die Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit behandelt.

Eine der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessene, ausführliche Behandlung der Diffusion muss an dieser Stelle unterbleiben; vgl. dazu den Art. *Van't Hoff* über physikalische Chemie.

II. Physikalischer Teil (Messmethoden).

14. Zweck der Messungen. Mit den ersten Messungen, welche *Biot*, *Fourier* und deren Nachfolger über den Vorgang der Wärmeleitung anstellten, bezweckten ihre Urheber eine Prüfung der formalen Theorie der Wärmeleitung und zugleich eine Orientierung über das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei dem Durchgang von Wärme. Dieser doppelte Zweck ist heute nicht mehr in gleicher Weise massgebend.

Die formale Theorie, d. h. die ihr zu Grunde liegende *Biot-Fourier*'sche Voraussetzung über die Proportionalität zwischen Wärmefluss und Temperaturgefälle, ist durch zahlreiche und nach sehr verschiedenen Methoden durchgeführte Versuche in weiten Grenzen sicher gestellt. Auch die mathematische Durchführung ist so weit fortgeschritten, dass die formale Wärmeleitungstheorie als eine in der Hauptsache abgeschlossene Disziplin angesehen werden kann.

Ein erhöhtes Interesse hat dafür der andere Zweck erhalten, in den gemessenen Wärmeleitungskonstanten charakteristische Eigenschaften bestimmter Substanzen zu gewinnen. Während nämlich die formale Wärmeleitungstheorie für den Fortschritt der allgemeinen Physik, d. h. für die Erkenntnis des Zusammenhanges der Erscheinungen nicht direkt, sondern nur als ein allerdings sehr vorzügliches Hilfsmittel Bedeutung hat, sind heute nicht nur für Gase in der kinetischen Theorie, sondern auch für Metalle in der Elektronentheorie Anfänge zu tiefer begründeten Vorstellungen über die Natur der Wärmeströmung enthalten, die ein ausgedehntes und sicheres Zahlenmaterial wünschenswert machen. Für diesen Zweck sind nun die meisten älteren Beobachtungen nicht zu verwenden, weil nur selten die Definition der Substanz ausreichend gegeben ist. Erst in neuester Zeit hat sich herausgestellt, dass die Wärmeleitung der Metalle gegen geringe Beimengungen eine ebensolche Empfindlichkeit zeigt, wie sie für das elektrische Leitvermögen seit den Versuchen *Matthiessen's*

84) Wien. Ber. 77 (1878), p. 371.

bekannt ist, sodass selbst eine sorgfältige chemische Analyse zur Definition häufig nicht ausreicht (vgl. Nr. 31). Im allgemeinen sind daher solche Methoden vorzuziehen, welche es gestatten, alle für die Theorie in Betracht kommenden, insbesondere also die elektrischen Eigenschaften, an demselben Stück und in möglichst weiten Temperaturgrenzen zu bestimmen.

Im Zusammenhang mit den physikalischen Untersuchungen über Wärmeleitung stehen manche aus Anforderungen der Technik entstandene Fragen, wie die nach dem Wärmedurchgang durch Heizflächen (s. Nr. 18), nach dem Wärmeschutz von Dampfrohren, auch wohl das Problem der Wärmeverluste im Cylinder der Dampfmaschine, die vor allem auf einer nicht gewünschten periodischen Condensation und Wiederverdampfung an der Cylinderwand beruhen⁸⁵).

15. Grundlagen und Voraussetzungen. Wie in Nr. 2 dargelegt ist, kann der Übergang der Wärme in dem zu untersuchenden Medium durch Strahlung, Leitung und Konvektion erfolgen. Die innere Ausstrahlung erreicht nun bei den gewöhnlichen Wärmeleitungsproblemen keinen bemerkenswerten Betrag; daher lässt sich die durchgehende Strahlung, sofern nicht bei manchen Gasen Absorption in Frage kommt, als einfach superponierter Vorgang behandeln⁸⁶). Die Wärmeübertragung durch Konvektion wird, wo dies nötig ist, durch die Versuchsanordnung auf einen nicht mehr störenden Betrag herabgemindert. So kann man im allgemeinen und insbesondere stets bei festen Körpern den Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einen reinen Leitungsvorgang zu Grunde legen.

Der bequemeren Bezugnahme wegen stellen wir die Grundlagen der Wärmeleitungstheorie, die in Nr. 2 und 3 entwickelt wurden, hier nach den Gesichtspunkten zusammen, die für das Folgende maassgebend sind.

Nach dem grundlegenden *Biot-Fourier'schen* Ansatz fließt in einem homogenen isotropen Medium in der Zeit dt durch das auf der Richtung n senkrechte Flächenelement dF , wenn u die Temperatur angiebt, eine Wärmemenge

$$(1) \quad dQ = -\kappa \frac{\partial u}{\partial n} dF dt;$$

(s. Gl. (1) und (2) in Nr. 2). Durch diesen Ansatz ist die Wärmeleitkonstante κ (Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitvermögen) definiert.

85) *H. L. Callendar* und *J. T. Nicolson*, *Engineering* 64 (1897), p. 678.

86) Ein Versuch zur Aufstellung einer gemeinsamen Theorie der Leitung und Strahlung ist von *R. A. Sampson* und ausführlicher von *A. Schuster* unternommen (*Phil. Mag.* 5 (1903), p. 243).

Durch Hinzunahme des Begriffs der spezifischen Wärme γ erhält man aus (I) mit *Fourier* die Differentialgleichung der Wärmeleitung (Gl. (5) in Nr. 3)

$$(II) \quad \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right),$$

wo ϱ die Dichte bedeutet. Zur Vereinfachung der Rechnung werden meist, aber keineswegs immer, die Konstanten κ , γ und ϱ als unabhängig von der Temperatur angenommen, wodurch die Differentialgleichung unter Einführung des Temperaturleitvermögens (Gl. (7) in Nr. 3)

$$(III) \quad k = \frac{\kappa}{\gamma \varrho}$$

die Form erhält (Gl. (6) in Nr. 3)

$$(IV) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\}.$$

Die Annahme der Konstanz von κ und γ ist für genauere Untersuchungen nicht ohne weiteres zulässig. Während sie bei reinen Metallen meist ziemlich nahe zutrifft, kann bei Legierungen die Änderung von κ leicht 2 bis 3 Tausendstel pro 1° betragen (vgl. Nr. 31). Häufig führt man für beide Grössen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur in die Rechnung ein. Dagegen kann die Berücksichtigung der Wärmeausdehnung wohl stets ohne merklichen Fehler unterbleiben.

Bei der praktischen Durchführung kann man im allgemeinen nicht verhindern, dass Wärmeströmung aus der Umgebung den zu messenden Vorgang stört. Man ist deswegen genötigt, über den Wärmeaustausch zwischen dem Versuchskörper und seiner Umgebung eine neue Voraussetzung zu machen, was gewöhnlich durch die Annahme des *Newton'schen* Abkühlungsgesetzes geschieht. Darnach wird die von dem Körper an das umgebende Medium (etwa eine lebhaft bewegte Flüssigkeit) abgegebene Wärme proportional der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Körpers und dem Medium gesetzt. Die Proportionalitätskonstante und eventuell eine genauere Beziehung muss durch besondere Hilfsmessungen ermittelt werden. Durch Verbindung mit dem *Biot-Fourier'schen* Ausdruck für den Wärmefluss liefert das *Newton'sche* Abkühlungsgesetz die Oberflächenbedingung (Gl. (4) in Nr. 2)

$$(V) \quad -\kappa \frac{\partial u}{\partial n} = H(u - u_0),$$

wo n die Richtung der Normale von der Oberfläche nach aussen, u_0 die Aussentemperatur und H die äussere Wärmeleitfähigkeit ist.

In einem wichtigen Fall, nämlich wenn der Leiter die zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und zugleich des elektrischen Leitvermögens besonders günstige Stabform besitzt, ist zumeist mit grosser Näherung eine Voraussetzung erfüllt, welche es ermöglicht, das *Newton'sche* Abkühlungsgesetz direkt in die Differentialgleichung der Wärmeleitung aufzunehmen, sodass keine besondere Oberflächenbedingung für die Seiten des Stabes zu erfüllen bleibt. Diese Voraussetzung ist, dass innerhalb des Stabquerschnittes nur geringe Temperaturunterschiede vorkommen. Man erhält dann aus der ursprünglichen die neue Differentialgleichung auf folgende Weise⁸⁷⁾.

Die Axe des Stabes sei die x -Axe des Koordinatensystems. Man multipliziere die Gleichung (IV) mit $dy dz$ und integriere über den Stabquerschnitt q , dessen Randelement ds ist. Dabei wird

$$\int \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) dy dz = \int \frac{\partial u}{\partial n} ds = -\frac{H}{\alpha} \int (u - u_0) ds$$

und, wenn u' die Mitteltemperatur im Querschnitt, u'' die Mitteltemperatur auf dem Umfang p des Querschnitts, $h = \frac{Hp}{r\epsilon q}$ eine Konstante bedeutet,

$$\frac{\partial u'}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} - h(u'' - u_0).$$

Wenn angenähert $u'' = u'$ ist, kann für die Mitteltemperatur des Querschnitts die Differentialgleichung der linearen Wärmeleitung (s. Nr. 5, Gl. (15)) angenommen werden:

$$(VI) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - h(u - u_0),$$

wobei sich die Konstante

$$(VII) \quad h = \frac{Hp}{r\epsilon q}$$

als „äussere Temperaturleitfähigkeit eines linearen Leiters“ definieren lässt⁸⁸⁾. Der relative Einfluss der äusseren Wärmeleitung (und damit zugleich der erforderliche Grad der Annäherung $u'' = u'$) wird um so geringer, je grösser das erste Glied auf der rechten Seite von (VI) gegen das zweite ist, und dies ist unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr der Fall, je grösser $\frac{\partial u}{\partial t}$ ist, je mehr also der augenblick-

87) *Kirchhoff*, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894, p. 33.

88) In Teil I ist dafür h' gesetzt zur Unterscheidung von der äusseren Temperaturleitfähigkeit eines körperlichen Leiters $h = \frac{H}{\alpha}$.

liche Zustand vom stationären Endzustand abweicht. Bei den Messungen ist dieser Umstand wohl zu beachten.

Zu diesen Grundlagen der nachfolgenden Methoden treten da, wo die Grenzfläche zweier Leiter (1) und (2) in Betracht kommt, die *Fourier'schen* Stetigkeitsbedingungen (Gl. (3) in Nr. 2), dass längs der Grenzfläche (mit der Normalen n) gilt:

$$(VIII) \quad u_1 = u_2 \quad \text{und} \quad \kappa_1 \frac{\partial u_1}{\partial n} = \kappa_2 \frac{\partial u_2}{\partial n}.$$

Für nicht isotrope Medien endlich bilden den Ausgangspunkt die allgemeineren Gesetze der Wärmebewegung, welche *Duhamel* aufgestellt hat (vgl. Nr. 4).

16. Allgemeine Übersicht über die Methoden. Die Definition der Wärmeleitkonstante vermittelt der *Biot-Fourier'schen* Grundannahme enthält vier verschiedene Grössen: Wärmemenge, Temperatur, Länge und Zeit. Zur absoluten Bestimmung des Wärmeleitvermögens sind diese vier Grössen absolut zu messen. Will man nur das Verhältnis der Leitfähigkeiten zweier Medien haben, so brauchen die genannten vier Grössen bei beiden Substanzen ebenfalls nur relativ zueinander bekannt zu sein.

Die Methoden schliessen sich an spezielle Lösungen der Gleichung (II) bzw. (IV) oder (VI) an. Eine Gruppe entspricht den Lösungen für $\partial u / \partial t = 0$, d. h. dem stationären Zustand. Da hier die Wärmeleitkonstante aus der Gleichung (IV) fortfällt, müssen diese Methoden zugleich auf die Definition von α (Gl. I) zurückgehen (*Péclet*), oder von α abhängige Grenzbedingungen, wie (V), bzw. die dadurch entstandene Gleichung (VI) benutzen (*Despretz*). Bei den hierher gehörenden absoluten Methoden werden die vier Definitionsgrössen direkt gemessen.

Eine zweite Gruppe von Methoden (*Forbes, Angström, Neumann* u. a.) benutzt von der Zeit abhängende Lösungen, welche den Vorteil geringer Abhängigkeit von der äusseren Wärmeleitung selbst bei Stabform besitzen (vgl. Nr. 15). Die absolute Bestimmung liefert dabei aus Temperatur-, Zeit- und Längenmessung das Temperaturleitvermögen $k = \alpha / \gamma \rho$. Die direkte Messung der Wärmemenge fällt fort und an ihre Stelle tritt eine gesonderte Bestimmung der spezifischen Wärme, wenn man aus dem Temperaturleitvermögen das Wärmeleitvermögen erhalten will. Auch die Temperaturmessung ist bei diesen Methoden vereinfacht, da man zur Berechnung von k nur das Verhältnis zweier Temperaturen zu kennen braucht, also irgend eine der Temperatur proportionale Grösse, wie die elektromotorische Kraft eines Thermo-

elementes, zur Messung ausreicht. Die absolute Temperaturbestimmung ist gleichfalls in der Bestimmung der spezifischen Wärme enthalten.

Als Nullpunkt der Temperaturskala wird bei diesen Methoden zweckmässig die Umgebungstemperatur genommen, d. h. die Temperaturdifferenz gegen diese in Rechnung gesetzt. Die Differentialgleichung (VI) reduziert sich dann auf

$$(IX) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - hu.$$

In neuerer Zeit hat *F. Kohlrausch* eine Beziehung zwischen Temperatur und Potential bei elektrischer Heizung angegeben und gezeigt, wie sie zur Messung der Wärmeleitung benutzt werden kann. Die Methoden, welche hierauf beruhen, liefern das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen und erfordern keine Ausmessung der Dimensionen.

Als Grundlage relativer Wärmeleitungsmethoden sind von *Voigt* die Stetigkeitsbedingungen (VIII) an der Grenzfläche zweier Medien benutzt.

Naturgemäss sind die Methoden sehr verschieden, je nachdem sie sich auf feste, flüssige oder gasförmige Körper beziehen. Nur bei den Methoden für feste Körper, besonders für die gutleitenden Metalle, tritt die mathematische Seite in den Vordergrund, während bei den übrigen das Interesse sich vorwiegend an experimentelle Fragen heftet. Daher sollen hier nur die ersteren Methoden besprochen werden und auch von diesen nur solche aus dem Gebiete der reinen Wärmeleitung. Die oben erwähnten elektrischen Methoden werden im Zusammenhang mit den zugehörigen theoretischen Betrachtungen in dem Art. „Beziehungen der elektrischen Strömung zu Wärme und Magnetismus“ behandelt.

17. Methode von Péclet (1841). Die erste Methode, welche geeignet erschien, absolute Werte des Wärmeleitvermögens zu liefern, ist von *Péclet* angegeben⁸⁹⁾. Dieser untersuchte den Wärmedurchgang durch Platten, welche durch Wasserspülung auf beiden Seiten auf verschiedener Temperatur gehalten wurden. Die äussere Wärmeleitung durch den Rand der dünnen Platte ist dabei so gering, dass sie ausser Betracht bleiben kann. Dem Vorgang entspricht das einfache Integral von (IV) $u = Ax + B$, wo die x -Axe normal zur Platte ist. Bedeuten u_1 und u_2 die Temperaturen der Endflächen und d die Dicke

89) *E. Péclet*, Ann. chim. phys. (3) 2 (1841), p. 107; Ann. Phys. Chem. 55 (1842), p. 167.

der Platte, so folgt darnach aus (I) für die in der Zeit t durch den Querschnitt F tretende Wärmemenge

$$Q = -\kappa \frac{u_2 - u_1}{d} Ft.$$

Diese Menge fand *Péclet* aus der Temperaturänderung und Menge des Spülwassers. Das Temperaturgefälle berechnete er aus der Temperaturdifferenz des Wassers auf beiden Seiten und der Dicke der Platte, indem er annahm, dass jede Plattenoberfläche die Temperatur des Spülwassers besitze. Diese Annahme trifft jedoch, selbst wenn man die wirksamste Rührvorrichtung benutzt, nicht einmal angenähert zu (vgl. Nr. 18).

Um von dem unbekanntem Grenzvorgang unabhängig zu werden, hat *E. H. Hall* bei der Anordnung *Péclet's* die Temperaturdifferenz der Oberflächen thermoelektrisch bestimmt, indem er die Platte selbst als Glied der Thermokette benutzte⁹⁰⁾.

Insbesondere für schlechte Wärmeleiter hat die im Prinzip so einfache Methode mannigfaltige experimentelle Ausgestaltung erfahren.

18. Wärmedurchgang durch Heizflächen. Der störende Grenzvorgang bei den *Péclet's*chen Versuchen kommt dadurch zustande, dass die an eine feste Wand grenzenden Wasserschichten infolge der Reibung nur langsam und parallel der Wand fließen und daher nur wenig Wärme durch Konvektion fortführen können. Der Hauptteil der Wärme muss durch Leitung hindurchdringen, was wegen der schlechten Leitfähigkeit des Wassers nur geschehen kann, wenn ein starkes Temperaturgefälle und daher eine erhebliche Temperaturdifferenz zwischen der festen Oberfläche und der Hauptmasse des Wassers vorhanden ist. Dieser komplizierte Vorgang an der Grenze von Metall und Flüssigkeit ist lange Zeit übersehen oder an Einfluss unterschätzt worden; er hat nicht nur die Resultate *Péclet's* völlig entstellt, sondern auch sehr viele spätere und nach anderen Methoden angestellte Beobachtungen fehlerhaft gemacht. Zum eigentlichen Gegenstand der Untersuchung wurde er bei der Frage nach dem Wärmedurchgang durch Heizflächen. Dabei hat sich ergeben, dass bei starkem Rühren der Temperatursprung zwischen Metalloberfläche und Hauptflüssigkeitsmasse proportional ist der hindurchtretenden Wärmemenge, dass man also von einem durch die letzten Wasserschichten gebildeten Übergangswiderstand reden kann. Nach den Versuchen von *Austin*⁹¹⁾ ist dieser Übergangswiderstand bei nicht gerührtem

90) *E. H. Hall*, Proc. of the Americ. Acad. of Arts a. Sciences 31 (1896), p. 271.

91) *L. Austin*, Zeitschr. des Ver. Deutsch. Ing. 46 (1902), p. 1890.

siedenden Wasser äquivalent einer Eisenschicht von 1,2 bis 2 cm Dicke. Durch starkes Rühren wurde er auf 0,75 cm Eisen vermindert. Nicht gerührtes und nicht siedendes Wasser gab einen Widerstand bis zu 10 cm Eisen.

19. Methode von Berget (1887). *A. Berget*⁹²⁾ ging von derselben Formel aus wie *Péclet*, benutzte aber als Versuchskörper einen längeren Cylinder und umgab ihn zur Vermeidung der Wärmeabgabe durch die Mantelflächen mit einem konzentrischen Hohlcyliner, der ebenso wie der zur Messung benutzte innere Cylinder von Wärme durchströmt wurde.

20. Methode von Despretz (1822) und Forbes (1852). Lange ehe *Péclet* die erste Methode zur absoluten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit angab, hatte *Despretz*⁹³⁾ die erste exakte Methode für relative Messungen gebracht, die später von *Forbes*⁹⁴⁾ zu einer absoluten ergänzt wurde. Das Wärmeleitungsproblem, welches *Despretz* benutzte, ist zugleich das erste, welches eine mathematische Behandlung und zwar schon vor *Fourier* von *Biot* erfahren hat.

Ein Stab wird an beiden Enden auf konstanter Temperatur gehalten und eine konstante Aussentemperatur hergestellt. Dem entspricht die Lösung der Differentialgleichung (IX) für stationären Zustand (vgl. Nr. 5 b)

$$u = C_1 e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} + C_2 e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}}.$$

Man misst in drei äquidistanten Querschnitten die Temperaturdifferenzen u_1, u_2, u_3 gegen die Umgebung, setzt $n = \frac{u_1 + u_3}{2u_2}$ und erhält, wenn l den Abstand zwischen den Querschnitten 1, 2 oder 2, 3 bezeichnet,

$$(X) \quad l^2 \frac{h}{k} = [\log \text{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2,$$

oder⁹⁵⁾ nach der Definition von k und h (III und VII),

$$l^2 \frac{Hp}{q\kappa} = [\log \text{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2.$$

Für einen Stab aus anderem Material, aber von denselben Dimensionen und derselben Oberflächenbeschaffenheit (z. B. Vernickelung), erhält man eine analoge Gleichung, in welcher der Faktor $\frac{l^2 Hp}{q}$ unverändert

92) *A. Berget*, Par. C. R. 105 (1887), p. 224.

93) *C. M. Despretz*, Ann. chim. phys. 19 (1822), p. 97; 36 (1828), p. 422; Ann. Phys. Chem. 12 (1828), p. 281.

94) *J. D. Forbes*, Rep. of Brit. Assoc. (1852); Edinburg Trans. 23 (1862), p. 133; 24 (1865), p. 75.

ist. Die Elimination desselben liefert das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten κ für die beiden Stäbe.

Der Wert n , welcher beobachtet wird und die Abweichung der Temperatur der Mitte von der Mitteltemperatur der Enden darstellt, ist nach (X) unabhängig davon, ob die beiden Enden auf gleicher oder verschiedener Temperatur gehalten werden. Am günstigsten ist es, gleiche Temperatur zu wählen, weil dann nur kleine Temperaturunterschiede im Stabe vorkommen und daher sowohl für die innere als für die äussere Wärmeleitfähigkeit die Abhängigkeit von der Temperatur nicht in Frage kommt⁹⁶).

Die Methode von *Forbes* lässt sich so darstellen, dass man zu der von *Despretz* benutzten Lösung der Differentialgleichung (IX) eine zweite hinzunimmt. Diese betrifft den Fall, dass die Temperatur stets in allen Querschnitten gleich ist, d. h. die einfache Erwärmung oder Abkühlung des ganzen Stabes. Dann fällt das Glied mit $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ aus (IX) fort und man erhält das Integral

$$u = Ce^{-ht}.$$

Die Beobachtung der Temperatur als Funktion der Zeit liefert den Wert h , den man in die *Despretz'sche* Formel (X) einsetzen muss, um das Temperaturleitvermögen k absolut zu erhalten⁹⁷).

Die äussere Wärmeleitung, die bei den meisten Methoden nur als störender Faktor auftritt und in einer Korrektur berücksichtigt

95) Mit grosser Annäherung kann auch geschrieben werden

$$l^2 \frac{h}{k} = \frac{u_1 + u_3 - 2u_2}{u_2 + \frac{1}{2}(u_1 + u_3 - 2u_2)}.$$

96) *Biot* und *Despretz* erwärmten bei ihren Versuchen nur ein Ende des Stabes; dadurch sind auch die nachfolgenden Experimentatoren zu derselben nicht zweckmässigsten Anordnung gekommen.

97) Nach den Methoden von *Despretz* und *Forbes* sind mehrfach wichtige Bestimmungen ausgeführt, die zugleich ein Bild der fortschreitenden experimentellen Verbesserung geben. Zunächst bilden *Despretz's* eigene Versuche (l. c.) die erste quantitative Vergleichung der Wärmeleitung verschiedener Substanzen. Zur Temperaturmessung wurden dabei Quecksilberthermometer in entsprechend grosse Ausbohrungen der Stäbe gesetzt. Eine weit präzisere Definition des Ortes erlaubt die von *Chr. Langberg* (Ann. Phys. Chem. 66 (1845), p. 1) bei der Messung der Wärmeleitung eingeführte Benutzung von Thermoelementen, zu denen man heute Drähte von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ mm Durchmesser verwendet.

G. Wiedemann und *R. Franz* fanden mit einer verbesserten Anordnung der *Despretz'schen* Methode das nach ihnen benannte Näherungsgesetz von der Proportionalität der metallischen Leitvermögen für Wärme und Elektrizität (vgl. Nr. 31).

wird, ist bei der *Despretz-Forbes'schen* Methode zur Grundlage der Messung gemacht und muss daher bei der experimentellen Ausführung sehr sorgfältig definiert sein, wenn die Methode brauchbare Resultate liefern soll (vgl. Nr. 21).

21. Äussere Wärmeleitung. Die Erscheinungen, an welchen *Péclet's* Versuche scheiterten und die in Nr. 18 als „Wärmedurchgang durch Heizflächen“ besprochen sind, lassen sich als äussere Wärmeleitung zwischen einem Metall und einer lebhaft bewegten Flüssigkeit auffassen und treten als solche in den Methoden Nr. 24 und 26a auf, jedoch ohne dort in der entsprechenden Weise Berücksichtigung zu finden. Die bei den Methoden vorhandenen Mängel mögen hierauf zurückzuführen sein.

Die äussere Wärmeleitung zwischen einem festen Leiter und einem Gas, auf welcher *Despretz's* Versuche beruhen, und die bei den meisten Methoden von Wichtigkeit ist, setzt sich aus Leitung, Strahlung und Konvektion zusammen. Versuche, den Einfluss der Konvektion rechnerisch zu bestimmen, sind von *Oberbeck*⁹⁸⁾ und *Lorenz*⁹⁹⁾ gemacht. Der letztere kommt zu dem einfachen Resultat, dass für eine vertikale Platte vom Temperaturüberschuss u über die Umgebung der von Leitung und Konvektion herrührende Betrag der äusseren Wärmeleitung proportional $u^{\frac{5}{4}}$ gesetzt werden kann¹⁰⁰⁾. Bei Berücksichtigung der Strahlung nach dem *Stefan-Boltzmann'schen* Gesetz ergibt sich für den Gesamtbetrag der äusseren Wärmeleitung, wenn T und T_0 die absoluten Temperaturen der Oberfläche und der Umgebung sind,

$$\sigma(T^4 - T_0^4) + \eta(T - T_0)^{\frac{5}{4}}.$$

Experimentell lässt sich die Konvektion durch hinreichendes Evakuieren der Umgebung beseitigen. Der Betrag der übrig bleibenden Leitung und Strahlung kann dann für gegebene Räume berechnet werden.

Aus einer Kugel vom Radius R und der absoluten Temperatur T gelangt zu einer umgebenden konzentrischen Hohlkugel vom Radius R_0 und der Temperatur T_0 in der Zeiteinheit durch Leitung die Wärmemenge

$$Q_L = 4\pi\kappa \frac{R R_0}{R_0 - R} (T - T_0)$$

98) *A. Oberbeck*, Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 271.

99) *L. Lorenz*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 582.

100) *Dulong* und *Petit* (Ann. chim. phys. 7 (1817), p. 225 u. 337) hatten experimentell eine ähnliche Formel mit dem Exponenten 1,23 gefunden.

und durch Strahlung

$$Q_S = 4\pi\sigma R^2(T^4 - T_0^4).$$

Für die Längeneinheit eines Cylinders in einem umgebenden Hohlzylinder betragen die entsprechenden Mengen

$$Q_L = \frac{2\pi\kappa(T - T_0)}{\log \frac{R_0}{R}} \quad \text{und} \quad Q_S = 2\pi\sigma R(T^4 - T_0^4).$$

Bei abnehmendem Radius R verschwindet Q_S schneller als Q_L . Sehr kleine Körper in luftverdünnter Umgebung verlieren also ihre Wärme vornehmlich durch Leitung¹⁰¹⁾, sehr grosse durch Strahlung. Als Zahlenwerte kann man annehmen: für σ nach den absoluten Messungen von *Kurlbaum*¹⁰²⁾ bei einer Oberfläche, deren Reflexionsvermögen r beträgt, $\sigma = (1 - r) 1,28 \cdot 10^{-12} \frac{\text{gr. cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$ und für κ bei Luft von der Temperatur u^0 Cels. $\kappa = 50 \cdot 10^{-6} (1 + 0,002 u) \frac{\text{gr. cal}}{\text{cm sec} \times \text{Grad}}$.

22. Methode von Angström (1861)¹⁰³⁾. Die erste Methode, welche keinen stationären Zustand, sondern die zeitliche Änderung der Temperaturverteilung benutzt, rührt von *Angström* her. Ein langer Stab in einer Umgebung von der Temperatur 0 wird an einem Ende ($x = 0$) periodisch erwärmt und abgekühlt (Periodendauer T). Der Vorgang wird dargestellt durch das Integral der Gleichung (IX)

$$(XI) \quad u = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-\alpha_n x} \cos\left(\frac{2n\pi t}{T} - \beta_n x + \gamma_n\right),$$

wo die α_n und β_n aus den Gleichungen

$$(XII) \quad \alpha_n \beta_n = \frac{n\pi}{kT}; \quad \alpha_n^2 - \beta_n^2 = \frac{h}{k}$$

zu berechnen und die A_n und γ_n von dem zeitlichen Ablauf der dem einen Ende zugeführten Erwärmung abhängen.

Für zwei Stellen (x und $x + l$) wird der Temperaturverlauf als Funktion der Zeit beobachtet und als Kosinusreihe mit der Periode T dargestellt:

101) Hiernach lässt sich erwarten, dass die von *Schleiermacher* u. a. benutzte Methode, die Wärmeleitung eines Gases aus der Temperatur und dem Energieverbrauch eines elektrisch erwärmten Drahtes zu finden, bei Anwendung sehr dünner Drähte bis zu relativ hohen Temperaturen brauchbar bleibt.

102) *F. Kurlbaum*, Ann. Phys. Chem. 65 (1898), p. 753.

103) *A. J. Angström*, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 513; 123 (1864), p. 628.

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos \left(\frac{2n\pi t}{T} + b_n \right),$$

$$u(x+l) = \sum_{n=0}^{\infty} a'_n \cos \left(\frac{2n\pi t}{T} + b'_n \right).$$

Für die so gefundenen Koeffizienten a, b, a', b' gelten, da die Reihen in der Form (XI) enthalten sein müssen, die Gleichungen

$$\frac{a_n}{a'_n} = e^{\alpha_n l}; \quad b_n - b'_n = \beta_n l.$$

Sind hieraus für irgend ein n die Werte α_n und β_n gefunden, so erhält man aus (XII) die Grössen h und k .

Eine Abänderung der *Angström'schen* Methode in der Weise, dass beide Stabenden abwechselnd erwärmt und abgekühlt werden, hat *Fr. Neumann* in seinen Vorlesungen gegeben und *H. Weber*¹⁰⁴⁾ durchgeführt. Hier ist jedoch die nicht zutreffende Annahme gemacht, dass die Endflächen durch Wasserspülung plötzlich auf eine andere Temperatur gebracht werden (vgl. Nr. 18), die bei *Angström* nicht zu Grunde gelegt ist.

Die Unabhängigkeit von unsicheren Voraussetzungen bildet einen wesentlichen Vorzug der *Angström'schen* Methode. Den Temperaturverlauf als Funktion der Zeit zu bestimmen ist mit Thermoelement, Spiegelgalvanometer und Chronograph, ev. photographisch, leicht und genau ausführbar. Bei der Berechnung können die harmonischen Analysatoren (s. II A 2, Nr. 60) gute Dienste leisten.

23. Methoden von Fr. Neumann (1862)¹⁰⁵⁾. Gute Leiter untersucht *Neumann* in Stabform. Der Stab wird an Fäden aufgehängt, an einem Ende erwärmt und dann sich selbst überlassen. Durch die Endflächen findet ebenso wie durch die Seitenflächen Ausstrahlung statt. Darnach treten zu Differentialgleichung (IX) die Grenzbedingungen:

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = Hu,$$

$$\text{,, } x = l \text{ ,, } \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = -Hu.$$

Ein Integral, welches diesen Bedingungen genügt und sich einem beliebigen Anfangszustande anpassen lässt, ist (s. Nr. 5g)

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\beta_n t} \left(\cos \lambda_n x + \frac{b}{\lambda_n} \sin \lambda_n x \right),$$

104) *H. Weber*, Ann. Phys. Chem. 146 (1872), p. 257.

105) *F. Neumann*, Ann. chim. phys. 66 (1862), p. 183; *Kirchhoff*, Vorl., p. 35.

wo

$$(XIII) \quad b = \frac{H}{\alpha}; \quad \beta_n = k \lambda_n^2 + h$$

ist und die λ_n aus der Gleichung

$$(XIV) \quad \operatorname{tg} \lambda_n l = \frac{2 \lambda_n b}{\lambda_n^2 - b^2}$$

berechnet werden. Dabei ist

$$0 < \lambda_1 l < \pi < \lambda_2 l < 2\pi \dots$$

Sind u_0 und u_l die Temperaturen in den beiden Endquerschnitten, so folgt

$$\frac{u_0 + u_l}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t} + A_3 e^{-\beta_3 t} + \dots,$$

$$\frac{u_0 - u_l}{2} = A_2 e^{-\beta_2 t} + A_4 e^{-\beta_4 t} + \dots$$

Die Reihen konvergieren so schnell, dass für nicht zu kleine Zeiten das erste Glied ausreicht. Nun werden u_0 und u_l als Funktion der Zeit beobachtet, β_1 und β_2 berechnet, woraus nach den Gleichungen (XIII), (XIV) und (VII) h und k durch eine Näherungsmethode gefunden werden können. Dabei lässt sich (XIV) ersetzen durch

$$\operatorname{tg} \frac{\lambda_1 l}{2} = \frac{b}{\lambda_1} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \frac{\lambda_2 l}{2} = -\frac{\lambda_2}{b}.$$

Die Rechnung gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn die Temperatur ausser an den Enden auch in der Mitte des Stabes beobachtet wird.

Die Ausdehnung der vorstehenden Methode auf einen ringförmigen Körper ist gleichfalls von *Neumann* gegeben¹⁰⁶⁾ und von *H. F. Weber*¹⁰⁷⁾ unter Annahme linearer Abhängigkeit der Koeffizienten von der Temperatur durchgeführt.

Für schlechte Leiter benutzt *Neumann* Kugel- oder Würfelform¹⁰⁸⁾. Der Leiter wird mit konstanter oder nahe konstanter Anfangstemperatur in eine Umgebung von anderer Temperatur gebracht, mit welcher er gemäss der Grenzbedingung (V) Wärme austauscht. Ist der Leiter eine Kugel vom Radius c , so wird die Temperatur als Funktion der Zeit durch eine Reihe dargestellt (vgl. Nr. 8)

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-k \lambda_n^2 t} \frac{\sin \lambda_n r}{r},$$

wo die λ_n Wurzeln der Gleichung

106) *G. Kirchhoff*, Vorl., p. 38.

107) *H. F. Weber*, Berl. Ber. 1880, p. 457.

108) Vgl. *H. Hecht*, Diss. Königsberg 1903.

$$\lambda c = \left(1 - \frac{Hc}{\alpha}\right) \operatorname{tg} \lambda c$$

sind. Für nicht zu kleine Zeiten genügt das erste Glied

$$u = A_1 e^{-k\lambda_1^2 t} \frac{\sin \lambda_1 r}{r}.$$

Bei einem Würfel von der Kantenlänge l hat man (vgl. Nr. 7 c)

$$u = \left\{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n x \right\} \left\{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n y \right\} \left\{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n z \right\},$$

wo die λ_n aus der Gleichung

$$\lambda \operatorname{tg} \frac{\lambda l}{2} = \frac{H}{\alpha}$$

zu berechnen sind. Wiederum ist für nicht zu kleine Zeiten das erste Glied ausreichend

$$u = A_1^3 e^{-3k\lambda_1^2 t} \cos \lambda_1 x \cos \lambda_1 y \cos \lambda_1 z.$$

Beobachtet man die Temperatur an zwei Stellen und zu zwei Zeiten, so lässt sich A_1 und λ_1 eliminieren und k berechnen.

Die letzte *Neumann'sche* Methode erfordert ebenso wie die von *Despretz* eine sorgfältige experimentelle Definition der äusseren Wärmeleitung.

24. Methode von Kirchhoff und Hansemann (1879)¹⁰⁹⁾. Ausgangspunkt der Methode ist das folgende in Nr. 6a behandelte ideale Problem der Wärmeleitung: Ein unendlich ausgedehnter durch die Ebene $x = 0$ begrenzter Leiter von der Temperatur 0 erfährt eine Störung des Temperaturgleichgewichtes, indem in der Grenzebene plötzlich die Temperatur 1 erzeugt und erhalten wird. Diesem Problem entspricht die Lösung der Differentialgleichung (IV) (vgl. Nr. 5 i)

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-q^2} dq.$$

Lässt sich das Problem experimentell verwirklichen, so kann man die an irgend einer Stelle x zu den Zeiten t beobachteten Temperaturen u durch die obige Funktion darstellen, den Parameter $\frac{x}{2\sqrt{k}}$ entnehmen und daraus das Temperaturleitvermögen k berechnen¹¹⁰⁾.

109) *G. Kirchhoff* und *G. Hansemann*, Berl. Ber. 20. Nov. 1879 und 12. Mai 1881; Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 1; 13 (1881), p. 406; *Kirchhoff*, Ges. Abh., p. 495 und Nachtrag, p. 1.

110) Wegen der Tabellen des Integrals $\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-q^2} dq$ s. Anm. 46. Über die Art der Berechnung vgl. Nr. 26 c.

Kirchhoff und *Hansemann* benutzten, um den Einfluss der äusseren Wärmeleitung herabzudrücken, als Versuchskörper einen Würfel von 14 cm Kantenlänge, der zu Anfang die gleich Null gesetzte Temperatur der Umgebung besass. Die eine Seite wurde der plötzlichen Temperaturänderung unterworfen, für die anderen Seiten gilt die Oberflächenbedingung (V). Die zugehörige Lösung der Differentialgleichung (IV) kann man sich als Reihe nach Potenzen von h entwickelt denken. *Kirchhoff* und *Hansemann* beschränkten sich auf die beiden ersten Glieder, setzten also

$$u = U_0 + h U_1.$$

U_0 ist die Lösung ohne Rücksicht auf äussere Wärmeleitung und hängt nur von der einen Koordinate x ab. Man erhält U_0 durch eine Superposition von Lösungen des idealen Problems nach der Spiegelungsmethode (vgl. Nr. 6)

$$U_0 = U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) + U\left(\frac{2l-x}{2\sqrt{kt}}\right) - U\left(\frac{2l+x}{2\sqrt{kt}}\right) - U\left(\frac{4l-x}{2\sqrt{kt}}\right) + \dots,$$

wobei

$$U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

gesetzt ist. U_1 wird in Näherung durch ein System von Reihen dargestellt. Mittels der Ausdrücke für U_0 und U_1 wird ein beobachteter Temperaturverlauf $u = f(t)$ auf den Fall des idealen Problems reduziert und aus der Darstellung $f(t)_{\text{red}} = U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$ der Koeffizient k berechnet.

Die vorausgesetzte Grenzbedingung einer plötzlichen Temperaturänderung der Grenzfläche suchten *Kirchhoff* und *Hansemann* durch Anspritzen mit Wasser zu verwirklichen, überzeugten sich aber, dass dies nicht gelang, und führten dann als Temperatur der Grenzfläche $C + \varphi(t)$ in die Rechnung ein, indem sie $\varphi(t)$ als klein gegen die Konstante C annahmen. Durch Hinzufügen einer Beobachtungsreihe in einem der Grenzfläche nahe gelegenen Punkte wurde $\varphi(t)$ eliminiert.

Im allgemeinen genügt freilich die Annahme, dass $\varphi(t)$ klein sei, dem wirklichen Vorgang an der Grenzfläche nicht (vgl. Nr. 18 und 21).

25. Methode von L. Lorenz (1881)¹¹¹. *Lorenz* gründete seine Methode nicht auf ein explicites Integral der Wärmeleitungsgleichung, sondern führte an dem untersuchten Stabe experimentell eine mecha-

111) *L. Lorenz*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 422 u. 582.

nische Quadratur derselben aus, indem er eine grosse Anzahl von Thermoelementen verwandte. Das untersuchte Stück des Stabes werde in n Teile von der Länge l zerlegt gedacht; ferner werde die Gleichung (IX) mit dx multipliziert und an ihr die doppelte Integration

$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} dx$ ausgeführt. Benutzt man dabei, dass für eine beliebige Funktion $f(x)$

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} f(x) dx = l^2 \{f(l) + f(2l) + \dots + f((n-1)l)\} \\ + \frac{1}{12} l^2 \{f(0) - f(l) - f((n-1)l) + f(nl)\} + \dots,^{112)}$$

oder auch

$$= l^2 \{f(\frac{11}{12}l) + f(2l) + \dots + f((n-2)l) + f((n-\frac{11}{12})l)\} + \dots$$

ist, und setzt

$$\Sigma = u_{\frac{11}{12}l} + u_{2l} + \dots + u_{(n-2)l} + u_{(n-\frac{11}{12})l},$$

$$\Delta = u_0 - u_l - u_{(n-1)l} + u_{nl},$$

wo u_a die Temperatur im Querschnitt $x = a$, so erhält man

$$l^2 \frac{d\Sigma}{dt} = k\Delta - hl^2\Sigma.$$

Σ und Δ sind durch geeignete Kombination von Thermoelementen direkt messbar. Nun führt man zwei verschiedene Vorgänge herbei, indem man zunächst die Stange von einem Ende aus erwärmt und dann mit der Erwärmung aufhört, sodass im ersten Teil Σ wächst und im zweiten die früheren Werte rückwärts durchläuft, während Δ nach Aufhören der Erwärmung bald in einen sehr kleinen Wert Δ' übergeht. Für den ersten Vorgang gilt die letzte Gleichung; für den zweiten folgt ebenso

$$l^2 \frac{d\Sigma'}{dt} = k\Delta' - hl^2\Sigma'$$

und durch Subtraktion für je zwei Werte $\Sigma = \Sigma'$

$$l^2 \left(\frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt} \right) = k(\Delta - \Delta'),$$

woraus k berechnet wird.

Lorenz bildete die Methode noch weiter aus, indem er die Abhängigkeit der Koeffizienten von der Temperatur berücksichtigte. Die Erwärmung des Stabes leitete er so, dass Δ während der Beobachtung konstant blieb.

¹¹²⁾ Die Formel ergibt sich, wenn $f(x)$ in jedem der Intervalle $(0, l)$, $(l, 2l)$, \dots , $((n-2)l, (n-1)l)$ mittels Differenzenreihen durch die in I D 3 (Art. Bauschinger, Interpolation) Gl. (5) gegebene Interpolationsformel dargestellt und die Integration ausgeführt wird.

26. Methoden aus dem Berliner physikalischen Institut (1898—1903). In dem von Warburg geleiteten physikalischen Institut der Berliner Universität sind in einer Reihe von Arbeiten¹¹³⁾ zwei Methoden entwickelt, welche beide darauf beruhen, dass das ursprüngliche Temperaturngleichgewicht eines stabförmigen Leiters von einer Endfläche aus plötzlich gestört wird. Die erste Methode, welche von Schulze in Angriff genommen und von Grüneisen fortgeführt wurde, schliesst sich direkt an die von Kirchhoff und Hanseman an einem Würfel vorgenommenen Versuche an, indem die Temperaturänderung der Endfläche ebenso wie dort durch Wasserspülung bewirkt wurde. Bei der zweiten, von Giebe bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführten Methode geschah diese Temperaturänderung nach dem Vorgange von Grüneisen durch Bestrahlung mit einem glühenden Platinblech.

Um von einer mangelhaften Definition der Temperaturstörung unabhängig zu werden, wurde bei diesen Methoden folgendes Verfahren eingeschlagen. Man beobachtete den Temperaturverlauf nicht nur, wie sonst genügen würde, in einem, sondern in zwei Querschnitten. Kennt man nun irgend ein Integral der Differentialgleichung (IX), welches beide Beobachtungen darstellt, so ist dies jedenfalls die richtige Lösung, aus der das Wärmeleitvermögen berechnet werden kann. Die eigentlichen Grenzbedingungen an der Endfläche $x = 0$ wurden nur dazu benutzt, eine geeignete mathematische Form für das Integral zu erhalten. Durch geeignete Wahl der verfügbaren Konstanten wurde dann diese schon angenähert richtige Lösung den Beobachtungen angepasst. Die Form des Integrals ist bei beiden Methoden entsprechend den Grenzbedingungen verschieden.

a. Bepülung der Endfläche mit einem Wasserstrahl.

Die in Wirklichkeit nicht ganz zutreffende Grenzbedingung, dass für $x = 0$ $u = C$ ist¹¹⁴⁾, liefert zu (IX) das Integral

$$u = \frac{1}{2} C \left\{ e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} + \sqrt{ht}\right) + e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} - \sqrt{ht}\right) \right\},$$

wo, wie früher,

113) F. A. Schulze, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 207; F. Grüneisen, Ann. Phys. 3 (1900), p. 43; E. Giebe, Diss. Berlin 1903, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1903, p. 60.

114) Über die Ersetzung dieser Grenzbedingung durch eine andere vgl. Nr. 21.

$$U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

gesetzt ist. Dies Integral lässt sich nach Potenzen von h entwickeln, was bei Beschränkung auf die erste Potenz ergibt

$$(XV) \quad u = C \cdot U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \left[1 - \varphi\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) x^2 \frac{h}{k}\right],$$

mit

$$\varphi(\lambda) = \frac{\frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda}{2 \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda}.$$

Die Lösung bleibt ein Integral der Differentialgleichung (IX), wenn zwei willkürliche Konstanten ξ und τ eingeführt werden, indem man x durch $x + \xi$ und t durch $t + \tau$ ersetzt. Diese beiden Konstanten hat man zur Verfügung, um die Formel den Beobachtungen anzupassen.

b. Bestrahlung der Endfläche mit einem glühenden Platinblech.

Sehr viel exakter, als sich die Grenzbedingung der vorigen Methode verwirklichen lässt, kann man bei Bestrahlung der Endfläche mit einem glühenden Platinblech den wirklichen Grenzvorgang mit der mathematischen Form in Übereinstimmung bringen, indem man annimmt, dass der Endfläche des Stabes durch die Bestrahlung eine zeitlich konstante Wärmemenge zugeführt wird. Darnach erhält man zu Gleichung (IX) die Grenzbedingungen

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } u = 0,$$

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } \frac{\partial u}{\partial x} = -C$$

und dazu das Integral

$$u = \frac{C}{2\sqrt{\frac{h}{k}}} \left\{ e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} - \sqrt{ht}\right) - e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} + \sqrt{ht}\right) \right\},$$

oder nach Potenzen von h entwickelt

$$(XVI) \quad u = CxJ\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \left[1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) x^2 \frac{h}{k}\right],$$

wo

$$J(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda \right\}$$

und

$$\psi(\lambda) = \frac{1}{6} \left(\frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda^3 \sqrt{\pi} J(\lambda)} \right) - 1.$$

Wenn es erforderlich ist, kann ebenso wie bei der vorigen Methode durch Einführung zweier Konstanten ξ und τ die Lösung dem wirklichen Vorgange besser angepasst werden.

c. Berechnung der nach diesen Methoden angestellten Versuche.

Wenn der Temperaturverlauf in zwei Querschnitten x_1 und x_2 beobachtet und durch eine Hilfsmessung, etwa nach der *Despretz'schen* Methode, der Wert von $\frac{h}{k}$ gefunden ist, werden zunächst die beobachteten Temperaturen u nach den Formeln (XV) bzw. (XVI) durch Division mit dem in [] stehenden Faktor auf den idealen Fall ohne äussere Wärmeleitung reduziert, wozu Näherungswerte von k und ev . ξ und τ ausreichen. Die so erhaltenen verbesserten Temperaturen, die mit ϑ bezeichnet seien, müssen als Funktion der Zeit durch die Formel

$$(XVII) \quad \vartheta(t) = CU \left(\frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} \right)$$

bzw.

$$(XVIII) \quad \vartheta(t) = C(x + \xi) J \left(\frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} \right)$$

dargestellt werden, indem man τ und der Grösse

$$\gamma = \frac{x + \xi}{\sqrt{k}}$$

einen passenden Zahlenwert giebt. Aus zwei Wertepaaren (x_1, γ_1) und (x_2, γ_2) erhält man das Resultat

$$k = \frac{(x_2 - x_1)^2}{\gamma_2 - \gamma_1}.$$

Das Auffinden des Parameters γ geschieht zweckmässig auf folgende Weise. Man zeichnet zunächst auf Koordinatenpapier die Kurve aus der bekannten mathematischen Funktion $\log U(z)$ bzw. $\log J(z)$ als Ordinate zu $\log \frac{1}{z^2}$ als Abscisse, welche zur Berechnung aller nach der Methode angestellten Versuche benutzt wird. Sodann trägt man aus den (wegen der äusseren Wärmeleitung reduzierten) Beobachtungen die Werte $\log \vartheta$ als Ordinate zu $\log(t + \tau)$ als Abscisse auf Paus-

papier in dasselbe Koordinatensystem ein, ev. für mehrere Werte τ , von denen der passendste ausgewählt wird. Durch Parallelverschieben des Pauspapiers müssen die beiden Kurven zur Deckung gebracht werden können, und die Verschiebung in Richtung der Abscissenaxe liefert den Wert $\log \frac{\gamma^2}{4}$. Nach den Formeln (XVII) und (XVIII) ist nämlich

$$z = \frac{x + \xi}{2 \sqrt{k(t + \tau)}} = \frac{\gamma}{2 \sqrt{t + \tau}},$$

also

$$\log \frac{1}{z^2} = \log(t + \tau) - \log \frac{\gamma^2}{4}.$$

27. Isothermen-Methode von Voigt (1897)¹¹⁵⁾. Eine Wärme-
strömung durchsetze die Grenzfläche zweier Körper mit dem Wärme-
leitvermögen κ_1 und κ_2 . Die äussere Oberfläche sei normal zur Grenz-
fläche. Bedeuten dann φ_1 und φ_2 die Winkel zwischen den Isothermen
auf der Oberfläche und der Grenzlinie, so folgt aus den Stetigkeits-
bedingungen (VIII) für jede Art der Strömung, also unabhängig von
der äusseren Wärmeleitung,

$$(XIX) \quad \kappa_1 : \kappa_2 = \operatorname{tg} \varphi_1 : \operatorname{tg} \varphi_2.$$

Kann man die Isothermen sichtbar machen¹¹⁶⁾, so liefert die Messung
der Winkel φ das Verhältnis κ_1/κ_2 . Bei logarithmischem Variieren
folgt aus (XIX)

$$\frac{\delta(\kappa_1/\kappa_2)}{\kappa_1/\kappa_2} = \frac{2 \delta \varphi_1}{\sin 2 \varphi_1} - \frac{2 \delta \varphi_2}{\sin 2 \varphi_2}.$$

Darnach üben Messfehler den geringsten Einfluss, wenn die Winkel φ
nahe an 45° gebracht sind.

28. Wärmeleitung in Krystallen, Allgemeines. Anstatt einer
einigen Konstanten, wie bei isotropen Körpern, ist in krystallinischen
Medien die Grösse und Richtung der drei aufeinander senkrechten
Hauptleitfähigkeiten zu bestimmen. Doch sind hiermit die Aufgaben
der Messung noch nicht erschöpft. Die drei Hauptleitfähigkeiten ge-
nügen zwar zur Lösung aller die Temperaturverteilung betreffenden
Probleme, aber die Richtung des Wärmeflusses bleibt unbekannt. In
(Nr. 4) ist gezeigt, dass der den Wärmefluss darstellende Vektor im
allgemeinen ausser einem von den Hauptleitfähigkeiten abhängenden

115) *W. Voigt*, Gött. Nachr. (1897), p. 184; Ann. Phys. Chem. 64 (1898), p. 95.

116) Mittel dazu sind die Schmelzkurven an Überzügen mit geeigneten Sub-
stanzen (Wachs-Terpentingemische, oder die bei 45° erstarrende Elaidinsäure),
ferner thermoskopische Substanzen, die bei bestimmten Temperaturen einen
Farbenwechsel zeigen (die Doppelsalze Jodsilber-Jodquecksilber bei 45° , Jodkupfer-
Jodquecksilber bei 70°), endlich Behauchen und Bestreuen mit Lykodium.

noch einen rotatorischen Bestandteil enthält, welcher beim Aufstellen der für die Temperaturverteilung geltenden Differentialgleichung fortfällt. Daher lässt sich die Frage nach der Existenz rotatorischer Wärmeströmungen durch Temperaturbeobachtung allein nicht entscheiden. Man muss ausserdem auf irgend einem anderen Wege über die Richtung der Wärmeströmung Kenntnis erlangen.

29. Methode von H. de Sénarmont (1847)¹¹⁷. Nachdem von *Duhamel* die Theorie der Wärmeleitung in Krystallen begründet war, wurde zum ersten Mal von *H. de Sénarmont* die Verschiedenheit der Leitfähigkeit in verschiedenen Richtungen experimentell gezeigt. Er erwärmte dünne Krystallplatten von der Mitte aus (z. B. mittels eines hindurchgesteckten Drahtes) und beobachtete an einer auf die Oberfläche gebrachten Wachsschicht die Schmelzkurve, welche eine Isotherme darstellt. Er bekam ellipsenförmige Kurven. Von *Duhamel* (1847) und *Stokes* (1851) wurde die Theorie der *Sénarmont'schen* Versuche entwickelt. Darnach sind bei sehr dünnen und grossen Krystallplatten die Isothermen in der That Ellipsen, deren Axen sich wie die Wurzeln aus den Leitfähigkeiten verhalten. Es lässt sich also nach der *Sénarmont'schen* Methode sowohl das Verhältniss als die Lage der drei Hauptleitfähigkeiten zwar nur mit geringer Genauigkeit, aber in einfacher und anschaulicher Weise bestimmen.

30. Methode von Voigt (1896)¹¹⁸. Die Messung des Verhältnisses der Hauptleitfähigkeiten und auch eine Untersuchung der rotatorischen Eigenschaften gestattet die von *W. Voigt* angegebene Methode, welche freilich eine thermische Symmetrieebene am Krystall als bekannt voraussetzt. *Voigt* benutzt eine Wärmeströmung von bekannter Richtung. Um eine solche zu erhalten, stellt man nach ihm einen künstlichen Zwillingskrystall her, indem man eine rechteckige Platte durch einen parallel zu einer Kante geführten Schnitt halbiert, die eine Hälfte um 180° um die Normale zu jenem Schnitt dreht und die beiden Teile wieder zusammenkittet. Dann wird der Schnitt eine Symmetrieebene der Platte, sodass bei symmetrischer Anordnung die Wärmeströmung in der Nähe des Schnittes diesem parallel verlaufen muss. Auf der Platte werden Isothermen nach dem Schmelzkurvenverfahren hergestellt.

Es sei zunächst ein Krystall ohne rotatorische Eigenschaften vorausgesetzt. Das Koordinatensystem x, y, z falle mit den Haupt-

117) *H. de Sénarmont*, Par. C. R. 25 (1847), p. 459 u. 707; Ann. chim. phys. 21 (1847), p. 457 u. 32 (1848), p. 179; Ann. Phys. Chem. 73—75 (1848).

118) *W. Voigt*, Gött. Nachr. (1896), p. 236; Ann. Phys. Chem. 60 (1897), p. 350.

leitfähigkeitsachsen zusammen, die z -Achse sei normal zu der bekannten Symmetrieebene. Das Koordinatensystem ξ, η, ζ sei um den Winkel φ um die gemeinsame z -Achse gegen das vorige gedreht. Die Wärme-strömungskomponenten in der Symmetrieebene sind im ersten Koor-dinatensystem

$$D_x = -\kappa_1 \frac{\partial u}{\partial x}; \quad D_y = -\kappa_2 \frac{\partial u}{\partial y}$$

und im zweiten

$$D_\xi = -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \eta}; \quad D_\eta = -\kappa_{22} \frac{\partial u}{\partial \eta} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \xi},$$

wo

$$(XX) \quad \begin{cases} \kappa_{11} = \kappa_1 \cos^2 \varphi + \kappa_2 \sin^2 \varphi \\ \kappa_{22} = \kappa_1 \sin^2 \varphi + \kappa_2 \cos^2 \varphi \\ \kappa_{12} = (\kappa_2 - \kappa_1) \sin \varphi \cos \varphi. \end{cases}$$

Wird nun eine Wärmeströmung erzeugt, die keine Komponente nach der ξ -Achse besitzt, so gilt

$$0 = -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \eta}.$$

Dieser Strömung entspricht eine Isotherme, deren durch Messung zu findender Neigungswinkel α gegen die ξ -Achse die Tangente

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial u}{\partial \xi} / \frac{\partial u}{\partial \eta} = -\frac{\kappa_{12}}{\kappa_{11}}$$

hat. Für eine Strömung ohne Komponente nach der η -Achse findet man an einer zweiten Platte ebenso

$$\operatorname{tg} \beta = -\frac{\kappa_{12}}{\kappa_{22}}$$

und aus beiden Gleichungen mittels (XX) das Verhältnis κ_1/κ_2 und den Winkel φ .

Für die Gültigkeit der obigen Formeln ist es einerlei, ob an dem Zustandekommen der benutzten Wärmeströmung äussere Wärmelei-tung oder das Schmelzen des Überzuges beteiligt ist oder nicht.

Was das Erkennen etwaiger rotatorischer Qualitäten betrifft, so sei hier nur folgendes bemerkt. Sind keine solchen vorhanden, so wird, falls man $\varphi = 0$ macht, auch $\alpha = 0$, während bei Existenz rotatorischer Eigenschaften an der Schnittlinie ein Knick im Verlauf der Isotherme vorhanden sein muss. Die Versuche zur Auffindung (*Soret* und *Voigt*¹¹⁹⁾) haben bisher stets ein negatives Resultat gehabt.

31. Messungsergebnisse. Um mit Hilfe der hier entwickelten formalen Theorie ein anschauliches Bild von den in der Natur vor-kommenden Wärmeleitungsvorgängen zu gewinnen, ist es erforderlich,

119) *W. Voigt*, Gött. Nachr. (1903), p. 87.

die absolute Grösse der in den Gleichungen auftretenden, jedem Stoff eigentümlichen Konstanten α und k zu kennen. Einige Werte sollen hier zusammengestellt werden¹²⁰⁾.

Die Einheit des Wärmeleitvermögens α lässt sich nicht in das C. G. S.-System einordnen, weil ihre Definition (vgl. I) die ausserhalb des Systems stehende Temperatur enthält. Gebräuchlich ist es, die Temperatur nach Graden der *Celsius*skala zu rechnen und ausserdem als Einheit der Wärmemenge die Wasser-Grammkalorie (vgl. Art. 3, Nr. 2) zu benutzen. Dann erhält die Einheit von α die Form $\left[\frac{\text{gr cal}}{\text{cm sec} \times \text{Grad}} \right]$. Wird die Wärmemenge in absoluten Arbeitseinheiten (Erg.) gemessen, so lautet die Einheit $\left[\frac{\text{cm gr}}{\text{sec}^3 \text{Grad}} \right]$. Der Zahlenwert von α wird dabei $4,18 \cdot 10^7$ mal grösser. Die Einheit des Temperaturleitvermögens ist im C. G. S.-System enthalten und lautet $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$.

Wärmeleitvermögen und Temperaturleitvermögen einiger Substanzen bei Zimmertemperatur.

Substanz	Bemerkungen	Wärmeleitvermögen α	Temperaturleitvermögen k
		$\left[\frac{\text{gr cal}}{\text{cm sec Grad}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$
Silber	rein	1,00	1,74
Kupfer	„	0,92	1,14
Gold	„	0,70	1,17
„	mit 0,2 Proc. Fe u. Cu	0,43	0,71
Zink	rein	0,26	0,40
Cadmium	„	0,22	0,47
Platin	„	0,166	0,24
Eisen	technische Sorten	0,14 bis 0,17	0,16 bis 0,20
Stahl	„	0,06 bis 0,12	0,06 bis 0,13
Zinn	rein	0,145	0,38
Blei	„	0,083	0,24
Wismut	„	0,018	0,07
Marmor	weiss	0,005	0,009
Glas	verschiedene Sorten	0,0015 bis 0,0025	0,003 bis 0,005
Schwefel		0,0006	0,0017
Wasser		0,0013	0,0013
Öl	verschiedene Sorten	0,0003 bis 0,0004	0,0007 bis 0,0010
Wasserstoff		0,00032	
Luft		0,00005	

120) Ausführliche Angaben finden sich in den Handbüchern der Experimentalphysik und in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ von Landolt und Börnstein.

Über die Beziehung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen zur elektrischen Leitfähigkeit sind einige Näherungsgesetze bekannt. *Wiedemann* und *Franz*¹²¹⁾ fanden das erste derartige Gesetz, welches besagt, dass beide Leitvermögen bei verschiedenen Metallen proportional sind. Das zweite Gesetz wurde von *L. Lorenz*¹²²⁾ gefunden und ergänzt jenes dahin, dass die Proportionalitätskonstante der absoluten Temperatur proportional ist (vgl. in diesem Bande Art. *Diesselhorst*, Beziehungen der elektrischen Strömung zu Wärme und Magnetismus). Für reine Metalle (mit Ausnahme von Wismut) gelten beide Gesetze ziemlich nahe. Bei allen Ausnahmen, insbesondere Legierungen ist stets das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen grösser, als bei den reinen Metallen.

Ferner scheinen die Sätze, welche *Matthiessen*¹²³⁾ für die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen aufgestellt hat, auch für die Wärmeleitfähigkeit zu gelten¹²⁴⁾. Hiernach würden Legierungen, welche nur die Metalle „Zink, Zinn, Blei, Cadmium“ enthalten, die Wärme im Verhältnis der Volumina leiten, alle anderen Legierungen schlechter als diesem Verhältnis entspricht. Wie stark der Einfluss selbst sehr geringer Beimengungen sein kann, zeigen die Zahlen für das reine und unreine Gold in der Tabelle.

Eine Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur (zwischen 0° und 100°) ist bei den reinen Metallen mit Ausnahme des Wismuts, das bei steigender Temperatur schlechter leitend wird, kaum merklich. Die Leitfähigkeit der Legierungen nimmt mit der Temperatur zu. Das unreine Gold der Tabelle ändert sein Leitvermögen pro Grad um 0,0012, das reine um 0,0000 des Betrages. Bei anderen Legierungen sind Temperaturkoeffizienten bis etwa 0,003 gefunden.

121) *G. Wiedemann* und *R. Franz*, Ann. Phys. Chem. 89 (1853), p. 530.

122) *L. Lorenz*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 599.

123) *A. Matthiessen*, Ann. Phys. Chem. 110 (1860), p. 190.

124) *F. A. Schulze*, Ann. Phys. 9 (1902), p. 555.

V 5. TECHNISCHE THERMODYNAMIK.

VON

M. SCHRÖTER UND **L. PRANDTL**

IN MÜNCHEN.

IN GÖTTINGEN.

Inhaltsübersicht.

a) Technische Thermodynamik im engeren Sinne. Von **M. Schröter**.

I. Die Grundlagen der technischen Thermodynamik.

1. Historische Übersicht.
2. Die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik.
3. Graphische Darstellungen.
4. Vollkommene Gase.
5. Zustandsänderungen der Gase.
6. Gesättigte Dämpfe.
7. Überhitzte Dämpfe.

II. Kreisprozesse der thermodynamischen Maschinen.

8. Allgemeines über die technischen Kreisprozesse.
9. Die Wärmekraftmaschinen und ihr Wirkungsgrad.
10. Die Dampfmaschine im besonderen.
11. Verbundmaschine, Anwendung von überhitztem Dampf.
12. Der Wirkungsgrad der Dampfmaschine.
13. Die Verbrennungsmotoren (Gasmaschine, Dieselmotor).
14. Kältemaschinen.

b) Strömende Bewegung der Gase und Dämpfe. Von **L. Prandtl**.

15. Abgrenzung des Stoffes.
16. Allgemeine Theorie der stationären Strömungen.
17. Bewegung ohne Widerstände und Wärmemitteilung.
18. Ausströmung aus Öffnungen und Mundstücken.
19. Strömungswiderstände in Röhren.
20. Strömung durch Röhren und Düsen.
21. Stationäre Wellen in einem freien Gasstrahl.
22. Überströmen.
23. Dampfturbinen.

Litteraturübersicht.

(Ohne Anspruch auf Vollständigkeit.) Diejenigen Schriften, in denen auch auf die Abteilung b) Bezügliches enthalten ist, sind durch einen * gekennzeichnet.

1) Lehrbücher.

- J. W. Macquorn Rankine*, Manual of the Steam Engine and other Prime Movers.
1. Aufl. 1859, 2. Aufl. London 1861, 4. Aufl. 1869, 9. Aufl. 1878 u. s. f.

- G. Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 1. Aufl. Freiberg 1860, *2. Aufl. (völlig umgearbeitet) Leipzig 1866.
- *— Technische Thermodynamik, 2 Bde., Leipzig, 1. Aufl. 1881, 1890, 2. Aufl. 1900, 1901 (zugleich 3. u. 4. Auflage der „Grundzüge“).
- G. Hirn*, Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur, 1. Aufl. 1862, 2. Aufl. 1863, 3. Aufl. 1875.
- **F. Grashof*, Theoretische Maschinenlehre 1, Leipzig, Voss, 1875.
- A. Witz*, Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs, Paris 1892.
- J. Boulvin*, Cours de mécanique appliquée, 3^{ième} fascicule: Moteurs thermiques, Paris, Bernard, 1893.
- J. A. Ewing*, The steame engine and other heat-engines, Cambridge 1. Aufl. 1894.
- Cotterill*, The Steam Engine considered as a thermodynamic Machine, London 1896, 3rd edition.
- V. Wood*, Thermodynamics. Heat motors and Refrigerating machines, New-York 1900, 8. Aufl.
- A. Musil*, Grundlagen der Theorie und des Baues der Wärmekraftmaschinen (erweiterte Übersetzung von *Ewing*, steam-engine), Leipzig 1902.
- **H. Lorenz*, Technische Wärmelehre, 2. Bd. der „Technischen Physik“, München, Oldenbourg, 1904.
- J. J. Weyrauch*, Grundriss der Wärmetheorie, Stuttgart 1904.

2) Fachzeitschriften.

Arbeiten aus dem Gebiet der technischen Thermodynamik finden sich in allen Jahrgängen der bedeutenderen deutschen und ausländischen technischen Zeitschriften; es seien nur genannt:

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure (Berlin).

Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens (Berlin).

Der Civilingenieur (erscheint nicht mehr) (Leipzig).

Dingler's Polytechnisches Journal (Berlin).

Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie (München).

Zeitschrift für komprimierte Gase (Berlin).

Engineering (London).

The Engineer (London).

Bulletin d'Encouragement de l'industrie nationale (Paris).

Bulletin de la société industrielle de Mulhouse (Mülhausen i/Elsass).

Revue de Mécanique (Paris).

3) Monographien.

a) Von historischem Interesse.

S. Carnot, Réflexions sur la puissance motrice du feu, Paris, Gauthier-Villars, 1878. (Wiederabdruck der 1824 erschienen Originalarbeit); deutsch in Ostwald's Klassikern.

E. Clapeyron, Sur la puissance motrice de la chaleur, Journal de l'école polytechnique, Paris 1834; deutsch 1843 in Poggendorff's Annalen Bd. 59. In neuerer Zeit wieder herausgegeben von *Mewes*, Berlin 1893 unter dem Titel: Über die bewegende Kraft der Wärme.

**G. Zeuner*, Das Lokomotivblasrohr, Zürich 1863.

J. W. Macquorn Rankine, Miscellaneous Scientific Papers, London, Griffin, 1878,

eine höchst wertvolle Sammlung der zerstreut erschienenen Originalabhandlungen *Rankine's*, herausgegeben von *Tait* und *Millar*.

C. v. Linde, Theorie der Kälteerzeugungsmaschinen, Verhandl. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbflusses 1875 und 1876.

b) Neuere Arbeiten.

E. G. Kirsch, Bewegung der Wärme in den Cylinderwandungen der Dampfmaschinen, Leipzig 1886.

A. Witz, Traité théorique et pratique des moteurs à gaz e à pétrole, 3. Aufl., Paris 1892—95.

R. Mollier, Das Wärmediagramm, Berlin, Simion, 1893.

R. Diesel, Theorie und Konstruktion eines rationellen Wärmemotors, Berlin, Springer, 1893.

A. Slaby, Calorimetrische Untersuchungen über den Kreisprozess der Gasmaschine, Berlin 1894.

J. Boulvin, Le diagramme entropique et ses applications, Paris, Dunod, 1897.

C. v. Linde, Artikel „Kälteerzeugung“ in *Lueger's* Lexikon der gesamten Technik, Stuttgart 1895—99.

E. Hausbrand, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, Berlin 1899.

A. Witz, Les progrès de la théorie des machines thermiques, Rapports Congrès intern. de Physique, Paris 1900, tome 3, p. 296.

H. Lorenz, Neuere Kühlmaschinen, 3. Aufl. München, Oldenbourg, 1901.

R. Schöttler, Die Gasmaschine, 4. Aufl. Braunschweig, Görnitz, 1902.

**A. Stodola*, Die Dampfturbinen, Berlin, Springer, 1. Aufl. 1903, 3. Aufl. 1905.

R. Mollier, Kapitel „Wärmelehre“ in dem Taschenbuch des Ingenieurs, herausgegeben vom Verein Hütte, 19. Aufl. 1904.

**R. Pröll*, Artikel „Dampfturbinen“ in *Lueger's* Lexikon der gesamten Technik, Stuttgart 1905.

a) Technische Thermodynamik im engeren Sinne. Von M. Schröter.

Vorbemerkung. Die technische Thermodynamik, wie sie *hier* verstanden wird, umfasst die Anwendung der Sätze und Methoden der allgemeinen Thermodynamik auf technische Prozesse mit ausdrücklicher Ausschliessung des Gebietes der Thermochemie, aber einschliesslich der Verbrennungsmotoren. Die stetige Entwicklung der Technik bringt es mit sich, dass von einer festen Abgrenzung der technischen Thermodynamik nicht die Rede sein kann; es war deshalb geboten, im folgenden eine *Auswahl* zu treffen unter besonderer Berücksichtigung der für die Encyklopädie in ihren angewandten Teilen geltenden Grundsätze sowie des verfügbaren Raumes. Die dem Techniker unentbehrliche graphische Darstellung ist als für den Mathematiker besonders instruktiv ausführlich behandelt, da sie ausser der damit erreichten Anschaulichkeit und Durchsichtigkeit des Verfahrens in den meisten Fällen dem Genauigkeitsbedürfniss der Praxis vollständig genügt.

Die Bezeichnungsweise der technischen Thermodynamik ist leider

so wenig wie die der allgemeinen Wärmetheorie bis heute eine einheitliche, so dringend dies auch zu wünschen wäre; im Interesse der Leser der Encyclopädie ist im folgenden möglichst enger Anschluss an die im Artikel V 3 (*Bryan*) benutzte Bezeichnungsweise gesucht, wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht. Bezüglich der Masseinheiten sei im allgemeinen bemerkt, dass in der ganzen Technik (wie auch in den folgenden Ausführungen) das Kilogramm als Kraft- (oder Gewichts-) Einheit, nicht als Masseneinheit angesehen wird. Unter „spezifischem Volumen“, „spezifischer Wärme“ sind hier das Volumen der Gewichtseinheit, bezw. die der Gewichtseinheit zuzuführende Wärme verstanden. Da man aber denselben Körper (1 Liter Wasser) zur Definition der Krafteinheit im technischen und der Masseneinheit im physikalischen System benutzt, so hat dieser Unterschied der Masseinheiten keinen Einfluss auf die Zahlenwerte (wenn man von der kleinen Veränderlichkeit von g mit der Breite absieht und beim Übergang von kg zum gr den Faktor $\frac{1}{1000}$ hinzufügt). Ferner sei bemerkt, dass Wärmemengen hier nicht wie in Artikel 3 in Arbeitseinheiten, sondern in der Wärmeeinheit (W. E.) der grossen Kalorie gemessen werden, so dass in vielen Formeln jenes Artikels jetzt der Faktor A (reziproker Wert des Wärmeäquivalentes) beizufügen ist.

Die Gleichungen jenes Artikels werden im folgenden in [] zitiert werden, während wir auf die Gleichungen des vorliegenden Artikels durch () hinweisen.

Bezeichnungen.

a) Allgemeine.

Benennung	Zeichen		Masseneinheiten	Formeln	Gleichwertige Benennungen
	im folgenden verwendet	in der Technik gebräuchlich			
Volumen	V	V	cbm	—	
Gewicht des Arbeitsstoffes	G	G	kg		
Spezifisches Volumen	v	v	cbm/kg	$v = \frac{V}{G}$	Volumen der Gewichtseinheit
Spezifischer Druck .	p	p	kg/qcm neue (techn.) Atmosphäre		Spannung, Kraft pro Flächeneinheit
Temperatur	t	t	° Celsius		
Absolute Temperatur	T	T	° Celsius	$T = 273 + t$	
Von aussen zugeführte Wärmemenge	Q	Q	kg-Kalorie = W. E.		

Benennung	Zeichen		Mass-einheiten	Formeln	Gleichwertige Benennungen
	im folgenden verwendet	in der Technik gebräuchlich			
Dasselbe pro Gewichtseinheit . . .	q	Q	kg-Kalorie = W. E.		Innere Energie, Energie
Gesamte innere Arbeit	U	—	„		
Innere Arbeit für die Gewichtseinheit . .	u	U	W. E./kg	$u = \frac{U}{G}$	Arbeit der äusseren Kräfte
Äussere Arbeit . .	W	L	m kg		
Äussere Arbeit für die Gewichtseinheit	w		m		
Mechanisches Wärmeäquivalent . . .	$1/A$	$1/A$	W. E./mkg	$A = \frac{1}{428}$	Wärmegewicht
Entropie	S	P	Entropie-einheiten	$S = \int \frac{dQ}{T}$	
„ für die Gewichtseinheit . . .	s	—	Ent.-Einh./kg	$s = \frac{S}{G}$	
Erzeugungswärme bei konst. Druck .	J	—	W. E.		Gesamtwärme; Thermodynamisches Potential bei gegeb. Entropie und Druck (Φ_s in Artikel 3, § nach J. W. Gibbs)
Spezifische Erzeugungswärme bei konst. Druck . . .	i	—	W. E./kg	$i = \frac{J}{G}$	
Spezifische Wärme bei einer beliebigen Zustandsänderung.	γ	c	„	$\gamma = \frac{dq}{dT}$	
Spezifische Wärme bei konst. Volumen	γ_v	c_v	„	$\gamma_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v$	
Spezifische Wärme bei konst. Druck .	γ_p	c_p	„	$\gamma_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p$	
Verhältnis der spezifischen Wärmen	κ	k	unbenannt	$\kappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}$	
Gaskonstante für die Gewichtseinheit . .	B	B, R		$p v = B T$	
Absolute Gaskonstante (für das Kilogramm-Molekül μ)	R	—		$p v \mu = R T$	

b) Für gesättigte Dämpfe.

Spezifisches Volumen der Flüssigkeit beim Druck p	v''	σ	cbm/kg		
---	-------	----------	--------	--	--

Benennung	Zeichen		Mass- einheiten	Formeln	Gleichwertige Benennungen
	im folgenden verwendet	in der Technik ge- bräuch- lich			
Spezifisches Volumen des trocken gesättigten Dampfes beim Druck p .	v'	s	cbm/kg		
Volumzunahme von 1 kg bei der Verdampfung	$v' - v''$	u	cbm/kg		
Flüssigkeitswärme pro 1 kg bei konstantem Druck . .	q_p	q	W. E./kg	$q_p = \int_0^t \gamma_p dt$	Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur von 1 kg Flüssigkeit unter dem konst. Druck p v. 0° auf die Sättigungstemperatur t°
Aussere Verdampfungswärme pro 1 kg.	$Ap(v' - v'')$	$Ap u$	W. E./kg		
Innere Verdampfungswärme pro 1 kg.	λ_i	q	W. E./kg		
Latente Wärme der Verdampfung pro 1 kg bei konst. Druck	λ	r	W. E./kg	$\lambda = \lambda_i + Ap(v' - v'')$	Verdampfungswärme beim Druck p zur Verwandlung von 1 kg Flüssigkeit von t° in gesättigten Dampf von t°
Spezifische Wärme der Flüssigkeit . .	γ''	c	W. E./kg		
Spezifische Wärme des Dampfes . . .	γ'	h	W. E./kg		
Entropie der Flüssigkeit pro 1 kg .	s''	τ	Entropie-einheiten	$s'' = \int_0^t \frac{dq}{T}$	
Entropie des gesättigten Dampfes pro 1 kg.	s'	$\tau + \frac{r}{T}$	Entropie-einheiten	$s' = s'' + \frac{\lambda}{T}$	Verhältnis des in 1 kg Mischung von Dampf und Flüssigkeit enthaltenen Dampfgehwichts zum Totalgewicht
Spezifische Dampfmenge	x		unbenannt		

I. Die Grundlagen der technischen Thermodynamik.

1. **Historische Übersicht.** Die technische Thermodynamik umfasst die Anwendung der Sätze der allgemeinen Thermodynamik auf technische Probleme; während es für die Darstellung ganz gerechtfertigt ist, die allgemeine Wärmelehre vorzuschicken und die technische Wärmelehre nachfolgen zu lassen, ist die geschichtliche Entwicklung nicht etwa in der Weise vor sich gegangen, dass der abgeschlossenen Arbeit der theoretischen Forscher die Anwendung auf technische Probleme seitens der praktischen Ingenieure nachgefolgt wäre. Vielfach hat das Umgekehrte stattgefunden, indem die Praxis in der Ausführung thermodynamischer Arbeitsprozesse durch Maschinen um ein beträchtliches der wissenschaftlichen Forschung vorausgeeilt ist, und es kann an vielen Stellen nachgewiesen werden, dass mindestens ebensoviele wissenschaftliche Ergebnisse der Anregung von seiten der Praxis zu verdanken sind als umgekehrt.

Jedenfalls ist die Geschichte der technischen Thermodynamik streng genommen ganz unzertrennlich von der Geschichte der thermodynamischen Technik und es kann daher die Aufgabe der folgenden Skizze nur die sein, einige Hauptpunkte und Richtungslinien der Entwicklung der technischen Thermodynamik an Hand der Arbeiten ihrer hervorragendsten Förderer herauszuheben.

Als erster derselben hat *James Watt* zu gelten, dessen hauptsächlichster Beitrag zur technischen Thermodynamik — die Erforschung des Verdampfungsprozesses durch Bestimmung der Verdampfungswärme bei verschiedenen Pressungen — ein typisches Beispiel dafür ist, wie durch praktisch-technische Probleme der Anstoss zur Beantwortung wissenschaftlicher Fragen gegeben wird. Im Anfang reichte die geistige Kraft eines einzelnen zur Lösung aus, später trat naturgemäss eine Differenzierung ein und schon die beiden nächsten Marksteine auf dem Weg der technischen Thermodynamik rühren von Männern her, welche nicht in erster Linie ausübende Ingenieure waren; es sind dies *Carnot's* „Réflexions sur la puissance motrice du feu“ (1824) und *Clapeyron's* Abhandlung „Sur la puissance motrice de la chaleur“ (1834) — beides grundlegende Werke, das erstere durch die der Zeit vorausseilende Darlegung des inneren Wesens der Wärmekraftmaschinen (freilich noch ohne den ersten Hauptsatz) und durch die Klarstellung der Bedingungen für beste ökonomische Wirkung; das letztere durch seine mathematisch-graphische Formulierung der Grundbegriffe, die für alle späteren Behandlungsweisen des Gegenstandes massgebend geblieben ist.

Beide Werke wurden vollständig ignoriert und vergessen; sie waren dem Bedürfnis und Verständnis ihrer Zeit weit vorangeeilt und mussten Jahrzehnte später wieder neu entdeckt werden. Zunächst war die von *Watt* mit unzulänglichen Hilfsmitteln begonnene Arbeit fortzusetzen, die Natur musste befragt werden, um eine sichere Grundlage für die Theorie zu gewinnen — diese klaffende Lücke ausgefüllt und damit die Befruchtung der thermodynamischen Technik durch die Wissenschaft ermöglicht zu haben, ist das Verdienst *Regnault's*, der im Jahr 1847 den ersten Band seiner „Relations des expériences etc.“ erscheinen liess, dem 1862 der zweite und 1870 der dritte folgte; dass diese unschätzbaren Experimentaluntersuchungen auf Veranlassung und auf Kosten der französischen Regierung unternommen wurden, bildet für alle Zeiten einen Ruhmestitel derselben.

Fast gleichzeitig traten nach der Veröffentlichung des ersten Bandes der „Relations“ in England, Deutschland und Frankreich die Männer auf, welche man als Begründer der technischen Thermodynamik von heute mit Recht feiert: der Schotte *J. W. Macquorn Rankine* (1820—72), Professor für Mechanik und Ingenieurwissenschaft an der Universität Glasgow; *Gustav Zeuner* (geb. 1828 zu Döbeln in Sachsen), damals Professor für theoretische Maschinenlehre am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich und der Elsässer *Gustave Adolphe Hirn* (1815—89), Fabrikbesitzer in Logelbach im Elsass, welchen trotz seines deutschen Namens die Franzosen als den ihrigen betrachten dürfen.

1859 erschien nach vielen vorausgegangenen technisch-thermodynamischen Abhandlungen die erste Auflage von *Rankine's* „Manual of the Steam Engine and other Prime Movers“, in dessen Vorrede der Verfasser mit berechtigtem Selbstgefühl sagen durfte:

„The principles of thermodynamics or the Science of the mechanical action of heat are explained in the third chapter of the third part more fully than would have been necessary but for the fact, that this is the first systematic treatise on that science, which has ever appeared, the only previous sources of information regarding it being detached memoirs in the transactions of learned Societies and in scientific journals.“ 1860 trat *Zeuner* mit den „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie“ an die Öffentlichkeit und 1862 erschien die erste Auflage von *Hirn's* „Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur“.

Ohne an dieser Stelle in Einzelheiten eintreten zu können, mag nur zu kurzer Charakteristik angeführt werden, dass *Rankine's* Arbeiten auf thermodynamischem Gebiet sich durch eine überquellende Fülle

originalen Gedanken auszeichnen, die in der knappsten und manchmal schwer verständlicher Sprache zusammengedrängt sind; er geht ohne grossen mathematischen Apparat, aber vielfach eigenartige graphische Darstellungen benützend, auf sein Ziel los, eine auf den ersten und zweiten Hauptsatz aufgebaute rationale Theorie der Wärmekraftmaschinen zu geben, zu deren praktischer Anwendung er die *Regnault'schen* Versuchswerte zu Tabellen verarbeitet. *Zeuner* entwickelt in eleganter, mathematisch ausgefeilter Form die beiden Hauptsätze und geht dann besonders auf die Eigenschaften des Wasserdampfes ein; seine auf *Regnault's* Versuchen beruhenden, praktisch angeordneten Dampftabellen sind heute jedem Maschineningenieur geläufig. In der ersten Auflage verfolgt *Zeuner* vor allem den Zweck, den Technikern eine neue Wissenschaft zu vermitteln, wobei gleichfalls eine Menge originaler Darstellungsweisen in Formeln und Diagrammen das Verständnis wesentlich erleichtern. Im Gegensatz zu beiden und gleichzeitig beide ergänzend beruht *Hirn's* Werk hauptsächlich auf experimenteller Grundlage; *Hirn* ist ein Meister des technisch-wissenschaftlichen Versuches nicht nur in Bezug auf Durchführung, sondern auch in der Diskussion und Kritik. Dass heute die technische Thermodynamik wesentlich experimenteller Natur geworden ist, ist vornehmlich auf die Anregung zurückzuführen, welche *Hirn* durch seine von der sogenannten „elsässischen Schule“¹⁾ weiter geführten Studien auf dem Gebiet der von ihm sogenannten „praktischen Theorie“ der Dampfmaschine gegeben hat.

Neben jene grundlegenden Werke, von welchen in erster Linie das *Zeuner'sche* Buch in seinen späteren Auflagen durch fortwährende Erweiterung den so ausserordentlich vielfältigten Fortschritten der Technik gerecht wird, stellt sich die Bearbeitung der Wärmetheorie im ersten Band (1875) des *Grashof'schen* gross angelegten Werkes „Theoretische Maschinenlehre“ als eine Zusammenfassung des damaligen gesicherten Bestandes der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Verhalten von Gasen und Dämpfen, während erst im dritten Band desselben Werkes (1890) die Wärmekraftmaschinen behandelt werden. *Grashof* geb. 1826 in Düsseldorf, gest. 1893 in Karlsruhe. Abgesehen von originalen Beiträgen liegt die Besonderheit des *Grashof'schen* Werkes in der durchdringenden Schärfe der Kritik, mit welcher die Genauigkeitsgrenzen und die Zulässigkeit der Annahmen diskutiert werden und der Kern eines Problems blogelegt wird; weder

1) Vgl. die Gedächtnisrede von *A. Staby* auf *Hirn*, Verh. des Ver. z. Beförderung des Gewerbfleisses 69 (1890), p. 236 = Calorimetr. Untersuchungen, p. 235.

die englische noch die französische Litteratur der neueren Zeit haben dem *Grashof'schen* Werke ein gleich umfassendes an die Seite zu stellen.

Aus der gleichen Zeit (1875) stammt die Abhandlung von *C. Linde* „Theorie der Kälteerzeugung“ in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen; die von dem Verfasser für den günstigsten Arbeitsprozess der Kompressions-Kältemaschinen aus der Umkehrung des *Carnot'schen* Prozesses der Dampfmaschine abgeleiteten Grundsätze werden durch den vollkommenen Erfolg der danach konstruierten Ammoniak-Kompressionsmaschine bestätigt; auf keinem Gebiet der praktischen Anwendung ist der Einfluss der theoretischen Thermodynamik so unmittelbar nachgewiesen wie bei der Kältetechnik.

Die Entwicklung der technischen Thermodynamik war durch die oben genannten klassischen Werke ihrer Begründer vorgezeichnet und so begann etwa seit 1875 eine emsige Einzelarbeit auf ihren verschiedenen Gebieten, hauptsächlich in experimenteller Richtung, welche auch heute noch nicht als abgeschlossen gelten kann, wenn schon in den letzten Jahren wieder versucht wird, das grosse Material zusammenfassend zu verarbeiten wie in der „Technischen Wärmelehre“ von *H. Lorenz* und dem „Grundriss der Wärmelehre“ von *Weyrauch*. Natürlich beteiligen sich alle Kulturnationen an dieser Arbeit; hier können nur die allgemeinen Arbeitsrichtungen angedeutet werden; Einzelheiten würden zu weit führen.

Die schon von *Rankine* und *Clausius*, namentlich aber von *Zeuner* besonders klar formulierten Forderungen für den Idealprozess der Dampfmaschine liessen die Grenzen, welche der zweite Hauptsatz ihrer Ökonomie steckt, erkennen — es galt nun, innerhalb derselben wenigstens nach Möglichkeit den störenden Einflüssen zu begegnen; den Weg dazu hatte *Hirn* gebahnt, indem er die Wirkung der Cylinderwandungen nachwies und durch die Überhitzung des Dampfes zu bekämpfen suchte. Damit war ein freilich wieder lange Zeit unbeachtet bleibender Anstoss zur Erforschung der Eigenschaften des überhitzten Dampfes gegeben, dessen Zustandsgleichung und spezifische Wärme von praktischem Interesse wurden. Die Gewinnung umfassenderen Versuchsmaterialies nach dieser Richtung beschäftigt gegenwärtig eine Anzahl von Forschern, ohne endgültig abgeschlossen zu sein. Nachdem die Praxis festgestellt hatte, dass die Überhitzung nicht über gewisse Grenzen hinaus getrieben werden darf, richtete man auf Grund der Lehren der Thermodynamik sein Augenmerk auf die untere Temperaturgrenze, welche durch die Hinzufügung einer zweiten, mit SO_2 (oder NH_3) arbeitenden Dampfmaschine (Abwärmemaschine) auf das

niedrigst-mögliche Mass reduziert werden kann. Ja es fehlte nicht an Vorschlägen, auch die obere Temperaturgrenze durch Hinzunahme einer dritten, in dieser Beziehung günstigeren Flüssigkeit noch hinauszurücken; eine gründliche Untersuchung der Frage bietet die Arbeit von *Schreiber*, Theorie der Mehrstoff-Dampfmaschinen.

Einen weiteren Anstoss zu wissenschaftlichen Untersuchungen verdankt die technische Thermodynamik der Dampfturbine, durch welche das alte Problem der Ausströmung von Dämpfen in den Vordergrund des Interesses getreten ist; die Grundlagen dafür waren ja auch schon in *Zeuner's* Werk enthalten, sie bedurften aber der Erweiterung und Vertiefung namentlich durch experimentelle Untersuchung; die bemerkenswertesten experimentellen Beiträge hierzu finden sich in den Arbeiten von *Fliegner*, *Stodola*, *Lewicky* und *Büchner*, um nur die wichtigere deutsche Litteratur zu nennen. Näheres hierüber in der Abteilung b) dieses Artikels.

Durch die rasche Entwicklung der Verbrennungsmotoren ist die technische Thermodynamik mehrfach vor neue Aufgaben gestellt worden; gelegentlich des Auftretens des Dieselmotors ergab sich die Notwendigkeit, die Frage nach dem Idealprozess dieser Maschinen zu beantworten, woran sich besonders *Lorenz* und *E. Meyer* beteiligt haben; es war die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte mit Temperatur und Druck zu untersuchen (*Mallard-Lechatelier*, *Langen* u. a.), eine Arbeit, die noch nicht zu vollem Abschluss gelangt ist. Namentlich aber erwies es sich als notwendig, Sätze der Thermochemie mit heranzuziehen, worauf schon 1898 von *Stodola* in einer Abhandlung über die Kreisprozesse der Gasmaschinen hingewiesen worden war. Doch sind nach dieser Richtung erst Anfänge zu verzeichnen (*Lorenz*, Technische Wärmelehre).

Ein hervorragendes Beispiel der Verwertung wissenschaftlicher Forschung zu praktischen Zwecken rührt abermals von *Linde* her, dessen Methode der Luftverflüssigung, auf dem unscheinbaren Drosselungsversuch von *Thomson* und *Joule* aufgebaut, sich nicht nur zu technischen, sondern namentlich auch zu wissenschaftlichen Zwecken als ausserordentlich fruchtbar erwiesen hat.

Aus den obigen, ganz kurzen Andeutungen geht wohl zur Genüge hervor, dass die technische Thermodynamik keineswegs eine abgeschlossene Wissenschaft ist, vielmehr fortwährend ihre Grenzen erweitert, alte Gebiete abstösst und vor allem danach strebt und streben muss, der rastlos schaffenden Technik feste, wissenschaftlich begründete Richtungslinien zu geben und das kostspielige, zeitraubende

empirische Tasten immer mehr durch rationelle Vorausbestimmungen zu ersetzen.

2. Die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik. In der Anwendung der allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik auf spezielle Probleme ist die Technik darauf angewiesen, dass die experimentelle Physik ihr die unentbehrlichen Daten bezüglich der Konstanten für die in Betracht kommenden Körper liefert. Insofern kann man sagen, dass die monumentale Arbeit *Regnault's*²⁾ die Grundlage der technischen Thermodynamik bildet. Auf der anderen Seite aber verdankt die allgemeine Thermodynamik der Technik ganz wesentliche Anregung und Förderung. Im Auge zu behalten ist dabei stets, dass das Genauigkeitsbedürfnis der Technik in manchen Fällen durch gröbere Annäherung befriedigt wird als das der Physik.

Im folgenden sind die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik in der Form zusammengestellt, die in der Technik gebräuchlich ist³⁾ und die, sofern sie von der in der Physik üblichen Formulierung abweicht, hauptsächlich durch die Arbeiten *Zeuner's* begründet ist.

1) Zustandsgleichung eines Körpers (genauer gesagt: eines einfachen thermodynamischen Systems, s. Art. V 3, Nr. 3)

$$f(p, v, t) = 0.$$

2) Gleichung der inneren Arbeit pro kg

$$u = F(p, v) = \varphi(p, t) = \psi(v, t).$$

3) Wärmegleichung (erster Hauptsatz), auf 1 kg bezogen,

$$dq = du + A p dv.$$

4) Andere Form der Wärmegleichung mit Einführung der Entropie (zweiter Hauptsatz)

$$dq = T ds = du + A p dv.$$

5) Dritte Form der Wärmegleichung mit Einführung der Erzeugungswärme bei konstantem Druck, i :

$$dq = T ds = di - A v dp$$

$$\text{mit } i = u + A p v.$$

Die Einführung der Grösse i , welche nichts anderes ist als das thermodynamische Potential \mathfrak{F} , (Art. 3, Nr. 16), in die technische Thermodynamik verdankt man *Mollier's*³⁾; von den übrigen thermo-

2) *V. Regnault*, Relation des expériences etc. etc. Paris 1847—70, 3 Bde.

3) Nach der vorzüglichen knappen Darstellung *R. Mollier's* in dem Abschnitt III des Kapitels über die Wärme in der 18. Auflage der „Hütte“, Berlin 1903. Wegen der Einführung von i vgl. p. 284.

dynamischen Potentialen, namentlich dem in der Physik und physikalischen Chemie so überaus fruchtbaren $\mathfrak{F}_v = u - Ts$ („freie Energie“ nach *Helmholtz*), hat die Technik bislang noch keinen Gebrauch gemacht.

Aus den Gleichungen unter 3, 4 und 5 sowie aus den Betrachtungen Nr. 18 und 19 des Art. 3 folgen sodann die Beziehungen:

$$6) \gamma_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v = \left(\frac{dq}{dt}\right)_v = T \left(\frac{ds}{dt}\right)_v$$

$$7) \gamma_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p = \left(\frac{dq}{dt}\right)_p = T \left(\frac{ds}{dt}\right)_p$$

$$8) \gamma_p - \gamma_v = AT \cdot \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \dots [71] \text{ und } [95].$$

$$9) ds = A \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv + \gamma_v \frac{dT}{T} \dots [95]; = -A \left(\frac{dv}{dt}\right)_p dp + \gamma_p \frac{dT}{T} \dots [96].$$

$$10) A \left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \left(\frac{ds}{dv}\right)_t \dots [95]; \quad -A \left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \left(\frac{ds}{dp}\right)_t \dots [96].$$

$$11) \left(\frac{du}{ds}\right)_v = T; \quad \left(\frac{du}{dv}\right)_s = -Ap; \quad \left(\frac{du}{dt}\right)_v = \gamma_v;$$

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_t = AT \left(\frac{dp}{dt}\right)_v - Ap \dots [95].$$

$$12) \left(\frac{di}{ds}\right)_p = T, \quad \left(\frac{di}{dp}\right)_s = Av; \quad \left(\frac{di}{dt}\right)_p = \gamma_p;$$

$$\left(\frac{di}{dp}\right)_t = -AT \left(\frac{dv}{dt}\right)_p + Av \dots [96]$$

$$13) \left(\frac{d\gamma_v}{dv}\right)_t = AT \left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v \dots [92]; \quad \left(\frac{d\gamma_p}{dp}\right)_t = -AT \left(\frac{d^2v}{dt^2}\right)_p \dots [93].$$

3. Graphische Darstellungen. Die technische Thermodynamik macht in ausgedehntestem Masse Gebrauch von graphischen Darstellungen, für welche meist ebene, rechtwinklige Koordinaten benutzt werden und zwar

im Spannungs- oder Arbeitsdiagramm	v als Absc.,	p als Ordinate,
„ Entropie- „ Wärmediagramm	s „ „	T „ „
„ Diagramm der Erzeugungswärme ⁴⁾	s „ „	i „ „

Bemerkenswerte Beziehungen bestehen zwischen dem Arbeits- und Wärmediagramm; einer Zustandsänderung 1—2 im ersteren (Fig. 1) entspricht eindeutig im Wärmediagramm eine Kurve 1'—2' (Fig. 2); *Zeuner* nennt daher letztere die Abbildung der ersteren. Der Zusammenhang ist dadurch gegeben, dass aus der Zustandsgleichung 1) für jeden Punkt der Kurve 1—2 die Temperatur be-

4) Nach *Mollier* a. a. O. (Anm. 2) S. 285.

stimmt ist und dass daher aus der Verbindung der Wärme Gleichung mit der Gleichung der inneren Arbeit für jeden Punkt in Fig. 1 die Entropie berechnet werden kann:

$$s = \int \frac{dq}{T} + \text{const.},$$

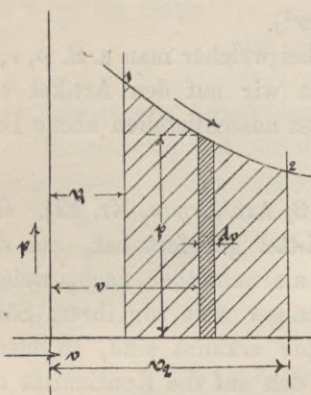


Fig. 1.

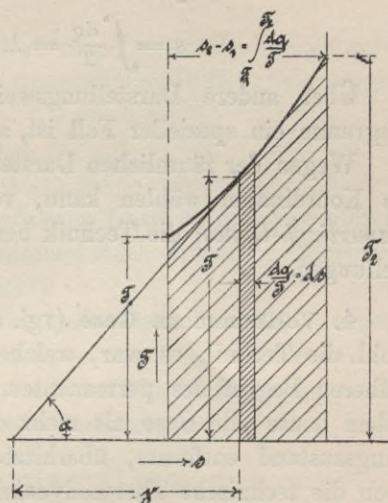


Fig. 2.

wobei die Konstante wegfällt, wenn man jedesmal den Nullpunkt von dem aus s gerechnet wird, geeignet wählt. Das Flächenelement in Fig. 1 stellt das Differential der äusseren Arbeit für die Gewichtseinheit dar, indem

$$p dv = dw; \quad \int p dv = w,$$

das Flächenelement der Fig. 2 dagegen entspricht dem zugeführten Wärmeelement, da ja:

$$T ds = T \frac{dq}{T} = dq; \quad \int T \frac{dq}{T} = q = A(u_2 - u_1) + Aw,$$

mithin stellt die Fläche zwischen der Abscissenaxe, den Endordinaten und der Kurve in Fig. 2 die gesamte von der Gewichtseinheit aufgenommene (oder abgegebene) Wärmemenge dar; das Vorzeichen wird so festgesetzt, dass ein Anwachsen der Entropie, also Wärmezufuhr von aussen, der Bewegung von links nach rechts entspricht.

Ausserdem besteht noch die Beziehung, dass in einem beliebigen Punkt des Wärmediagrammes die Subtangente gleich der spezifischen Wärme γ ist:

$$\gamma = \frac{dq}{dv} = \frac{T ds}{dv} = \frac{T}{\text{tg } \alpha}.$$

Die Adiabaten und Isothermen erscheinen im Wärmediagramm als vertikale bzw. horizontale Gerade; wenn, wie dies bei technischen Anwendungen sehr häufig vorkommt, die Wärmezufuhr der Temperaturänderung proportional ist, hat man:

$$dq = \lambda \cdot dT$$

$$s = \int \frac{dq}{T} = \lambda \log T + \text{const.}^*)$$

Über andere Darstellungsweisen, von welchen unser Wärmediagramm ein spezieller Fall ist, s. *Mollier*⁵⁾.

Wegen der räumlichen Darstellung, bei welcher man z. B. p, v, T als Koordinaten wählen kann, verweisen wir auf den Artikel von *Kamerlingh-Onnes*; die Technik benutzt fast ausschliesslich ebene Darstellungen.

4. Vollkommene Gase (vgl. auch V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22). Obwohl die Technik es war, welche die Mittel geliefert hat, um den früheren Begriff des permanenten Gases als unhaltbar nachzuweisen, indem heute alle Gase als mehr oder weniger weit von ihrem Sättigungszustand entfernte, überhitzte Dämpfe erkannt sind, so macht doch die technische Thermodynamik von den auf die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes aufgebauten, das ganze Bereich umfassenden Gleichungen von *van der Waals* u. a. bislang keinen Gebrauch. Das Genauigkeitsbedürfnis der Technik wird vollkommen befriedigt und gleichzeitig dem in technischen Anwendungen stets auftretenden Wunsch nach möglichst einfachen und durchsichtigen Beziehungen Rechnung getragen, wenn in hergebrachter Weise der Unterschied zwischen vollkommenen (permanenten) Gasen und überhitzten Dämpfen in den zu verwendenden Zustandsgleichungen festgehalten wird und für erstere mit dem vollen Bewusstsein der, für technische Zwecke eben belanglosen Ungenauigkeit das Gesetz von *Boyle* und *Gay-Lussac* in der klassischen Form

$$pv = BT$$

zur Anwendung kommt. Hierin ist B die sogenannte Gaskonstante, bei Mischungen $B_m = \frac{\Sigma(BG)}{\Sigma(G)}$.

Dieselbe ist umgekehrt proportional der Dichte oder dem Molekulargewicht μ des Gases⁶⁾; setzt man also $B = R/\mu$, so ist R eine

*) „log“ bedeutet hier und im Folgenden stets den natürlichen Logarithmus.

5) *R. Mollier*, Das Wärmediagramm, Berlin, bei Simion 1893.

6) Setzt man für Wasserstoff als Bezugsgas $B = B_0 = 422,85$ und $\mu = \mu_0 = 2$, so ist für ein beliebiges Gas

für alle Gase gemeinsame, universelle Konstante. Die Zustandsgleichung des Gases geht alsdann über in

$$pv\mu = RT,$$

d. h. bezogen auf eine Gewichtsmenge von so viel kg, als das Molekulargewicht angiebt (Kilogramm-Molekül), haben alle Gase eine und dieselbe Zustandsgleichung⁷⁾.

Benutzt man in (11) die *Boyle-Gay-Lussac'sche* Gleichung als Zustandsgleichung zur Bestimmung des partiellen Differentialquotienten, so folgt für Gase:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_t = AT\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - Ap = 0,$$

d. h. die innere Arbeit der vollkommenen Gase ist nur eine Funktion der Temperatur, was für die technischen Rechnungen im allgemeinen als genügend genau angesehen wird⁸⁾.

Setzt man ferner für vollkommene Gase innerhalb mässiger Temperaturgrenzen $\gamma_v = \text{const.}$ und $\gamma_p = \text{const.}$, so ergeben sich der Reihe nach aus (8), (11) und (12) mit der Abkürzung $\gamma_p/\gamma_v = \kappa$ die für technische Rechnungen benutzten Beziehungen:

$$\gamma_p - \gamma_v = AB = \gamma_v(\kappa - 1) = \gamma_p \frac{\kappa - 1}{\kappa},$$

$$du = \gamma_v dT = \frac{A}{\kappa - 1} d(pv),$$

$$di = \frac{A\kappa}{\kappa - 1} d(pv) = \gamma_p dT,$$

$$\begin{aligned} dq &= \gamma_v dT + Ap dv = \gamma_p dT - Av dp \\ &= \frac{A}{\kappa - 1} (v dp + \kappa p dv) \end{aligned}$$

und nach (9)

$$\begin{aligned} s &= \gamma_v \log(pv^\kappa) + \text{const.} = \gamma_v \log p + \gamma_p \log v + \text{const.}, \\ &= \gamma_v \log(Tv^{\kappa-1}) + \text{const.} = \gamma_v \log T + AB \log v + \text{const.}, \\ &= \gamma_p \log \frac{T}{p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} + \text{const.} = \gamma_p \log T - AB \log p + \text{const.} \end{aligned}$$

$$\frac{B}{B_0} = \frac{\mu_0}{\mu}; \quad B = \frac{2 \cdot 422,85}{\mu} = \frac{845,7}{\mu},$$

wofür häufig mit praktisch genügender Annäherung gesetzt wird

$$B = \frac{2 \cdot 428}{\mu} \quad \text{oder, mit } A = \frac{1}{428}, \quad AB = \frac{2}{\mu}.$$

7) S. darüber z. B. *A. Stodola*, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 42 (1898), p. 1045.

8) *W. Thomson* und *Joule* haben aus ihren Drosselungsversuchen mit Luft eine genauere Beziehung abgeleitet (s. Art. 3, Nr. 23); auf dieselbe hat später *Linde* sein Verfahren zur Verflüssigung der Luft gegründet; vgl. diesen Art. Nr. 22.

$$w = \int_{(1)}^{(2)} p dv = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{B}{n-1} (T_1 - T_2),$$

$$Aw = \gamma_v \frac{\kappa-1}{n-1} (T_1 - T_2),$$

$$q = \gamma_v (T_2 - T_1) + Aw = \gamma_v (T_2 - T_1) \left(1 - \frac{\kappa-1}{n-1}\right)$$

$$= \gamma_v \frac{n-\kappa}{n-1} (T_2 - T_1) = \gamma_n (T_2 - T_1),$$

$$\gamma_n = \gamma_v \frac{n-\kappa}{n-1}.$$

Die Beziehung zwischen Temperatur und Volumen $Tv^{n-1} = \text{const.}$ führt sofort auf die graphische Darstellung des Verlaufes der Temperaturen durch die sogenannte *Charakteristik*, eine polytropische Kurve mit einem um 1 kleineren Exponenten, deren Konstruktion aus Fig. 5 hervorgeht. Man projiziert alle Kurvenpunkte durch Horizontale auf

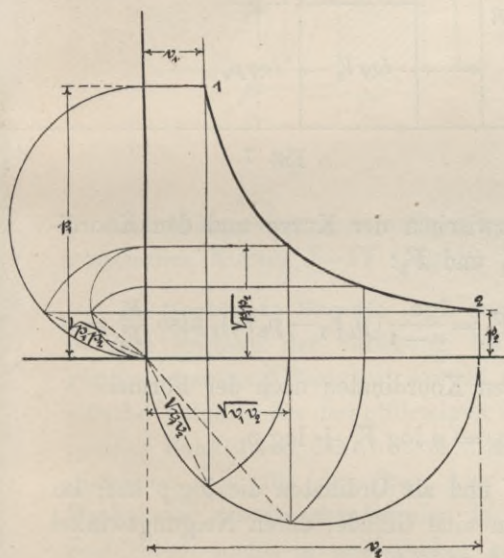


Fig. 4.

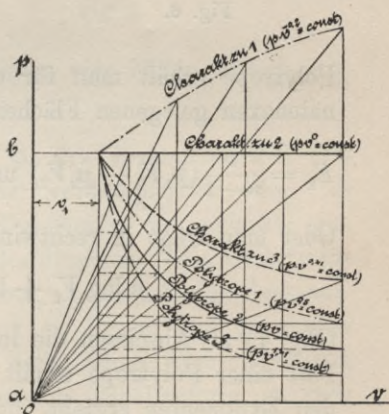


Fig. 5.

die zur Abscisse v_1 gehörige Ordinate p_1 und zieht durch die erhaltene Punktreihe ein Bündel aus O ; dessen Schnittpunkte mit den zugehörigen Ordinaten liegen auf der gesuchten Kurve $p v^{n-1} = \text{const.}$, deren Ordinaten in dem Massstab $ab = T_1$ die Temperaturen darstellen. (Bei konstanter Temperatur z. B. geht die Charakteristik in eine horizontale, die Polytrope in eine gleichseitige Hyperbel über.)

Häufig liegt bei Anwendungen ein Diagramm, wie solche durch

besondere Instrumente (Indikatoren) an Maschinen aufgenommen werden, in natura vor und es handelt sich um die Bestimmung des Exponenten n der als Polytrope vorausgesetzten Kurve. Das Diagramm giebt den thatsächlichen Zusammenhang zwischen dem Gesamtvolumen V des Arbeitsstoffes und seinem Druck p an. Man verfährt dabei entweder nach Fig. 6 mit Hilfe des Planimeters; zufolge der Gleichung der

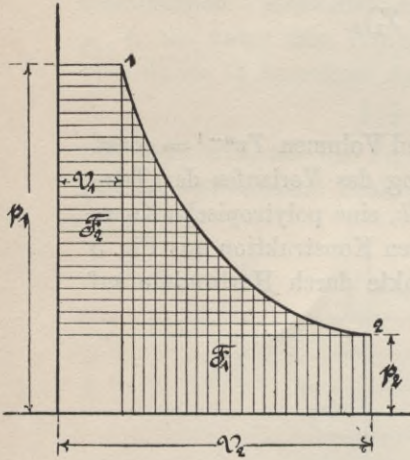


Fig. 6.

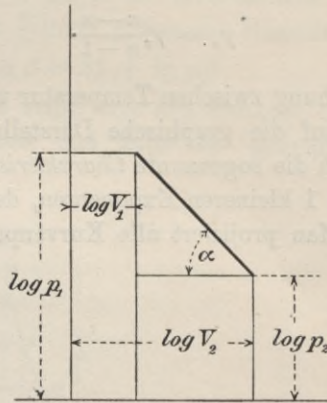


Fig. 7.

Polytrope erhält man für die zwischen der Kurve und den Koordinatenachsen gelegenen Flächen F_1 und F_2 :

$$F_1 = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \text{ und } F_2 = \frac{n}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2), \text{ also } \frac{F_2}{F_1} = n.$$

Oder man trägt in rechtwinkligen Koordinaten nach der Formel

$$n \log V_2 + \log p_2 = n \log V_1 + \log p_1$$

(Fig. 7) als Abscissen die $\log V$ und als Ordinaten die $\log p$ auf; im Fall einer Polytrope erhält man eine Gerade, deren Neigungswinkel den Exponenten ergibt, indem $n = \text{tg } \alpha$.

Sehr einfach ist die Abbildung der Polytrope im Wärmediagramm, indem

$$s = \int \frac{dq}{T} = \gamma_n \log \frac{T_2}{T_1}$$

wird (Fig. 8). Die Subtangente der Kurve ist nach früherem $= \gamma_n$, also constant.

Wenn n spezielle Werte annimmt, so ergeben sich alle technisch wichtigen besonderen Zustandsänderungen, z. B.

für $n = \frac{1}{\gamma} \infty$ die Zustandsänd. bei const. Volumen; $\gamma_n = \gamma_v$,
 $n = 0$ „ „ „ „ Druck; $\gamma_n = \gamma_p$,
 $n = 1$ „ „ const. Temperatur (Isotherme),
 $n = 1,41 = k$, adiabatische Zustandsänd. $\gamma_n = 0$.

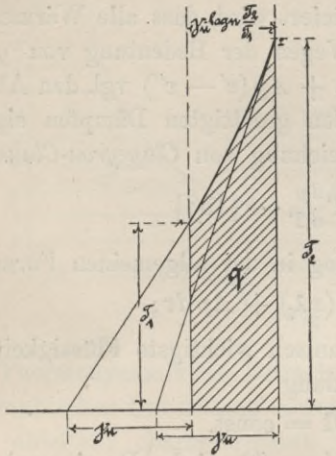


Fig. 8.

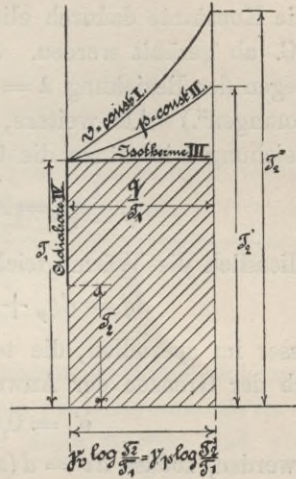


Fig. 9.

Im Wärmediagramm entsprechen diesen vier Fällen die charakteristischen Kurven I—IV (Fig. 9).

6. Gesättigte Dämpfe (vgl. auch V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23). Da in dem Zustand der Sättigung bei einer verdampfenden oder sich kondensierenden Flüssigkeit sowohl die Temperatur als auch das spezifische Volumen des dampfförmigen wie des flüssigen Teiles erfahrungsgemäss Funktionen des Druckes allein sind, so kommt eine Zustandsgleichung wie für die Gase hier nicht in Frage; die genannten Funktionen des Druckes werden in der technischen Thermodynamik gewöhnlich nicht in analytischer sondern in Tabellenform gegeben und zwar mittelst der nach *Regnault's* Versuchen berechneten *Zeuner'schen* Dampftabellen. Neben dem Druck führt man als zweite unabhängige Veränderliche in der Regel den spezifischen Dampfgehalt x (Dampfgewicht dividiert durch Gesamtgewicht von Dampf und Flüssigkeit) ein. Man bezeichnet als „nassen Dampf“ ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit in gesättigtem Zustand, für welches das spezifische Volumen durch die Beziehung gegeben ist:

$$v = x(v' - v'') + v''$$

mit den Grenzwerten

$$\begin{aligned} v &= v'' \text{ für } x = 0 \text{ (Flüssigkeit),} \\ v &= v' \text{ „ } x = 1 \text{ (trocken gesättigter Dampf).} \end{aligned}$$

Die Gleichung für die innere Arbeit lautet dann

$$\begin{aligned} du &= dq_p + d(x\lambda_i), \\ u &= q_p + x\lambda_i, \end{aligned}$$

wobei die Konstante dadurch eliminiert wird, dass alle Wärmemengen von 0° C. ab gezählt werden. (Wegen der Bedeutung von q_p , λ_i , λ sowie wegen der Beziehung $\lambda = \lambda_i + Ap(v' - v'')$ vgl. den Abschnitt „Bezeichnungen.“) Als weitere, den gesättigten Dämpfen eigentümliche Gleichung tritt hinzu die Gleichung von *Clapeyron-Clausius*:

$$\frac{\lambda}{v' - v''} = AT \frac{dp}{dT} \dots [138]$$

und schliesslich die Wärmegleichung in der allgemeinen Form:

$$dq = dq_p + d(x\lambda_i) + Ap dv;$$

für Wasser im speziellen, die technisch wichtigste Flüssigkeit, kann innerhalb der Grenzen der Anwendung

$$v'' = 0,001 = \text{const.}$$

gesetzt werden, sodass $dv = d(x(v' - v''))$ wird. Damit ergibt sich für dq weiter, wenn man noch $Ap dv = Ad(pv) - Av dp$ setzt:

$$dq = dq_p + d(x \cdot \lambda_i) + Ad(x \cdot p[v' - v'']) - Ax(v' - v'') dp$$

und mit Benützung der Beziehung $\lambda = \lambda_i + Ap(v' - v'')$

$$dq = dq_p + d(x\lambda) - Ax(v' - v'') dp.$$

Das letzte Glied lässt sich mit Benützung der Gleichung von *Clapeyron-Clausius* schreiben:

$$Ax(v' - v'') dp = \frac{x \cdot \lambda}{T} \cdot dT$$

und nach leichter Umformung hieraus:

$$dq = dq_p + T \cdot d\left(\frac{x\lambda}{T}\right),$$

eine Form der Wärmegleichung, die zuerst von *Clausius* gegeben wurde und sich sehr gut zur Berechnung der Entropie der gesättigten Dämpfe eignet, indem

$$\begin{aligned} \frac{dq}{T} &= ds = \frac{dq_p}{T} + d\left(\frac{x\lambda}{T}\right) \\ s &= \int_{273}^T \frac{dq_p}{T} + \frac{x\lambda}{T} = s'' + x(s' - s'') \dots [140] \end{aligned}$$

wobei s'' die Entropie der Flüssigkeit und s' diejenige des ganzen kg (Gemisch von Dampf und Flüssigkeit) bezeichnet.

Endlich wird die Erzeugungswärme bei konstantem Druck pro 1 kg des Gemisches:

$$i = q_p + x\lambda.$$

Alle Eigenschaften der gesättigten Dämpfe, welche für die tech-

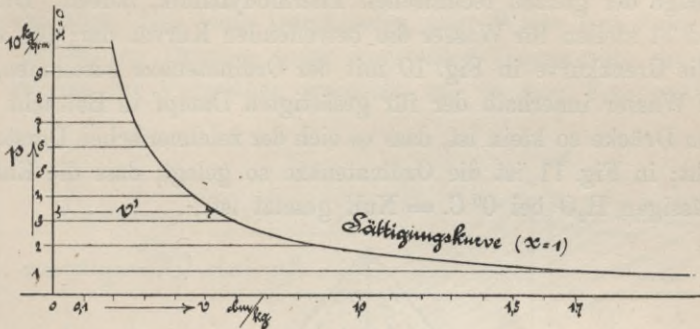


Fig. 10.

nische Thermodynamik in Betracht kommen, lassen sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung sowohl im pv -Diagramm als im Ts -Diagramm ableiten; charakteristisch für diese Körper sind vor allem

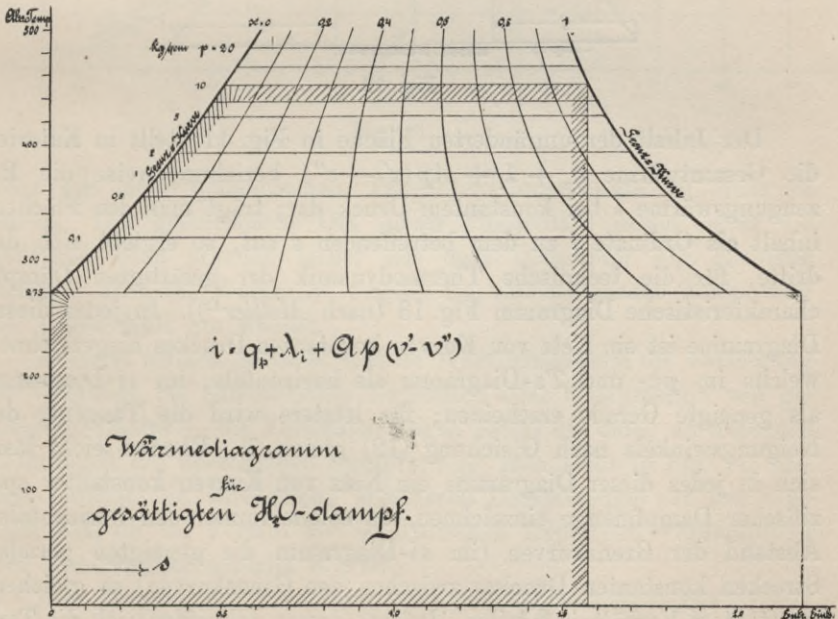


Fig. 11.

in beiden Diagrammen die sogenannten *Grenzkurven* oder *Sättigungskurven*, welche erhalten werden, wenn man einmal für gesättigte Flüssig-

keit ($x = 0$) und sodann für trockenen gesättigten Dampf ($x = 1$) den geometrischen Ort der zusammengehörigen Werte von p und v beziehungsweise von T und s darstellt — wozu die erwähnten Dampftabellen das erforderliche Zahlenmaterial, die unentbehrliche Grundlage der ganzen technischen Thermodynamik, liefern. Die Fig. 10 und 11 stellen für Wasser die betreffenden Kurven dar; für $x = 0$ fällt die Grenzkurve in Fig. 10 mit der Ordinatenaxe zusammen, weil v'' bei Wasser innerhalb der für gesättigten Dampf in Betracht kommenden Drücke so klein ist, dass es sich der zeichnerischen Darstellung entzieht; in Fig. 11 ist die Ordinatenaxe so gelegt, dass die Entropie des flüssigen H_2O bei $0^\circ C. = \text{Null}$ gesetzt ist.

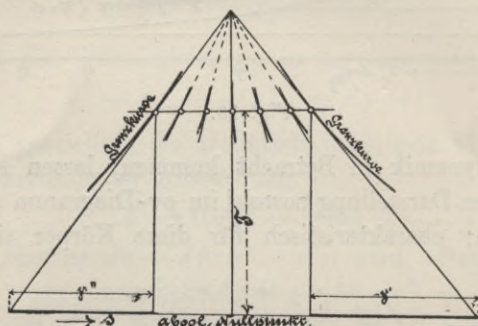


Fig. 12.

Der Inhalt der umränderten Fläche in Fig. 11 stellt in Kalorien die Gesamtwärme $q_p + \lambda_i + Ap(v' - v'')$ beziehungsweise die Erzeugungswärme i bei konstantem Druck dar; trägt man den Flächeninhalt als Ordinate i zu dem betreffenden s auf, so ergibt sich das dritte, für die technische Thermodynamik der gesättigten Dämpfe charakteristische Diagramm Fig. 13 (nach Mollier¹¹). In jedes dieser Diagramme ist ein Netz von Kurven konstanten Druckes eingezeichnet, welche im pv - und Ts -Diagramm als horizontale, im si -Diagramm als geneigte Gerade erscheinen; für letztere wird die Tangente des Neigungswinkels nach Gleichung (12) gleich T . Ebenso leicht lässt sich in jedes dieser Diagramme ein Netz von Kurven konstanter spezifischer Dampfmenge einzeichnen, da solche immer den horizontalen Abstand der Grenzkurven (im si -Diagramm die geneigten geraden Strecken konstanten Druckes zwischen den Grenzkurven) in gleichem konstantem Verhältnis x teilen. Infolge dessen schneiden sich die Tangenten im Ts -Diagramme (vgl. Fig. 11 oder Fig. 12, welche eine etwas

11) R. Mollier, Neue Diagramme zur technischen Wärmelehre, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 48 (1904), p. 271.

abgeänderte Wiederholung von Fig. 11 darstellt) an alle Kurven konstanter Dampfmenge für einen bestimmten Druck in einem Punkte, wodurch sofort (als Subtangenten) die spezifischen Wärmen auf den Kurven konstanter spezifischer Dampfmenge gegeben sind, da $\gamma_x = \left(\frac{dq}{dT}\right)_x$. Man sieht auch, dass beim Durchlaufen aller Werte von x auf einer Kurve konstanten Druckes (oder konstanter Temperatur) die spezifische Wärme ihr Vorzeichen wechselt, um in dem Fusspunkte des

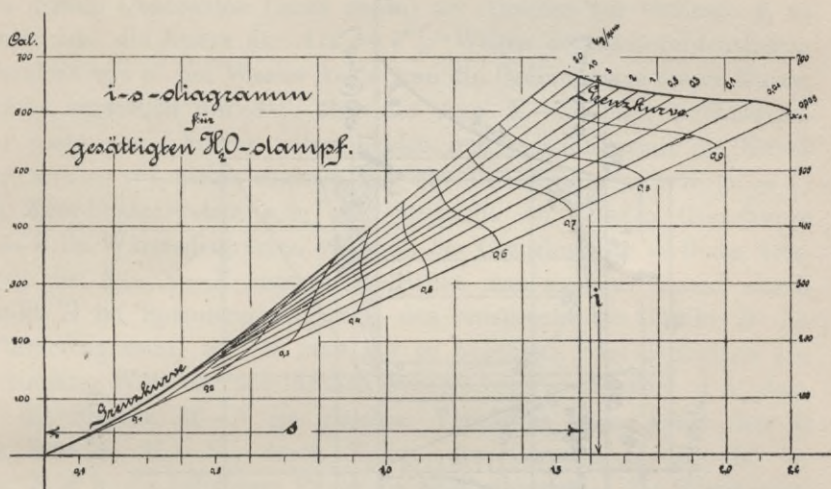


Fig. 13.

Lotes aus dem gemeinsamen Tangentenschnittpunkte zu Null zu werden. Der geometrische Ort dieser Fusspunkte heisst daher die *Nullkurve*. Man erkennt ferner aus dem Diagramm Fig. 12 ohne weiteres, dass bei Wasser γ' negativ ist, mit steigender Temperatur aber gegen Null hin wächst.

Ausserst einfach gestaltet sich im Wärmediagramm die Verfolgung der Vorgänge bei adiabatischer Expansion oder Kompression von gesättigtem Dampf — die Vertikalen zeigen sofort die dabei auftretenden Änderungen der spezifischen Dampfmenge; man sieht in Fig. 11, welchen Einfluss die anfängliche spezifische Dampfmenge auf den Umstand hat, ob im Verlauf der adiabatischen Expansion Verdampfung oder Kondensation eintritt u. s. w.

Den Vorgang der Abbildung eines pv -Diagrammes in das System des Ts -Diagrammes hat *Boulvin*¹²⁾ in sehr eleganter und höchst einfacher Weise in ein und demselben Axenkreuz durchgeführt mit Be-

12) *J. Boulvin*, Cours de mécanique appliquée, Paris 1893, fasc. 3, p. 76. Vgl. auch Revue de mécanique 1900.

nutzung der Spannungskurve $p = f(T)$, sodass die Übertragung mit dem Lineal allein ausgeführt werden kann (s. Fig. 14).

Im oberen Quadranten rechts ist das Wärmediagramm verzeichnet, für Wasserdampf so, dass die Temperatur 0°C . mit der horizontalen

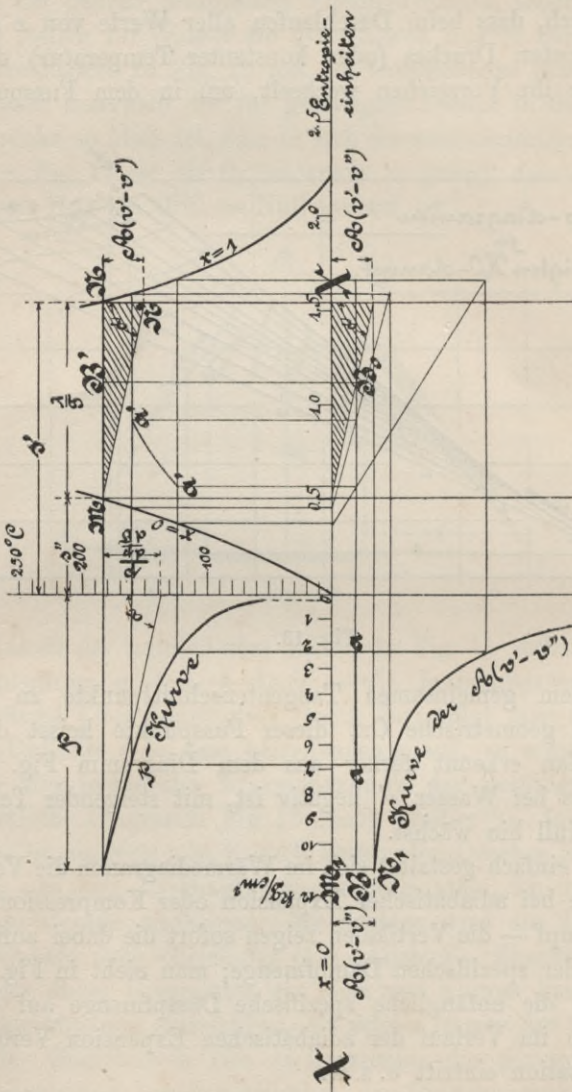


Fig. 14.

Axe X—X zusammenfällt. Im zweiten Quadranten (oben links) wird die Spannungskurve $p = f(T)$ eingetragen; zieht man eine beliebige Horizontale M—N und legt durch den Punkt M derselben (auf der Grenzkurve $x = 0$ gelegen) eine Parallele zur Tangente an

die Spannungskurve, so schneidet diese auf der Vertikalen durch N eine Strecke ab, welche $= A(v' - v'')$; es ist nämlich

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T} : A(v' - v'')$$

oder $\frac{\lambda}{v' - v''} = AT \cdot \frac{dp}{dT}$ (Gleichung von *Clapeyron-Clausius*).

Legt man das Dreieck MNN' , wie die Schraffur andeutet, an die Axe $X-X$ an und überträgt man die Strecke $A(v' - v'')$ in den dritten Quadranten (links unten) als Abscisse zur Ordinate p , so erhält man die Kurve der $A(v' - v'')$. Wegen der ausserordentlichen Kleinheit von v'' bei Wasser kann man die Ordinatenaxe dieser Kurve, welche eigentlich um Av'' über der Axe $X-X$ liegt, zeichnerisch gar nicht von letzterer unterscheiden und es stellt somit die Kurve der $A(v' - v'')$ nichts anderes dar als die Sättigungskurve ($x = 1$) im Koordinatensystem p, v ; sie entspricht der rechten Grenzkurve $x = 1$ im Wärmediagramm, während der Grenzkurve $x = 0$ des letzteren die Axe $X-X$ entspricht. Sucht man nun zu irgend einem Punkt B im Spannungsdiagramm den entsprechenden Punkt B' im Wärmediagramm, so hat man nur zu beachten, dass demselben ein bestimmter Wert der spezifischen Dampfmenge x zugehört, d. h., dass B' die Strecke $M-N$ im gleichen Verhältnis teilen muss, wie B die Strecke M_1-N_1 ; durch Ziehen der Geraden $B-B_0-B'$ ist also B , d. h. ein beliebiger Punkt im Sättigungsgebiet des Spannungsdiagramms, in das Wärmediagramm übertragen. Irgend eine Kurve, welche im Spannungsdiagramm gezeichnet vorliegt, z. B. die Linie konstanten Volumens $a-a$, lässt sich so punktweise, wie angedeutet, ins Wärmediagramm (Linie $a'-a'$) umsetzen. Dabei ist einleuchtend, dass die Zeichnung der Tangenten an die Spannungskurve beziehungsweise der Parallelen dazu gar nicht nötig ist — die Methode bleibt richtig, auch wenn die Sättigungskurve im p, v -System in irgend einem beliebigen Massstab (durch Auftragen der den Tabellen zu entnehmenden Werte $v' - v''$ gezeichnet wurde.

Die Darstellungsweise der Eigenschaften der gesättigten Dämpfe durch ihr Wärmediagramm giebt auch sehr anschaulichen Aufschluss über das Verhalten im kritischen Punkt und seiner Umgebung, für welchen $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \infty$, $\left(\frac{dv}{dp}\right)_t = \infty$, $\left(\frac{ds}{dt}\right)_p = \infty$, $\gamma_p = \infty$. Für die *technisch* zur Zeit allein in dieser Region in Betracht kommende CO_2 nehmen die Grenzkurven im pv - und Ts -System folgende Gestalt an¹³⁾ (Fig. 15 und Fig. 16):

13) Nach *R. Mollier*, Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1896, p. 65; s. auch Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 48 (1904), p. 271.

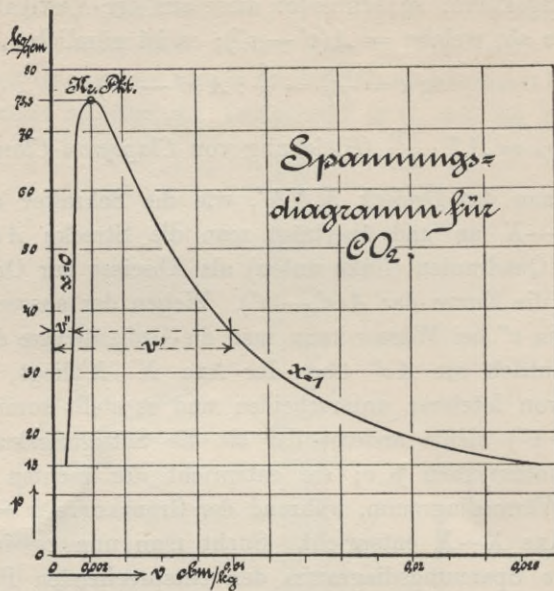


Fig. 15.

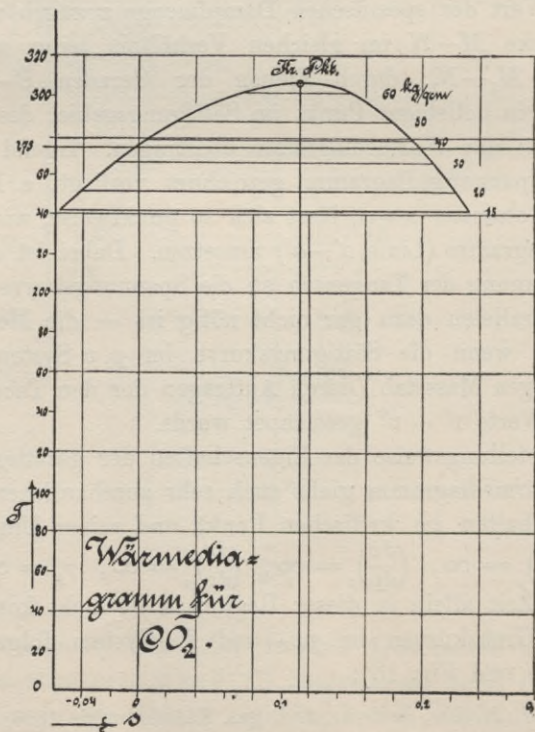


Fig. 16.

7. **Überhitzte Dämpfe.** Für *technische Zwecke* ist¹⁴⁾ festzuhalten, dass die Zustandsgleichung der überhitzten Dämpfe nur dann brauchbar ist, wenn sie in einfacher Weise zu gegebenem p und T das Volumen zu berechnen gestattet; dies gilt von der, in der technischen Thermodynamik bislang am häufigsten verwendeten *Zeuner'schen* Gleichung¹⁵⁾, welche für Wasserdampf in der Absicht aufgestellt ist, einerseits noch für die Grenzkurve $x = 1$ die Beobachtungswerte richtig wiederzugeben und andererseits die technisch verwerteten, höchstens 500° C. erreichenden Überhitzungen mit zu umfassen. Die Gleichung lautet

$$pv = BT - Cp \frac{n-1}{n} \quad (\text{Zustandsgleichung}),$$

wo B , C und n die Konstanten des Dampfes sind. Man kann die beiden letzteren aus der Gleichung eliminieren, wenn man dafür die zum Drucke p gehörige Sättigungstemperatur T' und das zu p gehörige spezifische Volumen v' im gesättigten Zustande einführt. Schreibt man nämlich die obige Gleichung einmal für überhitzten Dampf, das andere Mal für gesättigten Dampf hin, wobei in Betracht kommt, dass dieselbe ja den letzteren Zustand noch mit umfassen soll, und subtrahiert beide von einander, so ergibt sich:

$$v = v' + \frac{B}{p}(T - T').$$

Für die Dampfkonstante B folgt hieraus die Bedeutung

$$B = p \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

Die oben benutzte Konstante n hat für Wasserdampf den Wert $4/3$.

Der Zuwachs der inneren Arbeit berechnet sich nach *Zeuner*¹⁶⁾ zu

$$du = \frac{d(pv)}{n-1}.$$

Ferner ist die Erzeugungswärme bei konstantem Druck

$$i = q_p + \lambda + \gamma_p(T' - T),$$

und die Wärmeleichung

14) Die Experimentalphysik ist gegenwärtig (1904) am Werke, unsere noch sehr lückenhaften Kenntnisse in Bezug auf das Verhalten der überhitzten Dämpfe zu vervollständigen, namentlich in Bezug auf Zustandsgleichung und spezifische Wärme (letztere in Abhängigkeit von Temperatur und Druck) — die Rücksicht auf den Raum verbot hier, über das im Text gegebene hinauszugehen.

15) *Zeuner*, Techn. Thermodynamik 2, Leipzig 1901, p. 221.

16) Ebenda, p. 213 ff.

$$\begin{aligned}
 dq &= \frac{A}{n-1} (v dp + n p dv) \\
 &= \gamma_v (dT + (n-1) T \frac{dv}{v}) \\
 &= \gamma_p (dT - \frac{n-1}{n} T \frac{dp}{p}).
 \end{aligned}$$

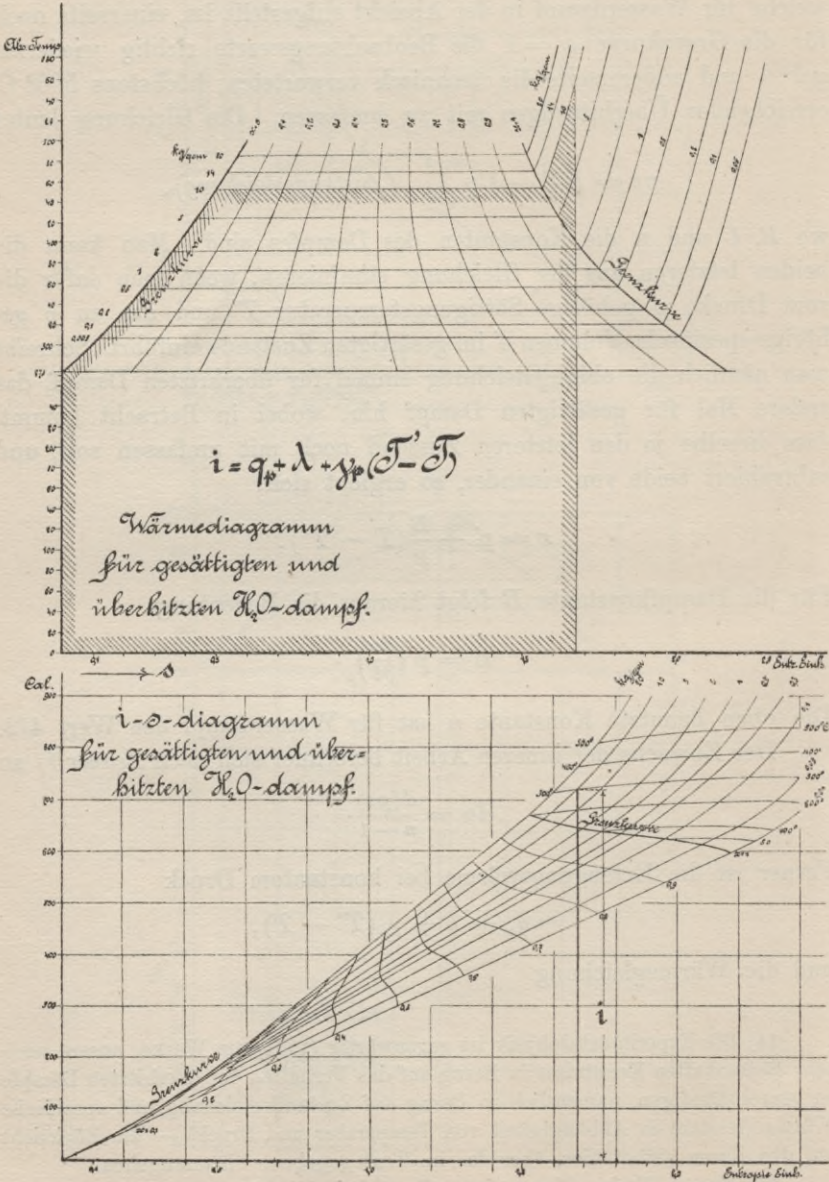


Fig. 17.

Zur Ableitung der Entropie kann man wieder von der Grenzkurve ausgehen und den Zuwachs der Entropie gegenüber dem gesättigten Zustande berechnen, indem man entweder den Druck oder das Volumen konstant hält. Mit konstanten Werten von γ_v und γ_p hat man dann

$$(a) \quad s = s' + \gamma_p \log \frac{T'}{T} \quad \text{oder} \quad (b) \quad s = s' + \gamma_v \log \frac{T'}{T};$$

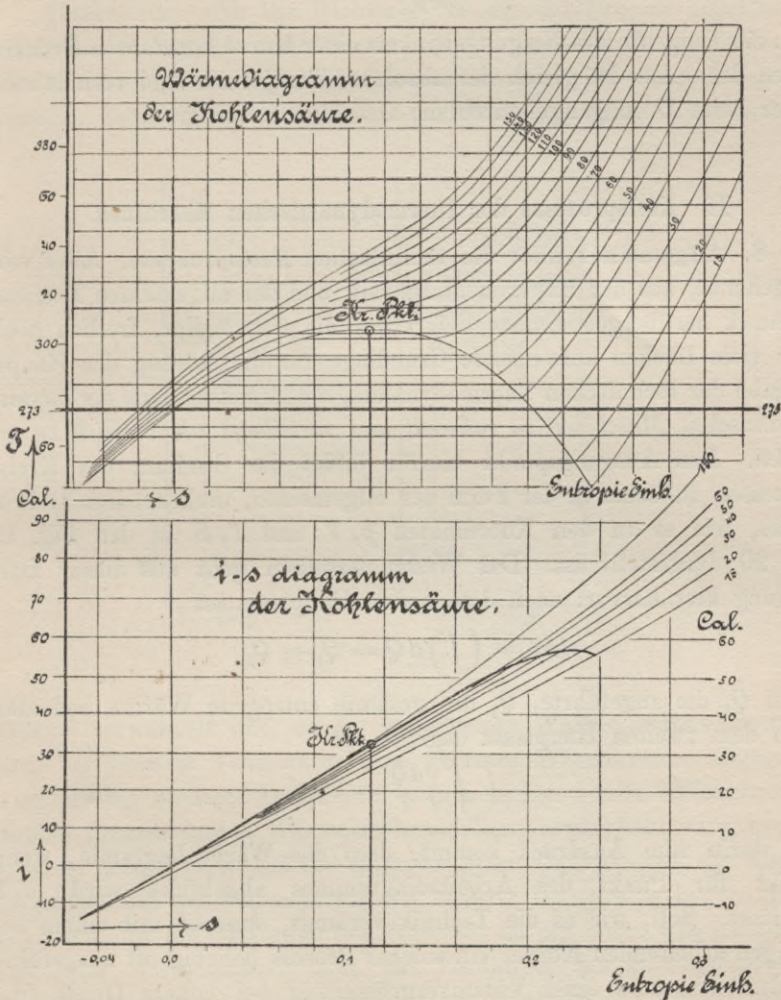


Fig. 18.

in der technischen Thermodynamik benutzt man einfach das Wärmediagramm, in welches die Kurven konstanten Druckes nach der vorstehenden Formel (a) eingezeichnet werden. Für H_2O -Dampf ist dies in Fig. 17, für CO_2 in Fig. 18 geschehen; beidemal ist das zugehörige

is-Diagramm hinzugefügt. Fig. 17 schliesst sich an Fig. 11 und 13, Fig. 18 an Fig. 16 an. Was die *is*-Diagramme betrifft, so beachte man, dass in ihnen die Kurven konstanten Druckes beim Übergange aus dem Sättigungszustand in das Gebiet der Überhitzung keine Diskontinuität der Tangentenrichtung zeigen; es ist nämlich nach Gl. (12)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T,$$

d. h. die Tangente des Neigungswinkels einer Kurve konstanten Druckes gegen die *s*-Axe ist gleich der absoluten Temperatur und verhält sich daher beim Durchgange durch die Grenzkurve stetig.

II. Kreisprozesse der thermodynamischen Maschinen.

8. Allgemeines über die technischen Kreisprozesse. Alles vorhergehende, aus der Experimentalphysik und der allgemeinen Thermodynamik herübergenommene liefert nur die notwendige, freilich noch sehr viele Lücken aufweisende Grundlage für die Lösung der Hauptaufgabe der technischen Thermodynamik, *die Arbeitsprozesse der thermodynamischen Maschinen so rationell und vorteilhaft als möglich zu gestalten*. Den Ausgangspunkt hierfür bildet das Studium des Kreisprozesses, zunächst in der Form des allgemeinen, umkehrbaren¹⁷⁾ Prozesses, wie er in den Koordinaten *p*, *V* und *T*, *S* in den Fig. 19 und 20 dargestellt ist. Das Wesen desselben geht aus dieser Darstellung klar hervor: nach dem ersten Hauptsatz ist

$$AW = \left(\int\right) dQ = Q_1 - Q_2,$$

wenn Q_1 die zugeführte, Q_2 die gesamte entzogene Wärme bedeutet, nach dem zweiten Hauptsatz dagegen ist

$$\left(\int\right) \frac{dQ}{T} = 0,$$

was darin zum Ausdruck kommt, dass das Wärmediagramm, wenn Punkt für Punkt des Arbeitsdiagrammes abgebildet wird, sich schliesst. Soll, wie es die Technik verlangt, *dauernd* mit einem beliebigen arbeitenden Körper ein solcher Prozess beliebig oft ausgeführt werden, so muss einer Volumvergrößerung bei hohem Druck (ge-

17) Die Umkehrbarkeit des Prozesses, die in Wirklichkeit nicht statt hat, wird bei den allgemeinen Überlegungen im Sinne einer Idealisierung und Vereinfachung des Problems stets vorausgesetzt. Man denkt also bei diesen Überlegungen nicht eigentlich an die wirklichen Prozesse in den Maschinen, sondern an ideale Grenzfälle derselben.

leistete Expansionsarbeit) eine Volumverminderung bei niederem Druck (aufgewendete Kompressionsarbeit) beziehungsweise einer Wärmezufuhr bei höherer Temperatur eine Wärmeentziehung bei niedriger Temperatur gegenüberstehen — die gewonnene Arbeit ist immer die *Differenz* von positiver und negativer Arbeit, ihr Wärmeäquivalent die *Differenz* zwischen zugeführter und entzogener Wärme.

Denkt man sich die Richtung, in der der Prozess durchlaufen wird (in der Fig. 19 und 20 durch Pfeile angedeutet), *umgekehrt*, so ist auch das Resultat das entgegengesetzte: es wird nicht Arbeit gewonnen, sondern es muss solche aufgewendet werden, die sich in

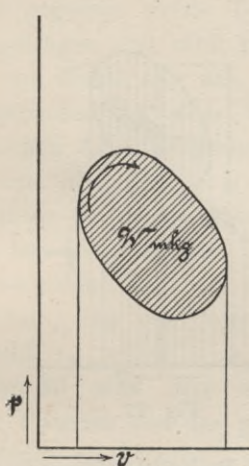


Fig. 19.

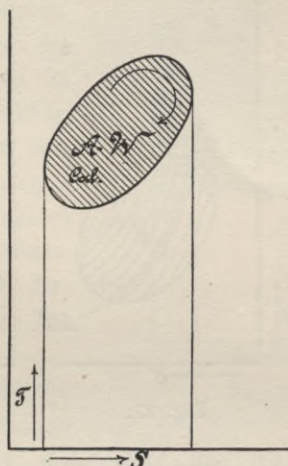


Fig. 20.

Wärme verwandelt und, zu der zugeführten Wärme addiert, bewirkt, dass bei höherer Temperatur eine grössere Wärmemenge abgegeben wird als bei niedriger Temperatur aufgenommen wurde. Während der direkte Prozess in den *Wärmeleistungsmaschinen* verwirklicht wird, bezieht sich der umgekehrte auf die *Kältemaschinen* (bei welchen der Hauptnachdruck auf der Wärmezufuhr bei *niedrigerer* Temperatur liegt). Kennzeichnend für die Ökonomie des Prozesses ist im einen wie im andern Falle der *Wirkungsgrad*, d. h. das Verhältnis des Erzeugnisses der Maschine (bei den Wärmeleistungsmaschinen: mechanische Arbeit; bei der Kältemaschine: erzeugte Kälte) zu dem dafür zu leistenden Aufwand (bei der Wärmeleistungsmaschine: zugeführte Wärme; bei der Kältemaschine: aufgewendete mechanische Arbeit); der Prozess ist jederzeit so zu leiten, dass der Wirkungsgrad unter den gegebenen Bedingungen ein Maximum wird.

9. Die Wärmekraftmaschinen und ihr Wirkungsgrad. Eine allgemeine Formulierung der Bedingungen des maximalen Wirkungsgrades gewinnt man durch Zerlegung des Diagrammes in Elementarprozesse besonderer Art, wie sie von Carnot betrachtet worden sind¹⁸⁾; man legt eine Schar von unendlich benachbarten adiabatischen Kurven durch das Diagramm (vgl. Fig. 21 und 22) und denkt sich mit verschwindend kleinem Fehler die Stücke der Diagrammkurve zwischen je zwei aufeinander folgenden Adiabaten durch unendlich kleine Stücke

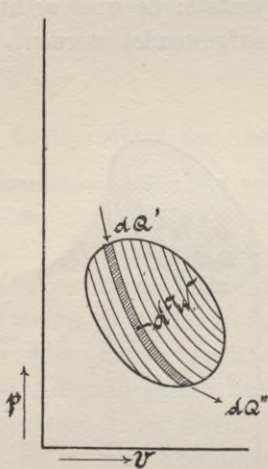


Fig. 21.

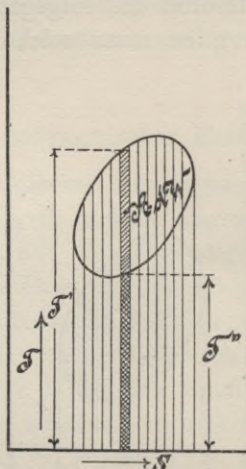


Fig. 22.

von Isothermen ersetzt, auf welchen z. B. bei der Temperatur T' das Wärmeelement dQ' zugeführt, bei T'' das Element dQ'' abgeleitet wird. Für einen solchen elementaren Carnot'schen Prozess gilt die Beziehung für den Wirkungsgrad (vgl. Art. 3, Nr. 7):

$$\eta = \frac{T' - T''}{T'}, \quad AdW = \frac{dQ'}{T'} (T' - T'');$$

hieraus leitet man als Grundregel für Wärmekraftmaschinenprozesse ab: Jedes zugeführte Wärmeelement muss bei der höchstmöglichen Temperatur zugeführt, jedes abzuleitende bei möglichst tiefer Temperatur abgeleitet werden.

Danach ergibt sich die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes für die Technik, indem er darüber aufklärt, wie ein Kreisprozess mit Rücksicht auf ökonomische Verwertung der Wärme eingerichtet werden

18) Sadi Carnot, Reflexions sur la puissance motrice du feu 1824. Wiederabdruck 1878 Paris, Gauthier-Villars. Auch in Ostwald's Klassikern, Nr. 37, Leipzig 1892.

muss und welchen Grenzwert die überhaupt mögliche Ausnützung einer gegebenen Wärmemenge besitzt. Von besonderer Wichtigkeit ist die mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes für einen *Carnot'schen* Elementarprozess gewonnene Einsicht, dass das Wärmeäquivalent der nach aussen abgegebenen Arbeit dW ein Produkt aus zwei Faktoren ist: Entropie $\left(\frac{dQ}{T}\right)$ mal Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)$. Man kann dies so aussprechen: Die aus Wärme zu gewinnende mechanische Energie hat zwei Faktoren, einen *Extensitäts-* und einen *Intensitäts-*faktor; denkt man sich im Wärmediagramm die in der Natur ein für allemal fest gegebene tiefste Temperatur T_2 eingetragen und zählt man die Ordinaten von dieser Axe aus, so ist der geometrische Ort aller Punkte, welche gleichen Arbeitsleistungen entsprechen, eine gleichseitige Hyperbel; einer Abnahme des Intensitätsfaktors entspricht bei festgehaltener Arbeitsleistung eine solche Zunahme des Extensitätsfaktors, dass das Produkt das gleiche bleibt.

In Fig. 23 sind drei endliche *Carnot'sche* Prozesse von der gleichen Arbeitsleistung eingetragen, die sich also im Wärmediagramm der Fig. 23 durch inhaltsgleiche Rechtecke darstellen; allein diese verschiedenen, endlichen *Carnot'schen* Prozesse sind nicht etwa *gleichwertig*, denn der Wirkungsgrad nimmt mit zunehmendem Extensitätsfaktor ab, weil

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{(T_1 - T_2) + T_2} = \frac{1}{1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2}}.$$

Ist also, wie angenommen, T_2 gegeben, so wird der Wirkungsgrad desjenigen *Carnot'schen* Prozesses am günstigsten, für den T_1 möglichst gross ist. In Fig. 23 ist dies derjenige Prozess, der durch das Rechteck von grösster Höhe dargestellt wird.

Aus Fig. 24 und 25 ist leicht ersichtlich, dass und warum irgend ein Kreisprozess (1—2—3—4—1), bei welchem während des Überganges von T_1 nach T_2 die Entropie sich verändert, einen kleineren Wirkungsgrad haben muss als ein Prozess, bei welchem sie konstant bleibt, d. h. als ein Prozess mit adiabatischem Übergang. Nimmt die Entropie auf dem Wege 1—2 zu (Fig. 24), so wird bei gleicher zu-

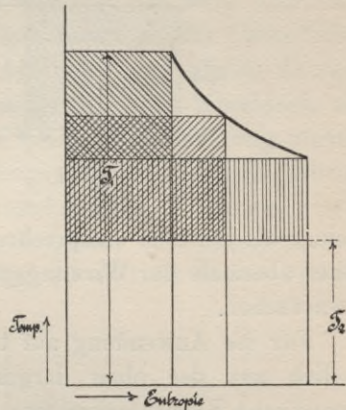


Fig. 23.

geführten Wärme ($a4bca = a412da$) die entzogene Wärme bei einem *Carnot'schen* Prozess ($a3b'ca$) kleiner, als bei dem Prozess mit zunehmender Entropie ($a32da$), daher der Wirkungsgrad des letzteren kleiner; bei abnehmender Entropie (Fig. 25) auf dem Wege 1—2 wird bei gleicher zugeführter Wärme ($a41ba$) die Arbeit (34123)

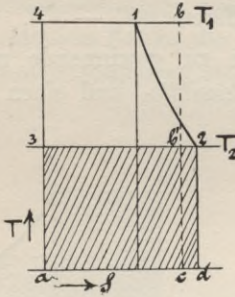


Fig. 24.

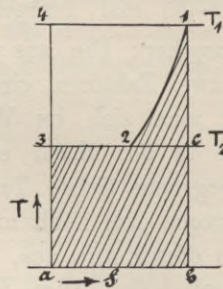


Fig. 25.

kleiner als bei dem entsprechenden *Carnot'schen* Prozess ($341c3$) und daher abermals der Wirkungsgrad jenes Prozesses kleiner wie der des *Carnot'schen*.

Für die Anwendung auf thermodynamische Maschinen folgt nun freilich aus der oben dargestellten Zerlegung eines Prozesses in *Carnot'sche* Elementarprozesse nicht, dass man *unter allen Umständen* dahin streben müsse, jedes zuzuführende Wärmeelement dQ' bei *einer und derselben* höchsten Temperatur zuzuführen und *sämtliche* Wärmeelemente dQ' bei *konstanter* tiefster Temperatur abzuleiten, also einen endlichen *Carnot'schen* Prozess als Idealprozess einer *jeden* thermodynamischen Maschine anzustreben. Aus den für die Ausführung solcher Maschinen massgebenden Bedingungen geht vielmehr ein etwas anderer Prozess als *allgemein gültiges* Ideal hervor.

Bedenkt man nämlich, dass Wärmemitteilung und -entziehung in Wirklichkeit nur durch Vermittlung von wärmeren, beziehungsweise kälteren Körpern möglich ist, so wird sofort klar, dass zum Prozess der Wärmekraftmaschinen ausser dem „arbeitenden“ Körper noch ein oder mehrere „Heizkörper“, welche Wärme liefern, sowie ein oder mehrere „Kühlkörper“, welche Wärme aufnehmen, gehören. Erstere müssen notwendigerweise während der Wärmeabgabe sich abkühlen, letztere während der Wärmaufnahme sich erwärmen, da beide nur eine endliche Wärmekapazität haben. Wenn die Wärmeübertragung aber vollkommen wäre, so müsste in jedem Moment Gleichheit der Temperatur zwischen wärmeaufnehmendem und wärmeabgebendem Körper bestehen — der Übergang von den hohen Temperaturen der

Wärmeaufnahmeperiode zu den tiefen der Wärmeentziehungsperiode müsste durch adiabatische Arbeit (Expansion und Kompression) erfolgen. Während derselben muss der arbeitende Körper sowohl vom Kühlkörper als vom Heizkörper vollständig getrennt bleiben, damit die Temperaturerniedrigung bis zur tiefsten Temperatur des Kühlkörpers beziehungsweise die Temperaturerhöhung auf die höchste Temperatur des Heizkörpers in der günstigsten Weise d. h. bei konstanter Entropie erfolgen kann, wie es auch der *Carnot'sche* Prozess verlangt.

Mit Recht hat *Lorenz*¹⁹⁾ hervorgehoben, dass der auf obiger Überlegung beruhende, von ihm eingeführte Prozess, aus zwei Adiabaten und zwei polytropischen Kurven bestehend, besser als der *Carnot'sche*, zwischen zwei Isothermen und zwei Adiabaten verlaufende Prozess geeignet sei, den Idealprozess der thermodynamischen Maschinen allgemein darzustellen, weil er nicht, wie jener, die Forderung unendlich grosser Mengen des Heiz- beziehungsweise Kühlkörpers erhebt, sondern sich an die in Wirklichkeit bestehenden Verhältnisse besser anschliesst, ohne den oben dargelegten Grundsatz zu verläugnen.

Im pV - und TS -System ist in Fig. 26 und 27 dieser Prozess

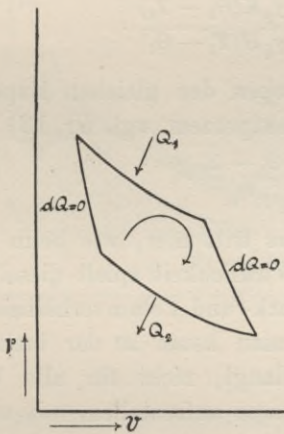


Fig. 26.

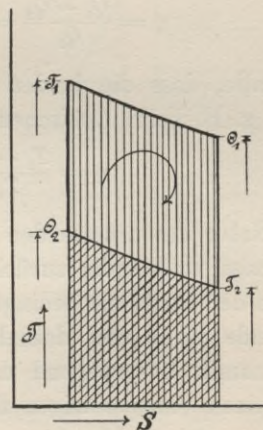


Fig. 27.

dargestellt; sei H die Gewichtsmenge des Heizkörpers, die zur Verfügung steht, γ_h seine spezifische Wärme, so ist ein von dem Heizkörper abgegebenes Wärmeelement $dQ_1 = \gamma_h H dT$; mit K und γ_k für den Kühlkörper wird ein von dem Kühlkörper aufgenommenes Wärmeelement $dQ_2 = \gamma_k K dT$; bedeuten dS_1 und dS_2 die zugehörigen

19) *H. Lorenz*, Die Grenzwerte der thermodynamischen Energieumwandlung. Diss. München, Oldenbourg 1895.

Entropieänderungen bei der Wärmezufuhr bezw. Wärmeabgabe, so gilt für diese:

$$dS_1 = \gamma_h H d \log T; \quad dS_2 = \gamma_k K d \log T$$

Nach Nr. 4 entsprechen diese Werte in der That dem Gesetz je einer polytropischen Kurve bezw. ihrem Abbild im Wärmediagramm. Mit den Bezeichnungen der Fig. 26 und 27 ergibt sich sodann für die Gesamtwärme Q_1 oder Q_2 , die der Heizkörper abgibt oder der Kühlkörper aufnimmt:

$$Q_1 = \gamma_h H (T_1 - \Theta_1); \quad Q_2 = \gamma_k K (\Theta_2 - T_2);$$

wobei nach dem zweiten Hauptsatz sein muss

$$\int_{\Theta_1}^{T_1} \frac{\gamma_h H dT}{T} = \int_{T_2}^{\Theta_2} \frac{\gamma_k K dT}{T}$$

d. h.

$$\left(\frac{T_1}{\Theta_1}\right)^{\gamma_h H} = \left(\frac{\Theta_2}{T_2}\right)^{\gamma_k K},$$

Der Wirkungsgrad dieses Prozesses berechnet sich nun zu

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\gamma_k K (\Theta_2 - T_2)}{\gamma_h H (T_1 - \Theta_1)}.$$

In dem Falle, dass die beiden Polytropen den gleichen Exponenten haben (so z. B. beim *Otto'schen* Viertaktprozess, vgl. Nr. 13) wird

$$\eta = \frac{T_1 - \Theta_2}{T_1} = \frac{\Theta_1 - T_2}{\Theta_1}.$$

Die Natur des arbeitenden Körpers tritt hier, wie beim Carnot'schen Prozess vollständig zurück; in Wirklichkeit spielt dieselbe freilich wegen der durch sie bedingten Druck- und Volumverhältnisse eine entscheidende Rolle und deshalb ist man heute in der technischen Thermodynamik überwiegend dazu gelangt, nicht für alle Wärmekraftmaschinen einen einzigen Idealprozess aufzustellen, mit welchem man die ausgeführte Maschine vergleicht, sondern man leitet für jede Kategorie solcher Maschinen (Dampfmaschinen, Gasmaschinen etc.) aus den besonderen Eigenschaften des arbeitenden Körpers einen abstrakten „verlustlosen Prozess“ ab und misst an diesem das Ergebnis des wirklich ausgeführten Prozesses.

Unter den verschiedenen Arten von Wärmekraftmaschinen sind die technisch wichtigsten die Dampfmaschinen und die Verbrennungsmotoren (Gasmotoren u. s. w.). Diese beiden Gattungen sollen hier allein Behandlung finden. Über Heissluftmaschinen, die heute technisch bedeutungslos sind, existieren aus älterer Zeit eine Reihe schöner

Arbeiten, hinsichtlich derer aber hier ein Hinweis auf die Lehrbücher genügen mag: Man findet sie behandelt in *Zeuner*, *Thermod.* 1, § 49—65, *Weyrauch* § 51—57. Die Theorie der Arbeitsübertragung mit Druckluft, in die auch die Thermodynamik hineinspielt, ist bei *Weyrauch* § 58 dargestellt.

10. Die Dampfmaschine im besonderen. Für die *Dampfmaschine* ist, so lange sie mit gesättigten Dämpfen arbeitet, durch die Natur der Sache isothermische Wärmezufuhr (während der Dampfbildung) und Wärmeableitung (während der Kondensation) gegeben — es ist hier überhaupt gar nicht möglich, polytropische Kurven anzuwenden, sodass der verlustlose ideale Prozess in diesem Falle allerdings der *Carnot'sche* wird (Fig. 28 und 29). Die obere Temperatur T_1 ist dabei die dem Kesseldruck entsprechende Siedetemperatur, die untere Temperatur T_2 ist bei Auspuffmaschinen die atmosphärische

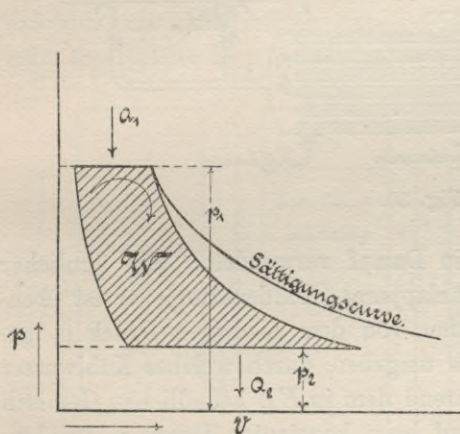


Fig. 28.

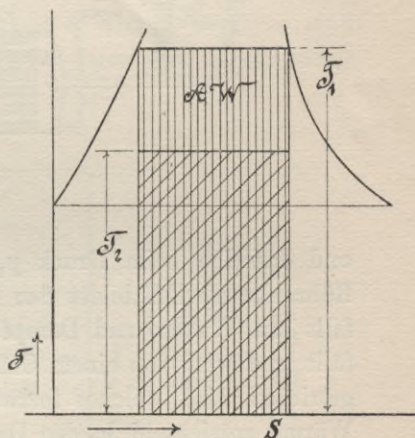


Fig. 29.

Siedetemperatur, bei Maschinen mit Kondensator²⁰⁾ die im Kondensator herrschende Temperatur. In diesem Referat ist weiterhin immer dieser letztere Fall angenommen; er ist der thermodynamisch vollkommene, und nur dann dem ersten wirtschaftlich unterlegen, wenn die Wärme Q_2 des Auspuffdampfes zu irgend welchen Heizzwecken Verwendung findet. In letzterem Falle wird die Auspuffmaschine die wirtschaftlichste Wärmekraftmaschine.

20) Über die Theorie des Kondensators vgl. z. B. *Zeuner*, *Thermod.* 2, § 18 und 19. Reiches Zahlenmaterial findet man in dem Buche von *E. Hausbrand* (vgl. Litteraturübersicht).

Zur Verwirklichung dieses Idealprozesses müsste, in Anlehnung an die ausgeführte Konstruktion, aber unter Abstraktion von allen auftretenden Unvollkommenheiten, die in Fig. 30 dargestellte Anordnung getroffen werden. AA ist ein Röhrenkessel, mit Wasser und Dampf vom Druck p_1 gefüllt und von einem Gefäss B umgeben, in welchem sich eine Heizflüssigkeit (die Heizgase der Feuerung) befindet, welche fortwährend Wärme an das Wasser in A abgibt

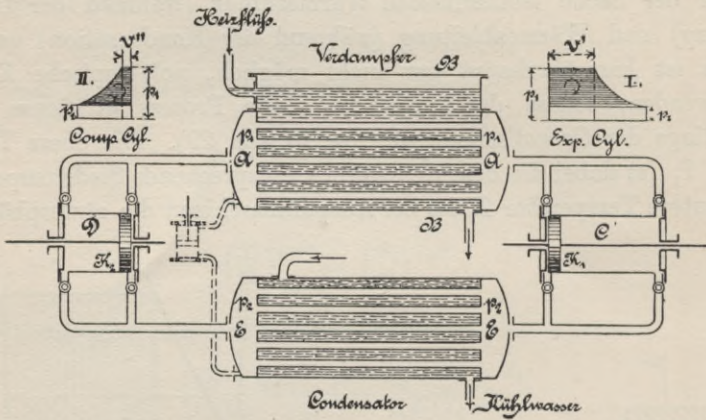


Fig. 30.

und dasselbe beim Druck p_1 in Dampf verwandelt. Ein ähnlicher Röhrenkessel EE bildet den Kühlapparat (Kondensator); er ist ebenfalls mit Wasser und Dampf aber von dem niedrigen Druck p_2 gefüllt und wird von einem Gefäss umgeben, durch welches Kühlwasser getrieben wird, welches fortwährend dem in EE befindlichen Gemisch Wärme entzieht, d. h. den Dampf beim konstanten Druck p_2 kondensiert. Beide Apparate sind durch die Cylinder C und D mit den Arbeitskolben K_1 und K_2 verbunden, wobei C Expansionscylinder, D Kompressionscylinder ist. Durch die Rohrleitungen und Ein- sowie Auslassorgane wird nun ermöglicht, dass bei jedem Spiel oder Prozess G kg im Kessel A gebildeter Dampf in den Cylinder C eintreten, dort bei Hin- und Rückgang des Kolbens das Diagramm I liefernd, während gleichzeitig aus E ebenfalls G kg Mischung nach D übertreten, dort komprimiert und verflüssigt werden unter Aufwand der durch das Diagramm II dargestellten, von aussen in die Maschine einzuführenden Arbeit und schliesslich in flüssigem Zustand mit dem Druck p_1 nach A zurückgelangen, um abermals verdampft zu werden und das Spiel von neuem zu beginnen. Man hat es also mit einer sogenannten geschlossenen Maschine zu thun, bei der ein und dasselbe

Quantum des arbeitenden Körpers immer wieder den Prozess vollführt. Man kann Fig. 28 so auffassen, dass in ihr die Diagramme I und II aufeinander gezeichnet sind, wobei dem Diagramme I das bis an die Ordinatenaxe heran horizontal verlängerte schraffierte Gebiet der Fig. 28, dem Diagramme II die Fläche zwischen Ordinatenaxe und schraffiertem Gebiet entspricht. Die Differenz von I und II ergibt in der schraffierten Fläche der Fig. 28 die sogenannte „indizierte Leistung“.

Der Wirkungsgrad einer solchen vollkommenen Dampfmaschine ist lediglich eine Funktion der Temperaturgrenzen

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

und wird im idealen Fall auch dadurch nicht geändert, dass man den ganzen Prozess teilt, d. h. dass man z. B. zwischen T_1 und T' eine erste Maschine mit einer bestimmten Arbeitsflüssigkeit A_1 zwischen T' und T'' eine zweite mit B und zwischen T'' und T_2 eine dritte Maschine mit einer dritten Arbeitsflüssigkeit C wirken lässt; es sind dann drei solche Kombinationen, wie Fig. 30 deren eine zeigt, nötig;

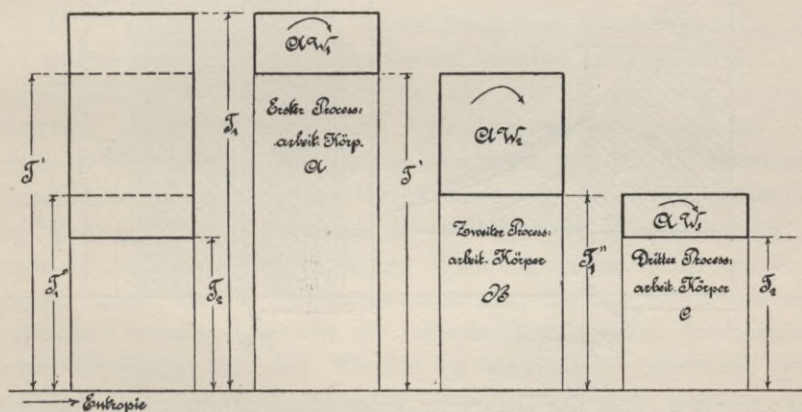


Fig. 31.

die im ersten Prozess entzogene Wärme dient im zweiten als zugeführte (an Stelle der durch die Heizgase abgegebenen) und ähnliches gilt für den Zusammenhang des zweiten und dritten Prozesses. Solche Kombinationen sind als „mehrstoffige Dampfmaschinen“²¹⁾, auch „Abwärmekraftmaschinen“²²⁾ ausgeführt; das Carnot'sche Diagramm einer dreistoffigen Maschine zeigt Fig. 31.

21) K. Schreber, Die Theorie der Mehrstoffdampfmaschinen, Leipzig 1903.

22) E. Josse, Neuere Erfahrungen mit Abwärmekraftmaschinen, München und Berlin, Oldenburg 1901.

Während Wirkungsgrad und Arbeitsverhältnis in der idealisierten Betrachtung durch die Unterteilung des ganzen Prozesses nicht geändert werden und daher eine solche Unterteilung scheinbar zwecklos ist, kann dieselbe unter den thatsächlichen Verhältnissen der Praxis dennoch Vorteile gewähren.

Die wirklich ausgeführte Dampfmaschine unterscheidet sich von der Anordnung in Fig. 30 dadurch, dass der Kompressionscyylinder nicht ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit dem Kondensator entnimmt, sondern nur Flüssigkeit und diese in den Kessel *A* hinüberdrückt, ohne ihre Temperatur zu ändern; hierzu muss im Kessel noch die Flüssigkeitswärme zugeführt werden. Der Cylinder *D* reduziert sich also in der Praxis auf eine Speisepumpe (punktiert gezeichnet in Fig. 30) und sein Diagramm auf das Rechteck $(p_1 - p_2)v''$. Dies

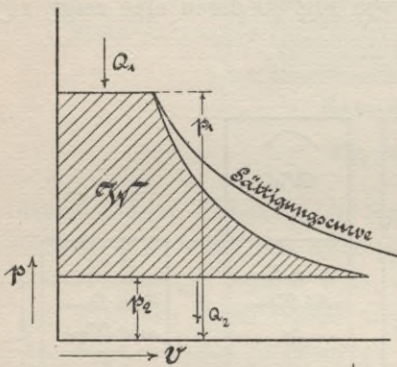


Fig. 32.

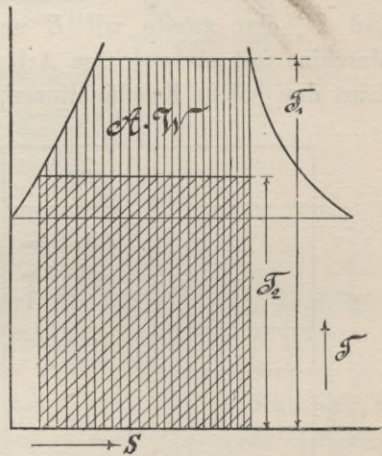


Fig. 33.

hat zur Folge, dass das Diagramm einer Idealdampfmaschine nunmehr die Gestalt annimmt, wie sie in Fig. 32 und 33 dargestellt ist; man bezeichnet diesen Prozess als den *Rankine-Clausius'schen* Prozess²³⁾ und betrachtet die vorliegende Abweichung vom reinen *Carnot'schen* Prozess nicht als eine Unvollkommenheit der ausgeführten Dampfmaschine.

Die in neuester Zeit in den Vordergrund des Interesses getretenen *Dampfturbinen* stellen nicht etwa eine prinzipielle Verbesserung der Wärmeausnützung dar — es lässt sich leicht zeigen, dass das Diagramm des *Clausius-Rankine'schen* Prozesses auch für diese Maschinen

23) Rankine, The Steam Engine, IX. Edition, p. 376; Clausius, Mech. Wärmetheorie 2, Abschnitt XI, § 4.

das Ideal darstellt und die Erfahrung hat gezeigt, dass auch die Annäherung der ausgeführten Dampfturbine an den vollkommenen Prozess im Grossen und Ganzen dieselbe ist wie bei der Kolbendampfmaschine. Vgl. hierzu Nr. 23 dieses Artikels.

Die Wirkungsgrade der vollkommenen Dampfmaschine nach Fig. 32 und 33 sind sehr niedrig, weil die Spannungskurve des Wasserdampfes (der einzigen Flüssigkeit, die bis heute für die obere Temperaturgrenze in Betracht kommt) verhältnismässig niedere Werte von T_1 bedingt; man erhält z. B. für

$$p_2 = 0,1 \text{ kg/qcm}, \quad T_2 = 318,6^\circ \text{ abs.}$$

bei

p_1	=	6	7	8	10	12 kg/qcm
η	=	0,239	0,247	0,253	0,266	0,276

und die wirklich ausgeführte Dampfmaschine erreicht im allergünstigsten Fall mit allen modernen Errungenschaften höchstens 73 Prozent dieser Werte, also bei $p_1 = 12 \text{ Atm.}$ rund 0,20!

11. Verbundmaschine. Anwendung von überhitztem Dampf.

Die zuletzt genannten Errungenschaften beziehen sich bei der Kolbendampfmaschine auf die Anwendung von Mitteln, um den *Wärmeaustausch zwischen Dampf und Cylinderwandungen* möglichst unschädlich zu machen. Die weitaus wichtigste und für die Ökonomie nachteiligste Abweichung der Wirklichkeit von den Voraussetzungen des *Rankine-Clausius*-Prozesses ist nämlich die Unmöglichkeit, in einem metallischen Cylinder, dessen Wandungen eine niedrigere Temperatur haben, als die Sättigungstemperatur, die dem Druck des eintretenden Dampfes entspricht, die teilweise Kondensation des letzteren durch Berührung mit den Wänden zu verhindern. Hierdurch geht natürlich diejenige Wärmemenge für den Arbeitsprozess zum grössten Teil verloren, die man ursprünglich zur Erzeugung des an den Wandungen wieder verflüssigten Dampfes aufgewendet hat.

Das Verdienst diese Verlustquelle zuerst erkannt zu haben, gebührt *A. Hirn* (vgl. Nr. 1, p. 241). Eine analytische Untersuchung der Wärmewirkung der Cylinderwandungen ist von *E. G. Kirsch* gegeben worden (vgl. Litteraturübersicht).

Die erfolgreichsten Einrichtungen der Neuzeit zur Verminderung der durch die geschilderten Umstände bewirkten Abweichung vom Idealprozess der Dampfmaschine sind: die Verteilung der gesamten Expansion auf mehrere Cylinder (*Compound- oder Verbundmaschine, Mehrfach-Expansionsmaschine*) und die *Überhitzung des Dampfes*.

Der Grundgedanke der *ersteren* besteht darin, die Abkühlung der Wandungen, die bei der Eincylindermaschine durch die Berührung der Wände mit dem unter dem niedrigen Kondensatordruck p_2 austretenden

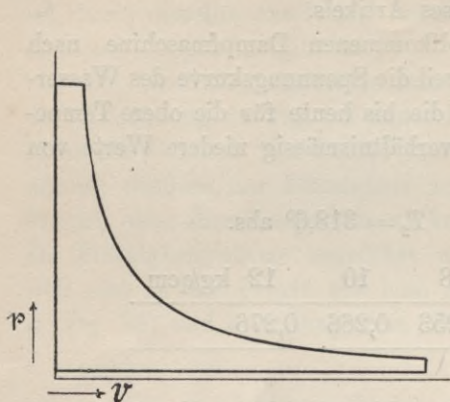


Fig. 34.

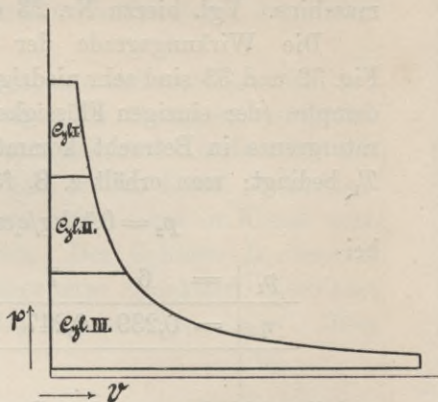


Fig. 35.

Dampf hervorgerufen wird, dadurch zu verringern, dass man das ganze Temperatur- bzw. Druckgefälle in mehrere Teile teilt, von denen jeder in einem besonderen Cylinder ausgenützt wird, wie dies schematisch durch die Fig. 34 und 35 dargestellt ist. Natürlich sind durch das not-

Indikatordiagramm
einer dreifachen Verbund-
Maschine.

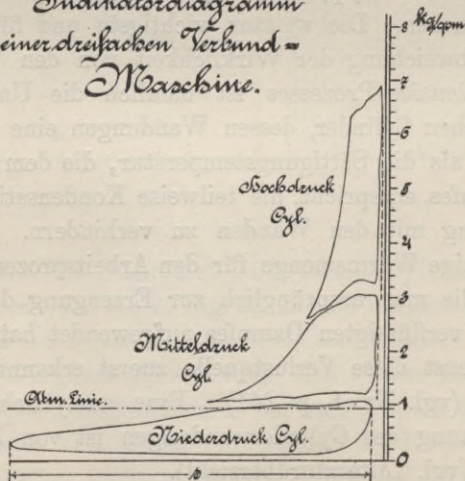


Fig. 36.

wendige Hinüberschieben des Dampfes in den jeweils folgenden Cylinder Verluste an Spannung unvermeidlich, die in Fig. 36 durch die Zwischenräume zwischen den Einzeldiagrammen dieser Figur und den

unvollkommenen gegenseitigen Anschluss derselben dargestellt werden, aber die Erfahrung hat längst gezeigt, dass die Vorteile überwiegen. Fig. 36 zeigt auch, dass man in Wirklichkeit nicht, wie es in der schematischen Fig. 35 geschehen, die gesamte Druckdifferenz, sondern etwa die gesamte Arbeitsleistung, d. h. die Diagrammfläche in drei gleiche Teile zerlegt und gleichförmig auf die drei Kolben verteilt.

Wenn man den Dampf von T_1 auf T' überhitzen will, so kann dies praktisch nur so geschehen, dass man ihm auf dem Wege vom Kessel zur Maschine pro 1 kg bei konstantem Druck p_1 die Wärme zuführt

$$\gamma_p(T' - T_1);$$

im Arbeitsprozess ändert sich dann bei der Idealmaschine nur die Wärmezufuhrperiode, die jetzt aus zwei Teilen, einem isothermischen (wie bei gesättigtem Dampf) und einem bei konstantem Druck aber steigender Temperatur erfolgenden, besteht; das Diagramm des vollkommenen Prozesses sieht dann so aus wie die Fig. 37 und 38 zeigen.

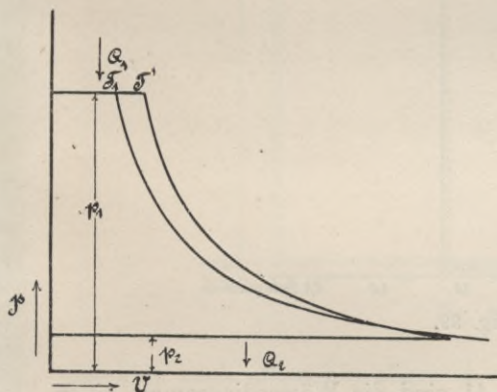


Fig. 37.

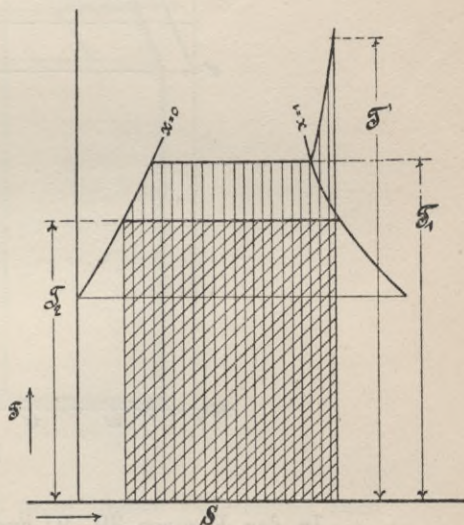


Fig. 38.

Der Gewinn ist für den *verlustlosen* Prozess äusserst gering; man erhält z. B. für

$$p_1 = 10 \text{ kg/qcm} \quad p_2 = 0,1 \text{ kg/qcm} \quad T' = 300 + 273 = 573$$

$$\eta \text{ ohne Überhitzung} \quad 0,266$$

$$\eta \text{ mit } \quad \quad \quad 0,277$$

in *Wirklichkeit* aber reduziert die Überhitzung des Dampfes den Wärmeaustausch mit den Wandungen (wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des überhitzten Dampfes) erheblich, sodass der tatsächliche Vorteil den theoretischen weit übertrifft.

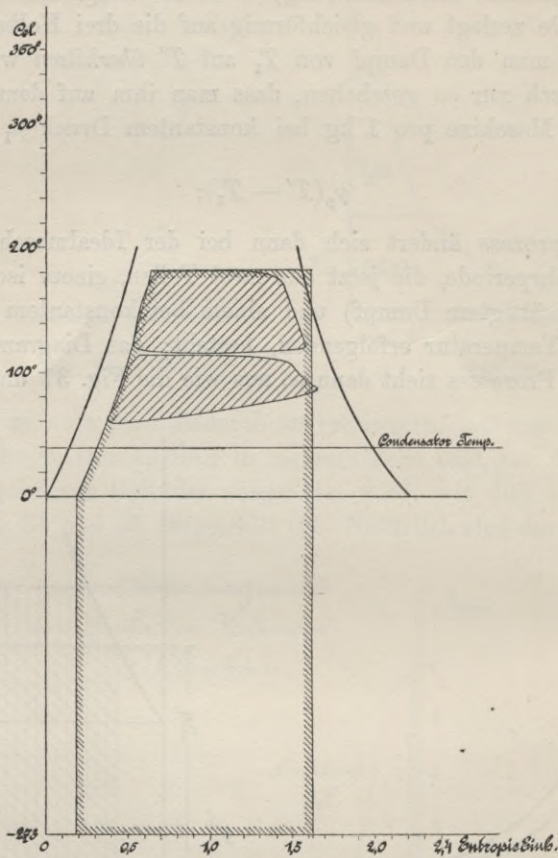


Fig. 39.

In den Figuren 39, 40 und 41 sind die Wärmediagramme einer zweicylindrigen Verbundmaschine unter drei verschiedenen Betriebsverhältnissen dargestellt.

Fig. 39 bezieht sich auf gesättigten Dampf, die beiden andern Figuren auf schwach und stark überhitzten Dampf. Der Flächeninhalt der ganz schraffierten Diagramme stellt die Wärmeäquivalente der in den beiden Cylindern geleisteten Arbeiten dar; die gesamte zugeführte Wärme ist durch den Flächeninhalt der umränderten Konturen dargestellt. Man erhält also den Wirkungsgrad des Arbeits-

prozesses jeweilig als Quotient der erstgenannten dividiert durch die letztgenannten Flächen. In den Figuren 39 bis 41 ist auch die Kondensatortemperatur eingezeichnet; da diese die Fläche des Wärmeäquivalentes der Arbeit bei dem Prozess einer vollkommenen Dampf-

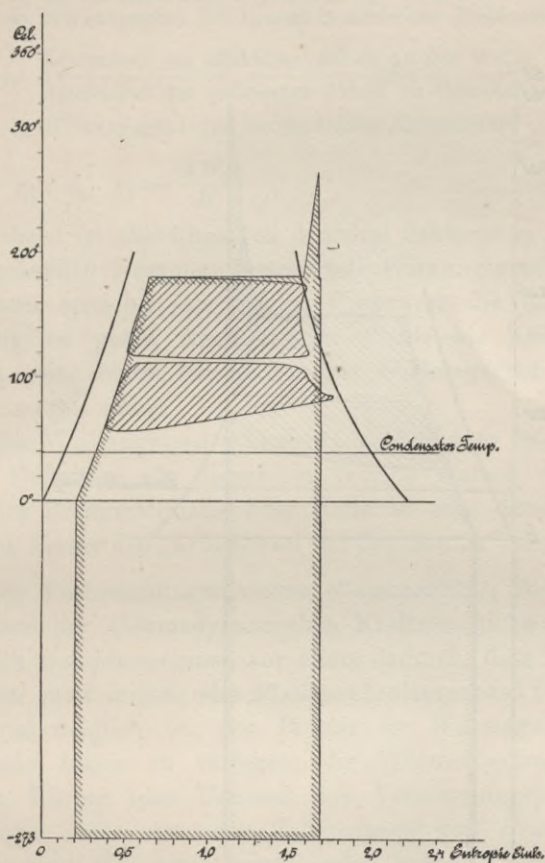


Fig. 40.

maschine nach unten hin abgrenzt, so giebt unsere Darstellung auch darüber Aufschluss, wie weit die ausgeführte Maschine sich dem Idealprozess nähert²⁴).

12. Der Gesamt- oder wirtschaftliche Wirkungsgrad der Dampfmaschine. Vom technischen Standpunkt aus genügen die bis-

²⁴) Wegen aller Einzelheiten, in welche hier nicht eingetreten werden kann, vgl. *M. Schröter* und *A. Koob*, Untersuchung einer von *Van den Kerchove* in Gent gebauten Tandemmaschine, *Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure* 47 (1903), p. 1281, 1405, 1488.

herigen Betrachtungen über den Prozess der Dampfmaschine allerdings noch nicht zur erschöpfenden Beurteilung derselben — die Erzeugung der Wärme aus dem Brennmaterial und der Übergang von der im Cylinder geleisteten zu der effektiv abgegebenen Arbeit fehlen

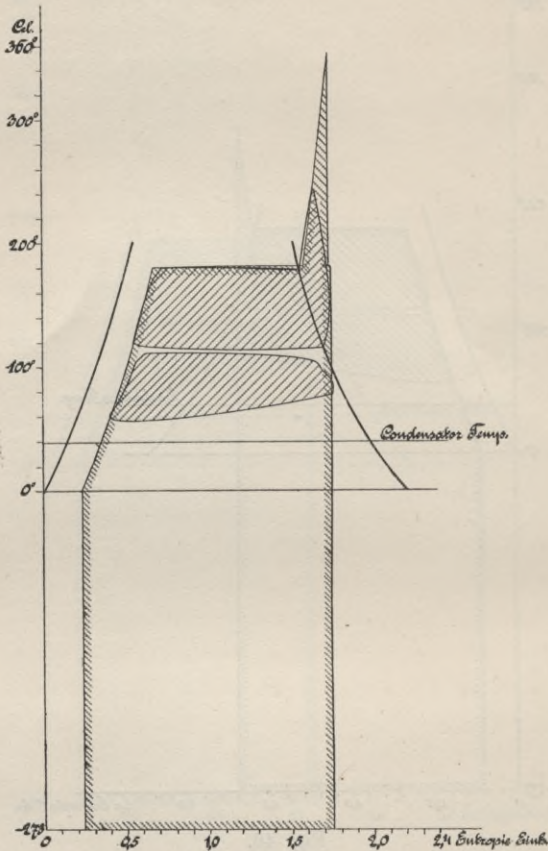


Fig. 41.

noch zur Charakterisierung der technischen Wirtschaftlichkeit der Umwandlung der chemischen Energie der Kohle in die Form der an der Dampfmaschinenwelle abgegebenen mechanischen Arbeit. Nur der Vollständigkeit halber sei angeführt, dass durch Aufstellung des wirtschaftlichen Wirkungsgrades η als Produkt von drei Einzelwirkungsgraden η_1, η_2, η_3 die Technik diesem Umstand Rechnung trägt, indem man setzt:

$$\eta_1 = \frac{Q_1}{H} = \frac{\text{dem arbeitenden Körper zugeführte Wärme}}{\text{absoluter Heizwert des dafür verbrauchten Brennmaterials}} = \text{Wirkungsgrad der Erzeugung und Übertragung der Wärme,}$$

$$\eta_2 = \frac{AW_i}{Q_1} = \frac{\text{Äquivalent der indizierten Arbeit}}{\text{dem arbeitenden Körper zugeführte Wärme}} = \text{Wirkungsgrad des thermodynamischen Prozesses im Cylinder,}$$

$$\eta_3 = \frac{AW_e}{AW_i} = \frac{\text{Äquivalent der effektiven Arbeit an der Welle}}{\text{Äquivalent der indizierten Arbeit im Cylinder}} = \text{Wirkungsgrad der mechanischen Einrichtung.}$$

$$\text{Somit } \eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 = \frac{AW_e}{H}.$$

Massgebend ist allerdings von den drei Faktoren η_1 , η_2 , η_3 der in den vorangehenden Nummern betrachtete Wirkungsgrad η_2 ; denn die beiden andern erreichen als idealen Grenzwert die Einheit und in Wirklichkeit bei guten Ausführungen Werte bis 0,80 bzw. 0,93, während η_2 seine obere Grenze in dem Wirkungsgrad des *Rankine-Clausius*-Prozesses findet.

Was den Wirkungsgrad η_1 betrifft, so bleibt es fraglich, ob man bei seiner Definition als disponible Wärme einfach den absoluten Heizwert des Brennmaterials oder vielleicht eine daraus abgeleitete Grösse (nach *Zeuner* den „Arbeitswert der Brennstoffe“) anzusehen hat²⁵⁾.

13. Die Verbrennungsmotoren (Gasmaschine, Dieselmotor) als zweite Klasse der thermodynamischen Kraftmaschinen unterscheiden sich von den Dampfmaschinen vor allem dadurch, dass es durch Verwendung von gasförmigem oder flüssigem (entsprechend fein verteiltem) Brennmaterial möglich ist, den Prozess der Wärmeerzeugung in den Arbeitscylinder hinein zu verlegen, die Wärmeübertragung an den arbeitenden Körper (das Gemisch aus Verbrennungsprodukten und überschüssiger Luft) also ohne Zuhilfenahme von Heizflächen direkt auszuführen und die dabei entstehenden hohen Temperaturen (bis 1800° C. und darüber) für den Dauerbetrieb dadurch unschädlich zu machen, dass die Cylinderwandungen von aussen durch Kühlwasser auf beliebig niedriger Temperatur erhalten werden. Der weit aus verbreitetste Arbeitsvorgang zur Realisierung eines solchen Prozesses besteht in dem sogenannten *Viertaktverfahren*, nach welchem bei seiner ursprünglichen Ausführung ein auf der Vorderseite offener, stets mit der Atmosphäre in Verbindung stehender Cylinder benutzt wird, dessen Kolben auf der Hinterseite die folgenden vier Phasen des Prozesses vollzieht:

25) S. *Zeuner*, Techn. Thermodynamik 1, § 77.

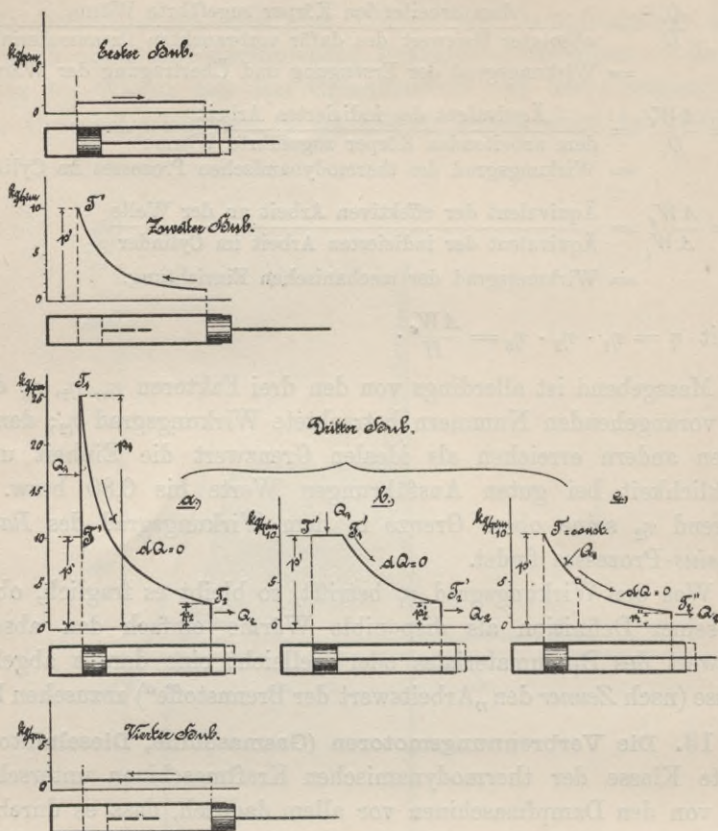


Fig. 42.

Beim ersten Hub wird das Verbrennungsgemisch in den Cylinder bei atmosphärischem Druck und atmosphärischer Temperatur, p_0 und T_0 , eingeführt, beim zweiten Hub wird dasselbe verdichtet, im Idealfall adiabatisch auf p_1 und T_1 . Die Wärmezufuhr kann nunmehr auf drei verschiedene Arten geschehen: entweder im Totpunkt, bei konstantem Volumen mit Druck- und Temperatursteigerung auf p_1 und T_1 (Diagramm a) und nachfolgender adiabatischer Expansion auf p_2 und T_2 ; oder bei konstantem Druck p_1 mit Temperaturerhöhung auf T_1' (Diagramm b) und nachfolgender Expansion auf T_2' und p_2' , oder endlich (Diagramm c) bei konstanter Temperatur T_1 mit sinkendem Druck und nachheriger adiabatischer Expansion auf T_2'' und p_2'' . Prozess a) ist der Idealprozess der sogenannten Otto'schen Gasmaschine, b) derjenige des Dieselmotors, c) wird praktisch nicht benutzt. Der vierte Hub dient dem Ausstossen der Verbrennungsgase in die Atmosphäre.

Die Arbeit des ersten und vierten Hubes lässt sich auch durch besonders angebrachte Lade- und Ausspülpumpen ersetzen; dadurch wird es ermöglicht, den Arbeitscylinder, der nunmehr den zweiten und dritten Hub zu verrichten hat, im *Zweitakt* arbeiten zu lassen (System *v. Oechelhäuser*, *Körting* u. a.). Da der Lade- und Ausspülhub thermodynamisch keine Rolle spielt, ist weiterhin eine gemeinsame Betrachtung von Zweitakt- und Viertakt-Verfahren zulässig.

Wie ersichtlich, besteht gegenüber dem Arbeitsprozess der Dampfmaschine noch der weitere, fundamentale Unterschied, dass der arbeitende Körper nicht wirklich einen Kreisprozess mit Rückkehr in den Anfangszustand ausführt, sondern dass derselbe durch den chemischen Prozess der Verbrennung seine Natur insofern ändert, als damit eine Änderung des spezifischen Volumens verbunden ist. Ausserdem muss bei jedem Spiel eine neue Menge eines Körpers eingeführt werden, der von dem den Prozess verlassenden verschieden ist.

Es genügt jedoch für die Zwecke der Technik zunächst noch²⁶⁾ diese an und für sich nicht bedeutenden Unterschiede zu vernachlässigen und den Idealprozess so aufzustellen, als ob es sich nur um *Erwärmung der Luft in einem geschlossenen umkehrbaren Kreisprozess handeln würde* — die beschriebenen drei Prozesse bilden sich dann im *T-S*-System ab wie Fig. 43 zeigt. Dieselbe ist so gezeichnet, dass für die Fälle a) und b) die gleiche zugeführte Wärmemenge ins Spiel kommt; man sieht auf den ersten Blick, dass der Prozess a) den besten, c) den niedrigsten Wirkungsgrad liefert und dass der *Carnot'sche* Prozess hier überhaupt nicht in Frage kommen kann, weil derselbe bei der ihm entsprechenden Forderung, die höchste Temperatur durch adiabatische Kompression zu erreichen, auf enorme Pressungen führt, welche niemals realisierbar sind.

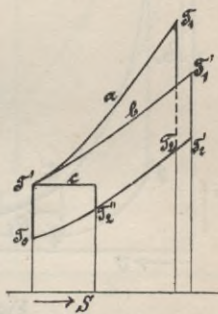


Fig. 43.

Bei den mit Gemischen aus Luft und Gas arbeitenden Motoren, welche das zur Verbrennung fertig bereitete Gemenge ansaugen und komprimieren, bildet für den Kompressionsdruck diejenige Pressung, bei welcher Gefahr der Selbstentzündung des Gemenges vor Erreichung

26) Eingehende Würdigung finden die tatsächlichen Verhältnisse in der Arbeit von *A. Stodola*, Die Kreisprozesse der Gasmaschinen, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 1899 und bei *A. Fliegner*, Thermodynamische Maschinen ohne Kreisprozess, Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Gesellschaft, Zürich 1901.

des Totpunktes vorliegt, eine unüberschreitbare Grenze — für diese ist also der Prozess a) als Idealprozess anzusehen, wenn man die Verhältnisse so wählt, dass p_1 keine unzulässige Höhe erreicht.

Derselbe ist in Fig. 44 und 45 noch einmal besonders dargestellt und zwar sowohl für den Fall der vollständigen Expansion auf atmosphärischen Druck (ausgezogen), als auch für die Arbeitsweise im Viertakt (punktirt).

Kann man aber, wie dies beim *Diesel-Motor*, der mit flüssigem Brennstoff arbeitet, der Fall ist, Luft und Brennstoff während der Kompression *getrennt* halten, dann liefert der Prozess b) das Maximum des Wirkungsgrades, indem man die adiabatische Kompression bis auf den höchsten zulässigen Druck treibt.

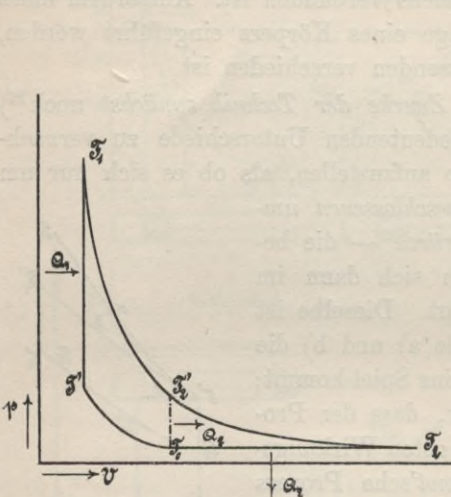


Fig. 44.

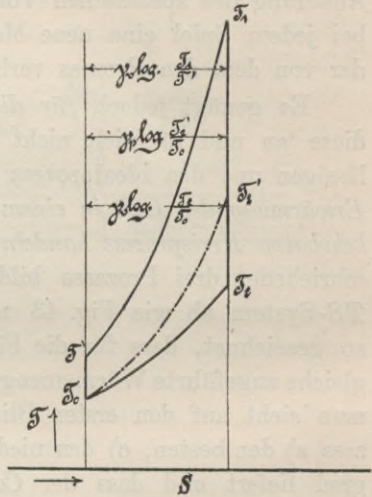


Fig. 45.

In Figur 46 und 47 ist derselbe sowohl im Spannungs- als im Wärmediagramm noch besonders dargestellt und zwar gilt auch hier das zu Fig. 44 und 45 Gesagte, sodass die ausgezogene Linie der vollständigen Expansion, die punktirt dem Viertakt entspricht.

Aus den Wärmediagrammen des Idealprozesses erkennt man augenfällig, welche entscheidende Bedeutung unter den für denselben gemachten Voraussetzungen (s. oben) für die Beurteilung der Verbrennungsmotoren dem Wert der spezifischen Wärme (γ_v und γ_p) zukommt. Ist dieselbe konstant, so sind die Kurven der Wärmezufuhr und Wärmeentziehung bei konstantem Volumen oder Druck solche mit konstanter Subtangente; nimmt dagegen die spezifische Wärme, wie vielfach angenommen wird, mit der Temperatur zu, so sind jene

Kurven (wegen Zunahme der Subtangente) unter immer kleiner werdenden Winkeln gegen die Abscissenaxe geneigt, d. h. bei der Wärmezufuhr bei konstantem Volumen oder konstantem Druck erreicht man bei gleicher Wärmemenge nicht so hohe Temperaturen und bei der Wärmeentziehung fallen letztere langsamer — auch die Endtemperaturen adiabatischer Zustandsänderungen werden beeinflusst: kurz, das ganze Bild des Idealprozesses verschiebt sich gegenüber der Annahme konstanter spezifischer Wärme. Die bezüglichen Verhältnisse sind aber noch nicht genügend geklärt²⁷⁾.

Obwohl kein *Carnot'scher* Prozess, so ist doch der Idealprozess des Verbrennungsmotors demjenigen der Dampfmaschine an Wirkungs-

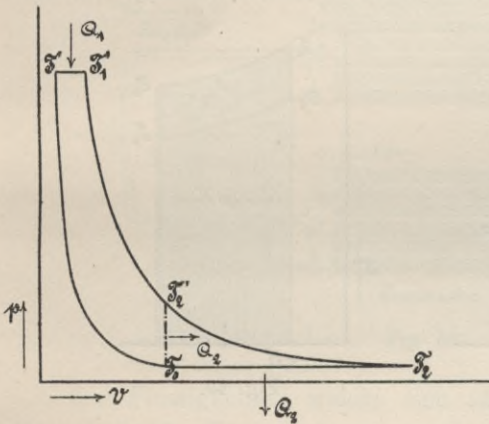


Fig. 46.

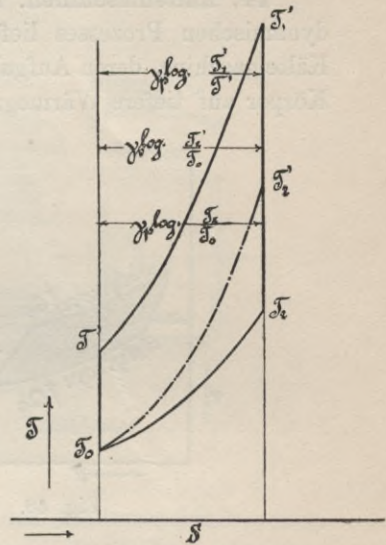


Fig. 47.

grad meist überlegen; letzterer beträgt bei Begrenzung des Diagrammes durch zwei Kurven konstanten Volumens oder zwei Kurven konstanten Druckes unter Annahme konstanter spezifischer Wärmen und einer bei der Verbrennung unveränderlichen Gaskonstanten B

$$\eta = \frac{T' - T_0}{T'}$$

ist also gleich dem eines Carnotprozesses zwischen Anfangs- und Endtemperatur der *Kompression*. Diese Überlegenheit zeigt sich auch bei

27) S. z. B. *E. Meyer*, Untersuchungen am Gasmotor, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure, 1902, p. 1303.

den ausgeführten Verbrennungsmotoren, weil deren Annäherung an ihren Idealprozess ungefähr die gleiche ist wie bei der Dampfmaschine.

Thatsächlich steht der *Diesel*-Motor heute in bezug auf Wirkungsgrad an der Spitze aller Wärmekraftmaschinen, im günstigsten Falle hat man $\eta = 0,40$, also das Doppelte der Dampfmaschinen erreicht. Die Praxis darf sich natürlich mit dieser thermodynamischen Vergleichung nicht begnügen, sondern muß eine ökonomische Vergleichung durchführen. Nach letzterer verdient der Dieselmotor nur in solchen Gegenden vor der Dampfmaschine den Vorzug, wo eine aus Petroleum gewonnene Wärmeinheit billiger ist als zwei aus Kohle gewonnene Wärmeinheiten.

14. Kältemaschinen. Die Umkehrung des arbeitliefernden thermodynamischen Prozesses liefert den arbeitkonsumierenden Prozess der Kältemaschine, deren Aufgabe darin besteht, die Temperatur gegebener Körper auf tiefere Wärmegrade zu bringen (oder auf solchen dauernd

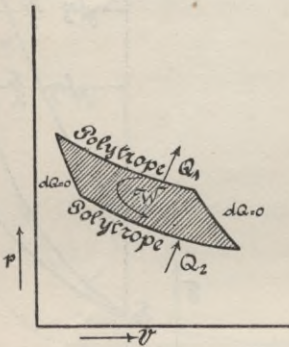


Fig. 48.

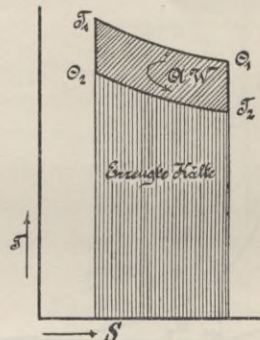


Fig. 49.

zu erhalten) als sie in der Umgebung sich vorfinden²⁸⁾. Die Umkehrung des *Lorenz*'schen Diagrammes ergibt auch hier den allgemeinsten Fall; während bei der Wärmekraftmaschine aber die polytropischen Kurven möglichst weit auseinander liegen sollen, siehe Fig. 26 und 27, handelt es sich hier darum, dieselben einander *möglichst nahe* zu bringen, einer *möglichst kleinen* zu leistenden Arbeit entsprechend, siehe Fig. 48 und 49; dieselbe Zerlegung eines beliebigen Kreisprozesses in Elementarprozesse wie sie in Fig. 21, 22 ausgeführt wurde, ergibt für Kältemaschinen die Grundregel: *Das Maximum der Ökonomie tritt ein, wenn der arbeitende Körper zur Aufnahme von Wärme (Kälte-*

28) *S. Luegers* Lexikon der gesamten Technik, 5. Artikel: Kältemaschinen von *C. v. Linde*; ferner *H. Lorenz*, Neuere Kühlmaschinen, 3. Aufl., München, Oldenbourg.

erzeugung) an keiner Stelle des Prozesses auf tiefere Temperaturen, bezw. zur Wärmeabgabe (an das Kühlwasser) niemals auf höhere Temperaturen gebracht wird, als sie durch die der Kältemaschine gestellte Aufgabe bedingt sind.

Auch bei dem umgekehrten Prozess kann, wie bei dem direkten entweder ein verdampfender Körper oder atmosphärische Luft als arbeitender Körper Verwendung finden — ersteres entspricht den *Kaltdampfmaschinen*, letzteres den *Kaltluftmaschinen*. Bei ersteren, den technisch weitaus wichtigsten, ist der Prozess der verlustlosen Maschine wieder, wie bei den Dampfmaschinen, soweit er im Sättigungsgebiet verläuft, ein *Carnot'scher*; häufig greift er etwas in's Überhitzungsgebiet über.

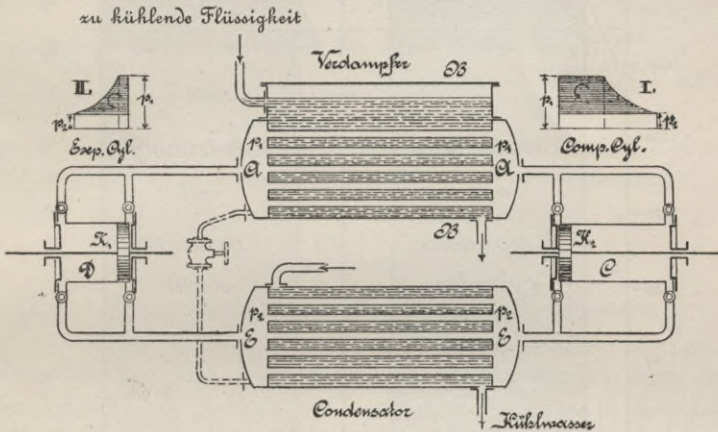


Fig. 50.

Die Flüssigkeiten, welche sich für den Kältemaschinenprozess als arbeitende Körper eignen, sind Ammoniak (NH_3), schweflige Säure (SO_2), Kohlensäure (CO_2) u. s. f.; ihre Natur und Eigenschaften bringen es mit sich, dass man hier den Prozess als einen wirklich geschlossenen, mit fortwährender Zirkulation einer und derselben Füllung der Maschine ausführen muss. Die ideale Anordnung (Fig. 50) entspricht vollkommen der Umkehrung von Fig. 30 und, wie dort die wirklich ausgeführte Dampfmaschine durch Weglassung des Kompressionscyinders charakterisiert war, so entsteht hier die wirklich ausgeführte Kältemaschine aus der idealen durch Weglassung des Expansionscyinders, an dessen Stelle das sog. Regulierventil tritt, ein Drosselventil, durch welches der Übergang der Flüssigkeit aus dem Condensator $E-E$ nach dem Verdampfer $A-A$ geregelt wird.

Fig. 51 stellt ein Idealdiagramm der Maschine mit Expansionscylinder, Fig. 52 das einer Maschine mit Drosselventil dar (für

Ammoniak als arbeitenden Körper). Der Drosselungsvorgang wird als ohne Wärmemitteilung vor sich gehend betrachtet und vollzieht sich dann als Zustand konstanter Erzeugungswärme: $i = u + Apv = \text{const.}$ (vgl. hierüber Nr. 22).

In Fig. 51 und 52 bedeuten die weitschraffierten Flächen die Kälteleistungen, d. h. die der zu kühlenden Substanz entzogenen Wärmemengen Q_2 , die engschraffierten Teile die Wärmeäquivalente der aufzuwendenden Arbeiten W ; die in Fig. 52 angewandte Darstellung

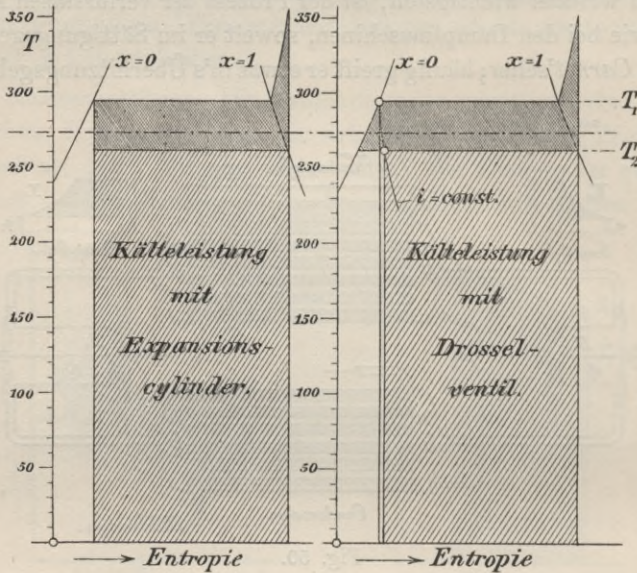


Fig. 51.

Fig. 52.

des nicht umkehrbaren Drosselungsvorgangs ist nach der in Nr. 16 auseinandergesetzten Art erfolgt; die in Wärme zurückverwandelte Arbeit ist dabei durch das Dreieck zwischen den Linien $x = 0$, $i = \text{const.}$ und $T = T_2$ dargestellt.

Der Wirkungsgrad der Kältemaschine (vgl. Nr. 8) ist durch die Flächen für Q_2 und W mit gegeben; er ist

$$\eta = \frac{Q_2}{AW}.$$

Man kann wohl sagen, dass die Kältemaschine von heute im Prinzip nicht mehr verbesserungsfähig ist — sie verdankt dies dem Umstand, dass ihre Konstruktion von Anfang an (durch C. v. Linde) auf die Grundsätze der Thermodynamik aufgebaut wurde.

(Abgeschlossen im Dezember 1904.)

b) Strömende Bewegung der Gase und Dämpfe. Von L. Prandtl.

Vorbemerkung. Die *Bezeichnung der Formelgrößen* ist gemäss der Zusammenstellung von p. 235 gewählt. Folgende Grössen kommen neu hinzu:

Zeichen	Benennung	Dimension
w	Geschwindigkeit	$\frac{m}{sec}$
a	Schallgeschwindigkeit	$\frac{m}{sec}$
g	Erdbeschleunigung	$= 9,81 \frac{m}{sec^2}$
$\rho = \frac{1}{gv}$	Dichtigkeit, Masse der Volumeinheit	$\frac{kg \ sec^3}{m^4}$
G	Sekundliche Gewichtsmenge, „Ausflussgewicht“	$\frac{kg}{sec}$
F	Strömungsquerschnitt	m^2
α	Kontraktionsziffer	unbenannt
μ	Ausflussziffer	„
z	Widerstandsarbeit pro 1 kg Flüssigkeit, „Widerstandshöhe“	m
ξ, ξ_1	Widerstandskoeffizienten	unbenannt, $\frac{1}{m}$.

Masseinheiten. Als Masssystem ist ebenso wie in dem ersten Teil des Artikels das „technische“ benutzt, d. h. jenes, in dem Länge, Zeit und Kraft die Fundamenteinheiten sind. Es bedeuten hiermit also die Grössen u, v die innere Energie und das Volumen der *Gewichtseinheit*. Die Formeln sind fast durchgängig in den Dimensionen homogen, wo nicht, sind als Einheiten das Meter, die Sekunde und das Kilogramm gewählt; die Wärmemengen sind in der Regel im Arbeitsmass gemessen, d. h. das Wärmeäquivalent A ist $= 1$ gesetzt (vgl. V 3, 2, *Bryan*); nur in den für den numerischen Gebrauch bestimmten Formeln ist das Wärmeäquivalent besonders bezeichnet.

Abkürzungen in den Zitaten:

Zeuner, Therm. = Technische Thermodynamik, 1. und 2. Aufl. (Leipzig 1887, 1900).

Grashof, Masch.-L. = Theoretische Maschinenlehre (Leipzig 1875).

Stodola, Dampfturb. = Die Dampfturbinen, 3. Aufl. (Berlin 1905); (in Klammern sind die §§ der 1. Aufl. beigelegt).

Forschungsarb. = Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens (herausgeg. vom Ver. deutscher Ing., Berlin).

Anmerkung. Eine Darstellung der geschichtlichen Entwicklung des Gebietes findet sich in Nr. 18.

15. Abgrenzung des Stoffes. Die Bewegungserscheinungen der Gase zeigen, so lange die Geschwindigkeiten und die Druckdifferenzen in mässigen Grenzen bleiben, wesentlich dasselbe Gepräge, wie die der volumenbeständigen Flüssigkeiten²⁹⁾, deren Theorie im Band IV dieser Encyklopädie in den Artikeln 15 und 16 (Hydrodynamik) von *Love*, und 20 (Hydraulik) von *Forchheimer* behandelt ist. Handelt es sich indes um grosse Druckdifferenzen und Geschwindigkeiten³⁰⁾, so ist die Veränderlichkeit des Volumens von grossem Einfluss auf die Bewegungserscheinungen. Der Umstand, dass diese Druck- und Volumen-Änderungen nur im Zusammenhalt mit den thermischen Vorgängen in dem Gase oder Dampfe richtig beurteilt werden können, gab die Veranlassung dazu, diesen Abschnitt in Band V in die Wärmetheorie einzuordnen, während derjenige Teil, der sich mit den mässigen Geschwindigkeiten befasst, die sogenannte Aërodynamik, sich als Artikel 17 von *Finsterwalder* in Band IV bei den hydrodynamischen Abhandlungen befindet.

Viele von den hier behandelten Aufgaben gehen in der Problemstellung, wie in der Art der Behandlung völlig parallel mit entsprechenden Aufgaben der Hydraulik. An derartigen Stellen des Textes finden sich Hinweise auf die entsprechenden Abschnitte des Artikels von *Forchheimer*.

Mit Ausnahme von Nr. 22 beziehen sich die nachstehend zu handelnden Aufgaben nur auf *stationäre* Bewegungen; die Ergebnisse sind indes ohne grossen Fehler auch für langsam veränderliche Bewegungen verwendbar³¹⁾, wie sie sich z. B. beim Ausströmen aus einem Gefäss mit einer nicht zu grossen Öffnung ergeben.

29) Zur Illustration dieser Bemerkung sei erwähnt, dass für Luft zur Erzeugung einer Geschwindigkeit von $40 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ eine Druckdifferenz von 1% des absoluten Druckes genügt; die entsprechende Dichtigkeitsdifferenz ist dann (unter Zugrundelegung der Adiabate) 0,7 %. Rechnet man statt mit der veränderlichen Dichte mit einer mittleren konstanten Dichte, so wird bei der obigen, etwa einem starken Sturme entsprechenden Geschwindigkeit dieser Fehler gegenüber anderen, schwerer zu berücksichtigenden Einflüssen ganz bedeutungslos.

30) Eine Geschwindigkeit oder Druckdifferenz kann als gross oder klein angesehen werden, je nachdem sie im Vergleich mit der Schallgeschwindigkeit bezw. mit dem absoluten Druck in Betracht kommt oder nicht.

31) Als langsam veränderlich kann eine Bewegung so lange gelten, als $\frac{\partial w}{\partial t}$

Die *Helmholtz'schen* Wirbelgesetze³²⁾, insbesondere der Satz, dass eine anfänglich ruhende Flüssigkeitsmasse sich dauernd wirbelfrei bewegt, sind unter Annahme der Reibungslosigkeit auch auf Gase anwendbar; ausgenommen sind allerdings diejenigen Bewegungsformen, bei denen endliche Drucksprünge³³⁾ auftreten. Diese Überlegung ist von Nutzen, wenn man sich Rechenschaft darüber ablegen will, in wie weit man berechtigt ist, die Aufgaben über Gasströmung — wie das bisher durchaus üblich war — als eindimensionale Probleme zu behandeln³⁴⁾. Man kann die Sache so auffassen, dass man aus der ganzen Strömung *einen* „Stromfaden“, etwa den mittelsten, willkürlich zur Behandlung herausgreift, und hernach Druck und Geschwindigkeit für die korrespondierenden (im selben „Querschnitt“ gelegenen) Punkte der übrigen Stromfäden gleich den gefundenen Werten setzt. Für ein Rohr von veränderlichem Querschnitt enthalten die hierdurch begangenen Vernachlässigungen bei Wirbelfreiheit die Krümmung der Rohrwand in der Strömungsrichtung in der ersten Potenz, die Neigung der Rohrwand gegen die Achse in der zweiten Potenz. Bei den turbulenten Bewegungen³⁵⁾, die bei längeren Rohren die Regel bilden, ist man von vornherein zur Einführung von Mittelwerten gezwungen, so dass man hier von selbst auf das eindimensionale Problem geführt wird.

16. Allgemeine Theorie der stationären Strömungen. — *Problemstellung.* Eine zusammendrückbare („elastische“) Flüssigkeit sei in stationärer Bewegung begriffen. Untersucht wird der Bewegungszustand eines mittleren Stromfadens, der als Repräsentant für alle übrigen Stromfäden betrachtet wird. Es soll, unter Berücksichtigung der Wirkung von äusseren Kräften, von Strömungswiderständen und Wärmemitteilung durch die Wandungen, das Verhalten von Druck, Volumen und Geschwindigkeit in der strömenden Flüssigkeit untersucht werden, unter der Voraussetzung, dass für irgend einen Querschnitt diese Grössen (p, v, w) gegeben sind. Die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit werden dabei als gegeben vorausgesetzt, ebenso die — meist durch feste Wände gebildete — Begrenzung des Flüssigkeitsstromes.

gegen $w \frac{\partial w}{\partial x}$ u. s. w. und $gv \frac{\partial p}{\partial x}$ u. s. w. (Euler'sche Gleichungen IV 15, 8) nicht in Betracht kommt.

32) IV 16, 3, auch 2, (*Love*).

33) Vgl. Nr. 20 u. IV 19, 11 (*Zemplén*).

34) Diese Behandlungsart ist auch hier in Nr. 16—20 festgehalten.

35) IV 15, 17 (*Love*).

Zur Behandlung des vorstehenden Problems dienen die im Folgenden zu gewinnenden Gleichungen.

Im stationären Strömungszustand muss durch jeden Querschnitt des Stromes in der Zeiteinheit dasselbe Flüssigkeitsgewicht G hindurchtreten; es muss also sein:

$$(a) \quad \frac{F \cdot w}{v} = G = \text{const.}$$

(kinematische oder Kontinuitäts-Gleichung).

Die Aussage, dass jedes Massenelement in der Bewegungsrichtung nach Massgabe der dort wirkenden äusseren Kräfte beschleunigt wird, führt zu der *mechanischen Gleichung*:

$$(b) \quad \frac{w \, dw}{g} + v \, dp + dh + dz = 0.$$

Hierin bedeutet dh eine der Schwererichtung entgegengesetzte, also nach oben positive Höhenveränderung, dz einen durch Reibung u. dgl. verursachten Bewegungswiderstand, gemessen durch die sog. Widerstandshöhe. Die einzelnen Terme der Gl. (b), wie auch der folgenden Gleichungen stellen Energieänderungen (Arbeiten) pro Gewichtseinheit des Gases vor.

Als dritte Gleichung hat man die Aussage, welche der erste Hauptsatz der Thermodynamik (Gl. 3, p. 243) für den Zustand im Innern des Massenelements liefert. Zu beachten ist dabei, dass die Widerstandsarbeit dz in Gl. (b) hier als zugeführte Wärme neben der von aussen zugeführten Wärme dq wieder auftritt. Die *Wärme-gleichung* lautet also:

$$(c) \quad dq + dz = du + p \, dv.$$

Durch Verbindung von Gl. (c) mit (b) erhält man die Gleichung

$$du + d(pv) + \frac{w \, dw}{g} + dh = dq,$$

die integrierbar ist und in dieser Form:

$$(d) \quad u + pv + \frac{w^2}{2g} + h = \text{const.} + q$$

als *Gleichung der Gesamtenergie* angesprochen werden darf. (Mit $G = F \frac{w}{v}$ multipliziert, giebt die linke Seite der Gl. den gesamten sekundlichen Energietransport durch den Querschnitt F ; Gq ist dabei die bis zum Querschnitt F dem Gas zugeführte Wärme.) Die Widerstandsarbeit z kommt in dieser Gleichung nicht vor, da die verschwundene Arbeit als Wärme in der Gesamtenergie enthalten bleibt.

Durch Einführung der „Erzeugungswärme“ $i = u + pv$ (thermo-

dynam. Potential \mathfrak{F} , in Art. V 3)³⁶⁾ gewinnt Gl. (d) die im folgenden gebrauchte, etwas einfachere Gestalt

$$i + \frac{w^2}{2g} + h = \text{const.} + q.$$

Ist von der strömenden Flüssigkeit das Gesetz der inneren Energie

$$u = f(p, v)$$

bekannt, ferner das Gesetz für den Bewegungswiderstand z und die Wärmemittelung q , so reichen die Gleichungen (a) bis (d) aus, um für vorgegebene geometrische Verhältnisse der Strömung (Angabe über F und h an jeder Stelle des Stromfadens) die Lösung des Problems völlig bestimmt zu machen, falls ein Anfangszustand (p_0, v_0, w_0) oder äquivalente Daten gegeben sind. Wird die Wärmemittelung als von Temperaturdifferenzen abhängig dargestellt, so muss zur Festlegung der Temperatur in der strömenden Flüssigkeit noch die „Zustandsgleichung“

$$F(p, v, T) = 0$$

hinzugenommen werden.

Die vorstehende strenge Grundlegung des Problems findet sich — allerdings nicht genau in obiger Fassung, und gleich für permanente Gase spezialisiert — bei *F. Grashof* 1863³⁷⁾. Ausführliche Darstellungen finden sich in *Grashof*, Masch.-L. § 75; *Zeuner*, Therm. § 40.

Wirklich durchgeführte Rechnungen mit diesen allgemeinen Voraussetzungen existieren nicht. Die Höhenunterschiede h , die praktisch sehr wenig Bedeutung besitzen, sind durchweg vernachlässigt. Meist bleibt auch die Wärmemittelung unberücksichtigt. (Eine Lösung mit Wärmeleitung bei Rohrleitungen von konstantem Querschnitt giebt *Grashof*³⁸⁾, eine Behandlung des Ausflussproblems *Fliegner*³⁹⁾).

Eine graphische Darstellung der in Gl. (b) bis (d) enthaltenen Beziehungen, die sich zuerst bei *Zeuner*⁴⁰⁾ findet, möge in der etwas veränderten Fassung, die ihr *Stodola*⁴¹⁾ und *Büchner*⁴²⁾ gegeben haben, hier Erwähnung finden.

36) Vgl. p. 243, Ziff. 5, ferner p. 254 und 260.

37) „Über die Bewegung der Gase im Beharrungszustande in Röhrenleitungen und Kanälen“, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 7 (1863), p. 243, 273, 335.

38) Masch.-L. § 109 u. 115.

39) *Civiling.* 23 (1877), p. 433.

40) *Civiling.* 17 (1871), p. 71.

41) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 47 (1903), p. 1 u. f. = Dampfturb. § 21 u. 22 (§ 2 u. 3).

42) Zur Frage der Laval'schen Turbinendüsen. Diss. Dresden 1903 =

In Fig. 53 soll in einem p - v -Koordinatensystem die Geschwindigkeitserzeugung in einem Gase (oder Dampfe) verfolgt werden, das von dem Zustand p_1, v_1 , wo die Geschwindigkeit $w = 0$ ist, beginnend, längs der Kurve 1-2 expandiert. Höhendifferenzen und Wärmemitteilung sollen ausser Betracht bleiben. Gleichung (b) und (d) lauten somit in der Integralform

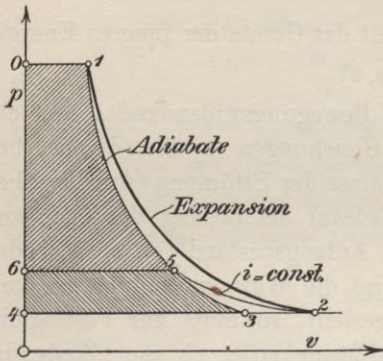


Fig. 53.

$$(b') \quad \frac{w^2}{2g} = \int_2^1 v dp - z;$$

$$(d') \quad \frac{w^2}{2g} = i_1 - i_2.$$

Zieht man durch 1 eine Adiabate bis zum Druck p_2 herab (1-3), so hat man, da diese das Zustandsgesetz bei widerstandsloser Bewegung ist (vgl. den nächsten Abschnitt), in der Fläche 0-1-3-4-0 ein Mass für die verfügbare kinetische Energie:

$$(b'') \quad \frac{w'^2}{2g} = \int_3^1 v dp.$$

Die wirklich erreichte kinetische Energie ergibt sich, wenn man durch 2 eine Kurve $i = \text{const.}$ bis zum Schnittpunkt 5 mit der Adiabate legt; nach (d') und (b'') wird sie durch die Fläche 0-1-5-6-0 dargestellt. Somit repräsentiert die Fläche 5-6-4-3-5 den durch die Widerstände verursachten Energieverlust.

Durch Vergleich von (b') mit (b'') findet man, dass die Widerstandsarbeit z durch die Fläche 1-2-4-6-5-1 dargestellt ist; dass diese Fläche um den nicht schraffierten Teil 1-2-3-1 grösser ist als die des Energieverlustes, ist damit zu erklären, dass ein Teil der in Wärme verwandelten Widerstandsarbeit zur weiteren Expansion nutzbringend Verwendung findet.

Eine ähnliche Darstellung lässt sich in Temperatur-Entropiekoordinaten (dem sog. Wärmediagramm) durchführen (Fig. 54). Die Flächen ∞ -1-1'- ∞ und ∞ -2-2'- ∞ stellen i_1 und i_2 dar, 1-3 ist die Adiabate, die verfügbare Energie $\frac{w'^2}{2g} = i_1 - i_3$ ist durch ∞ -1-3- ∞ dargestellt, der Energieverlust durch 1'-3-2-2'-1', die Widerstandsarbeit z durch 1'-1-2-2'-1'.

Noch einfacher, aber weniger eindrucksvoll wird die Darstellung im i - s -System (Fig. 55); die Strecke 1-3 stellt die verfügbare, 1-5 die erreichte kinetische Energie, 5-3 den Verlust dar.

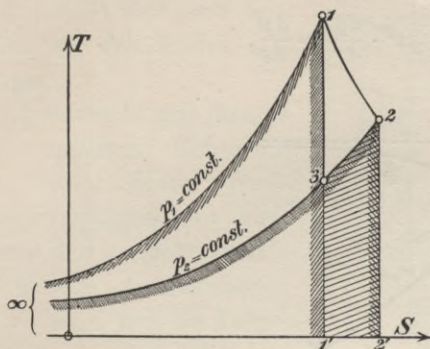


Fig. 54.

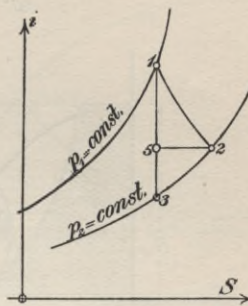


Fig. 55.

Ist am Ende des Strömungsvorgangs die Geschwindigkeit wieder $= 0$, so ist nach (d') $i_1 = i_2$. Dies ist die Beziehung, welche beim Überströmen mit Vernichtung der Strömungsgeschwindigkeit eintritt (vgl. Nr. 22).

17. Bewegung ohne Widerstände und Wärmemitteilung.

Gleichung (c) lautet hier: $du + pdv = 0$; sie liefert mit $u = f(p, v)$ einfach das Gesetz einer adiabatischen Zustandsänderung:

$$v = \varphi(p, p_1, v_1),$$

hiermit wird Gl. (b) integrierbar; es wird

$$(b_1) \quad \frac{w^2 - w_1^2}{2g} = \int_p^{p_1} v dp;$$

p_1, v_1, w_1 sind dabei die Werte von p, v und w in einem gegebenen Anfangsquerschnitt. Gleichung (a) ordnet jetzt mit Hilfe der vorstehenden Beziehungen jedem Querschnitt F eine bestimmte Geschwindigkeit und einen bestimmten Druck zu.

Ist p_1 der Druck in dem Raume, von dem die Flüssigkeitsströmung ausgeht, und kann dort $w_1^2 = 0$ gesetzt werden, so wird

$$\frac{w^2}{2g} = \int_p^{p_1} v dp.$$

Betrachtet man für diesen Fall den Verlauf des Strömungsquerschnitts $F = \frac{Gv}{w}$, der zu einem bestimmten sekundlichen Gewicht G gehört, als

Funktion von p , so findet man, dass nicht nur für $p = p_1$ (wegen $w = 0$), sondern auch für $p = 0$ (wegen $v = \infty$) $F = \infty$ ist (vgl. Fig. 56). Für das zwischen beiden Grenzen liegende Minimum von F findet man die Bedingung

$$w^3 = -g v^2 \cdot \frac{dp}{dv} = \frac{dp}{dq},$$

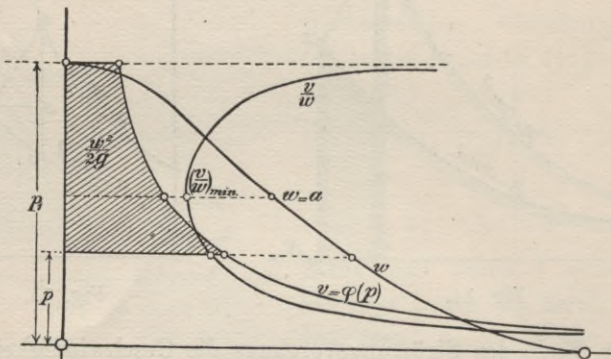


Fig. 56.

wo ρ die Dichte ist. Diese Gleichung besagt nichts anderes, als dass die Geschwindigkeit im engsten Querschnitt des Stromfadens gleich der dem dortigen Zustande entsprechenden Schallgeschwindigkeit

$$a = \sqrt{\frac{dp}{dq}}^{43} \text{ ist.}$$

Dieses Ergebnis scheint zuerst von *Hugoniot*⁴⁴⁾ allgemein bewiesen worden zu sein, nachdem es etwas früher *O. Reynolds*⁴⁵⁾ für permanente Gase als zutreffend erkannt hatte.

Der innere Grund dieses eigenartigen Resultates lässt sich etwa folgendermassen einsehen: Eine mässige Druckschwankung irgend welcher Art rollt in einem cylindrischen Rohr mit Schallgeschwindigkeit über die darin befindliche Flüssigkeit hinweg; lässt man die Flüssigkeit mit Schallgeschwindigkeit fliessen, so wird es dadurch möglich, dass die Druckdifferenzen an Ort und Stelle stehen bleiben. Da man den Stromfaden an der engsten Stelle (Stetigkeit von $\frac{dF}{dx}$ vorausgesetzt) als Cylinder ansehen darf, fordern hier die stationären Pressungsunterschiede eine Strömungsgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit.

Nach dem Vorstehenden giebt es für jeden Querschnitt, der

43) Vgl. Encykl. IV, Art. 24 Akustik, von *Lamb*.

44) Paris C. R. 103 (1886), p. 1178.

45) Phil. Mag. V, 21 (1886), p. 185. = Pap. II, p. 311.

grösser ist, als der engste Querschnitt, je zwei Werte von p und w . Für den Verlauf von p ist dies in Fig. 57 angedeutet (die stark gezeichneten Linien). Welche Kombination der Kurvenzweige in einem bestimmten Fall eintreten wird, richtet sich nach dem Druck an den Enden des Rohres.

Untersucht man für eine fest vorgegebene Röhre die den verschiedenen Strömungsvorgängen mit gleichem p_1 und v_1 entsprechende sekundliche Ausflussmenge G , so zeigt sich als Folgerung aus dem Vorstehenden, dass diese einen Grösstwert erreicht, wenn im engsten Querschnitt Schallgeschwindigkeit eintritt.

Verschiedene Druckverteilungen, die kleineren Werten von G entsprechen, sind in Fig. 57 durch die dünn ausgezogenen Linien dargestellt. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Ausflussmengen grösser als $G_{\max.}$; sie führen nicht von einem Rohrende zum andern, entsprechen daher keiner hier möglichen Strömung.

18. Ausströmen aus Öffnungen und Mundstücken. Die Beantwortung der Frage, welche Luftmenge bei vorgegebener Druckdifferenz pro Zeiteinheit durch eine gegebene Öffnung hindurchtritt, entspricht einem alten Bedürfnis der Technik. Dies ist offenbar der Grund dafür, dass sich die älteren Arbeiten aus dem Gebiete des vorliegenden Referates gerade um diese Frage gruppieren. Es mag also wohl passend erscheinen, an dieses Thema eine Schilderung der historischen Entwicklung der hier auftretenden Gedankenreihen anzuknüpfen.

Die älteste Notiz über den Ausfluss „elastischer Flüssigkeiten“ scheint bei *Daniel Bernoulli*⁴⁶⁾ 1738 zu stehen. Er giebt die Anweisung, die Berechnung wie bei einer inkompressiblen Flüssigkeit vorzunehmen; die Geschwindigkeit sei zu setzen:

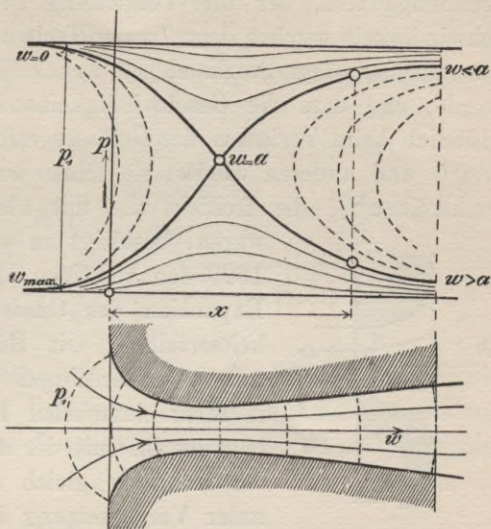


Fig. 57.

46) Hydrodynamica, Strassburg 1738, p. 224.

$$w = \sqrt{2g(p_1 - p_2)v_1};^{48)}$$

die Ausflussmenge wird mit $G = F \cdot \frac{w}{v_1}$ berechnet. Diese Berechnungsweise, der die Vorstellung zu Grunde lag, dass die Geschwindigkeit gemäss dem *Torricelli'schen* Theorem einfach durch die im Ausflussgefäss „vorhandene“ Druckhöhe $h = v_1(p_1 - p_2)$ erzeugt werde, und dass die Geschwindigkeitserzeugung für jedes Teilchen plötzlich beim Verlassen des Gefässes erfolge, findet sich bei *d'Alembert*⁴⁹⁾ und anderen wieder; sie schien auch durch verschiedene Versuchsreihen⁵⁰⁾, die freilich alle mit kleinen Pressungen angestellt waren, bestätigt zu werden. Erst *Navier*⁵¹⁾ fand 1829 den richtigen Weg, die unter allmählicher Expansion des Gases stattfindende Geschwindigkeitserteilung mit Hilfe von Differentialbetrachtungen zu berechnen. Er besitzt die Beziehung (b) in ihrer einfachsten Form (vgl. p. 293) und erhält aus ihr mit der Annahme, dass der Druck in der Mündung gleich dem äusseren Druck p_2 ist, unter Voraussetzung des *Mariotte'schen* Gesetzes:

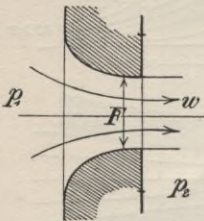


Fig. 58.

$p v = C$ für eine der Fig. 58 entsprechende Mündung

$$G = \frac{F w}{v_2} = \frac{F}{v_2} \sqrt{2g C \log \frac{p_1}{p_2}}.^{52)}$$

Er diskutiert die Gleichung nach verschiedenen Richtungen, zeigt auch, dass sie für sehr kleine Pressungsunterschiede in die bei inkompressiblen Flüssigkeiten gebräuchliche übergeht. Er findet auch bereits, dass (für konstantes G) der Querschnitt F als Funktion von p ein Minimum besitzt, zieht aber daraus falsche Schlussfolgerungen. Des

48) Im folgenden bezeichnet der Index 1 immer die Zustände in dem Raume, aus dem die Flüssigkeit ausfliesst; der Index 2 die Zustände in dem Raume, in den sie eintritt.

49) *Traité de l'équilibre et du mouvement des fluides*, Paris 1744, p. 165 u. f.

50) Die bemerkenswerteren Arbeiten über Ausflussversuche bei geringem Überdruck sind *G. Schmidt*, *Ann. Phys. Chem.* (1) 66 (1820), p. 39; *Lagerhjelm*, *Stockholm Akad.* 1822; Bericht hierüber von *Girard*, *Journ. génie civil* 1829; *K. L. Koch*, *Versuche über die Geschwindigkeit ausströmender Luft*, Göttingen 1824; Bericht hierüber von *G. Schmidt*, *Ann. Phys. Chem.* (2) 2 (1824), p. 39; *Aubuisson*, *Ann. des mines* 13 (1826), p. 483; *H. Buff*, *Ann. Phys. Chem.* (2) 37 (1836), p. 277 u. 40 (1837), p. 14; (Neuberechnung der *Koch'schen* Versuche und Bericht über eigene Versuche).

51) *Mémoire sur l'écoulement des fluides élastiques*, Paris, *Mém. de l'Acad.* 9 (1830), p. 311.

52) Die sehr verschiedenen Formelbezeichnungen und Bezugsgrössen sind überall in die unsrigen umgeschrieben.

weiteren werden nach den Methoden der Hydraulik Ausströmung aus Öffnungen in dünner Wand, Energieverluste durch plötzliche Erweiterung und Kontraktion in Rohren, und ähnliches behandelt.

Um einen grossen Schritt wurde die Theorie zehn Jahre später, 1839, von den Ingenieuren *B. de Saint-Venant* und *L. Wantzel*⁵³⁾ gefördert. Sie berücksichtigen durch Verwendung des *Laplace-Poisson*-schen Adiabategesetzes $p v^\kappa = \text{const.}$ die bei der Expansion eintretende Abkühlung des Gases und erhalten so die Formeln:

$$w = \varphi \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} p_1 v_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)},$$

$$G = \mu F_0 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} \frac{p_1}{v_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)}$$

(φ und μ sind durch Versuche zu ermittelnde Korrektionsziffern). *De Saint-Venant* und *Wantzel* diskutieren die Beziehungen und finden, dass G als Funktion von p_2 (bei festgehaltenem p_1 und μ) ein Maximum bei dem Werte

$$p' = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \cdot p_1$$

besitzt. Der Gedanke, dass es widersinnig ist, dass die Ausflussmenge abnehmen soll, wenn der Druck auf der Ausströmseite erniedrigt wird, führt sie auf den Gedanken, dass der Druck p in der Mündung bei grösseren Druckdifferenzen höher sein müsse, als der Aussendruck p_2 , und jedenfalls nie unter den eben definierten Wert p' heruntersinken könne. Ihre Experimente (Einströmen der Luft in den Recipienten einer Luftpumpe) zeigen, obwohl die Messungen wegen Nichtbeachtung der auftretenden Temperaturdifferenzen mangelhaft sind, diese Annahmen bestätigt. (Zwischen $p_2 = 0$ und $p_2 = 0,4 p_1$ war die Ausflussmenge konstant, nahm dann bei grösserem p_2 erst langsam, dann rascher ab.) Spätere Versuche von 1843⁵⁴⁾ an einem Dampfkessel gaben ähnliche Resultate.

Die Arbeit von *de Saint-Venant* und *Wantzel* geriet merkwürdiger Weise wieder in Vergessenheit. Zum Teil war daran wohl die schroffe Ablehnung schuld, welche ihr von *Poncelet*⁵⁵⁾ zu Teil wurde, der, auf Versuche von *Pecqueur* gestützt, die alte *Bernoulli*-sche Hypothese

53) Mémoire et expériences sur l'écoulement de l'air, Journ. éc. polyt. 27 (1839), p. 85.

54) Paris C. R. 18 (1843), p. 1140.

55) Paris C. R. 21 (1845), p. 178; Replik und Duplik p. 366 u. 387.

verteidigte. Ein anderer Grund mag darin liegen, dass *de Saint-Venant* und *Wantzel* zur Diskussion ihrer Versuchsergebnisse nicht ihre rationelle Formel verwendeten, sondern aus ihnen eine ziemlich willkürliche empirische Formel ableiteten.

Die rationellen Formeln für w und G wurden erst 1855 von *Jul. Weisbach*⁵⁶⁾ wieder gefunden und führten lange seinen Namen. *M. Herrmann*⁵⁷⁾ diskutierte 1860 das Maximum von G und deutete es, wie *de St. Venant* und *Wantzel*: der Mündungsdruck sinkt nie unter p' herab und die Geschwindigkeit steigt erst ausserhalb der Mündung unter Ausdehnung des Strahls auf den p_2 entsprechenden Wert.

In derselben Zeit (1856) kamen — wieder unabhängig von den bisherigen — *W. Thomson* und *Joule*⁵⁸⁾ von der Seite der Thermodynamik her zu einer Lösung des Ausflussproblems. Sie besitzen die Gleichung (d) in der auch bei beliebigen Widerständen giltigen Form

$$\frac{w^2}{2g} = u_1 - u_2 + p_1 v_1 - p_2 v_2 = \frac{\gamma p}{A} (T_1 - T_2)$$

und gewinnen hieraus ebenfalls die Formeln für w und G bei adiabatischer Expansion; sie bemerken dabei auch das Maximum von G .

Inzwischen war auch das adiabatische Ausströmen des Wasserdampfes in Angriff genommen. Nach der ersten Theorie von *Redtenbacher*⁵⁹⁾, 1855, die wegen fehlender Berücksichtigung der Condensation im expandierenden Dampf unrichtig war, wies 1860 *F. Grashof*⁶⁰⁾ auf den richtigen Weg. Durchgeführt wurde die Rechnung auf Grund unserer Formel (d) aus den Gesetzen für nasse Dämpfe (vgl. Nr. 6) von *G. Zeuner* 1863⁶¹⁾. Er erhält

$$A \frac{w^2}{2g} = \frac{x_1 \lambda_1}{T_1} (T_1 - T_2) + q_{p_1} - q_{p_2} - T_2 (s'_1 - s'_2) + A v'' (p_1 - p_2),^{62)}$$

wofür er für Überschlagsrechnungen noch die Näherungsformel

$$\frac{w^2}{2g} = \frac{x_1 \lambda_1}{A T_1} (T_1 - T_2)$$

angiebt.

Das zur Berechnung des Ausflussgewichtes nötige Dampfvolumen wird aus der Gleichung der Adiabate ermittelt. Die Formeln werden

56) Lehrbuch der Ingenieur- und Maschinenmechanik, 3. Aufl. 1855, § 431.

57) Zeitschr. d. österr. Ing.-Ver. 12 (1860), p. 34.

58) London Proc. Roy. Soc. 8 (1856), p. 178.

59) Gesetze des Lokomotivbaues, Mannheim 1855, p. 34.

60) Zeitsch. d. Ver. deutsch. Ing. 4 (1860), S. 95.

61) Das Lokomotivblasrohr, Zürich 1863, p. 76 u. f.

62) In dieser Weise findet sich die Formel erst etwas später in der 2. Aufl. der „Grundzüge“, p. 411.

für den Ausfluss von trocken gesättigtem Dampf, sowie von heissem Wasser (Kesselwasser)⁶³⁾ spezialisiert und durch Tabellen erläutert. Für letzteres findet er das merkwürdige Resultat, dass für Ausströmen in die Atmosphäre das sekundliche Ausflussgewicht für 1 qcm Öffnung fast unabhängig vom Kesseldruck ungefähr 0,11 kg betrage⁶⁴⁾.

Die *Theorie* des Ausströmens wurde nach der thermodynamischen Seite hin weiter gefördert von *Grashof*, der 1863 in der bereits zitierten grundlegenden Arbeit⁸⁷⁾ den Einfluss der durch die Widerstände hervorgerufenen Erwärmung des Gases richtig einschätzen lehrte, des weiteren von *Zeuner* 1871 in seiner „Neuen Darstellung der Vorgänge beim Ausfluss der Gase und Dämpfe aus Gefässmündungen“⁶⁵⁾. *Zeuner* berücksichtigt hier (bei Luft) den Einfluss der Widerstandsarbeit unter der Annahme, dass sie der Temperatur-senkung, d. h. dem Zuwachs der kinetischen Energie proportional wäre:

$$dz = \xi d\left(\frac{w^2}{2g}\right) = \xi \frac{\gamma p}{A} dT \quad (\text{vgl. p. 298}).$$

Er erhält so als Gesetz der Zustandsänderung statt $p v^n = \text{const.}$ die Beziehung $p v^n = \text{const.}$, worin der „Ausflussexponent“ n mit dem Widerstandskoeffizienten ξ durch die Gleichung

$$n = \frac{(1 + \xi)\kappa}{1 + \xi\kappa}$$

zusammenhängt. Das Ausflussgewicht ergibt sich hiernach zu

$$G = \alpha F_0 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{n}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} \frac{p_1}{v_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right)}.$$

Der Koeffizient α ist dabei durch den Zusammenhang zwischen dem freien Strahlquerschnitt F und dem Mündungsquerschnitt F_0 gegeben: $F = \alpha F_0$. *Zeuner* empfiehlt unterhalb

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{n}{n-1}} \quad (\text{kritisches Druckverhältnis}),$$

bei gut abgerundeten Mündungen $\alpha = 1$ zu setzen. Bei grösserem Druckverhältnis ist $\alpha > 1$ und es wird hierfür G unabhängig vom Aussendruck gleich dem Maximalwert

$$G = \alpha' F_0 \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-1}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} \cdot \frac{n-1}{n+1} \cdot \frac{p_1}{v_1}},$$

63) Zuerst im *Civilingenieur* 10 (1864), p. 87.

64) Neuere Untersuchungen führten zu andern Ergebnissen. Vgl. hierzu den Schluss dieser Nummer.

65) *Civiling.* 17 (1871), p. 71.

worin der neue Koeffizient α' für abgerundete Mündungen = 1 zu setzen ist. Für gesättigte Dämpfe, sowie auch für überhitzte schlägt er denselben Rechnungsgang vor⁶⁶). Es ist dazu nur nötig, für die adiabatische Expansion einen mittleren Exponenten κ anzunehmen. Für gesättigten Wasserdampf giebt er an: $\kappa = 1,035 + 0,10 x_1$, wo x_1 die spezifische Dampfmenge beim Druck p_1 ist.

Für Ausfluss von trocken gesättigtem Dampf erhält man aus obiger Formel, wenn man das Volumen v_1 durch den Druck ausdrückt ($p v^{1,063} = \text{const.}$), nach *Grashof*⁶⁷) die einfache Beziehung

$$G/\alpha' F_0 = C p^{0,96965};$$

die Konstante C ist für $\xi = 0$, wenn F_0 in m^2 , p in kg/m^2 , G in kg/sec gemessen wird, $C = 0,02018$.

Inzwischen waren von Verschiedenen *Versuche* zur Prüfung der Theorie und zur Gewinnung von Korrektionskoeffizienten unternommen worden.

Vorzustellen sind die vorzüglichen Versuche *Weisbach's* von 1856, über die er 1859⁶⁸) berichtet, deren Zahlenmaterial er aber erst 1866⁶⁹) ausführlich mitgeteilt und bearbeitet hat. Seine Versuche, mit in einem Kessel komprimierter Luft angestellt, waren dadurch wesentlich vollkommener als die der früheren Experimentatoren, dass *Weisbach* bei den Druckablesungen, aus denen die Ausflussmengen bestimmt wurden, jedesmal den Ausgleich der bei der Expansion entstehenden Temperaturdifferenzen abwartete. Ein Teil seiner Versuchsergebnisse, die sich auf sehr verschiedene Arten von Mündungen, mit und ohne Ansatzrohr, beziehen, wurde von *Grashof*⁷⁰) einer verbessernden Neuberechnung unterzogen. Die Änderung des Ausflussgesetzes bei Überschreitung des kritischen Druckverhältnisses war *Weisbach* unbemerkt geblieben, seine Versuche reichten nur eben bis an diese Grenze. Das Verdienst, diese Dinge zuerst einwandfrei nachgewiesen zu haben, gebührt *R. D. Napier*⁷¹) (1866). Er stellt die Ergebnisse seiner Ausflussversuche mit Wasserdampf (abgerundete Mündungen) in folgenden zwei Formeln zusammen:

66) Vgl. auch die Darstellung in *Therm. II*, 1. Aufl. § 20 u. 22; 2. Aufl. § 21 u. 23.

67) *Masch.-L.* § 111.

68) *Civiling.* 5, p. 1.

69) *Civiling.* 12, p. 1 u. 77.

70) *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 7 (1863), p. 279; *Masch.-L.* 1875, p. 580.

71) *On the velocity of steam and other gases*, London 1866; *Engineer* 23 1867), p. 11.

$$\text{für } p_2 > \frac{1}{2} p_1 \text{ ist } \frac{G}{F_0} = \sqrt{\frac{2g}{1+\xi} \cdot \frac{(p_1 - p_2)p_2}{p_1 v_1}},$$

$$\text{für } p_2 < \frac{1}{2} p_1 \text{ ist } \frac{G}{F_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2g}{1+\xi} \frac{p_1}{v_1}} \quad (72)$$

Er hat auch zuerst⁷³⁾ den Druck in der Mündung experimentell ermittelt (durch Druckmessung an einer feinen Bohrung in der Ausflussmündung, vgl. Fig. 59) und damit die Annahme von *de Saint-Venant* und *Wantzel*, die er selbst nicht kannte, wohl bestätigt.

Als weitere Versuche über *Luftausfluss* sind vor allem zu nennen die umfangreichen Versuche von *Zeuner* 1871⁷⁴⁾ und *Fliegner* 1874 und 1877⁷⁵⁾. In der letzteren Arbeit untersucht *Fliegner* auch den Einfluss der Wärmeleitung im Mundstück theoretisch sowohl als auch experimentell, er findet bei einem Mundstück aus Messing den Ausflussexponenten $n = 1,37$ ($\xi = 0,077$), bei Buchsbaumholz $n = 1,395$ ($\xi = 0,027$); aus diesen Zahlen schliesst er auf eine bedeutende Wirkung der Wärmeleitung.

In sorgfältigen Beobachtungen des Mündungsdruckes p_m findet er, dass dieser nie unter den „kritischen Druck“ herabgeht, und immer etwas höher als p_2 liegt. Als Näherungsformeln für gut abgerundete Metallmündungen empfiehlt er (p in kg/m^2 , F in m^2)

$$\frac{G}{F_0} = 0,76 \sqrt{\frac{(p_1 - p_2)p_2}{T_1}} \quad \text{für } p_2 > \frac{1}{2} p_1,$$

$$\frac{G}{F_0} = 0,38 \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \quad \text{für } p_2 < \frac{1}{2} p_1,$$

In Fig. 60 findet man die Ergebnisse der *Fliegner*-schen Versuche veranschaulicht; es sind die Grössen p_m und G in ihrer Abhängigkeit von p_2 bei festgehaltenem p_1 dargestellt.

Erwähnenswert sind auch die sorgfältigen Versuche, die *G. A. Hirn* 1884⁷⁶⁾ mit Luft bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen, sowie mit Kohlensäure und Wasserstoff angestellt hat. Er liess die Gase aus einem Gasometer

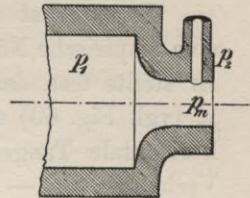


Fig. 59.

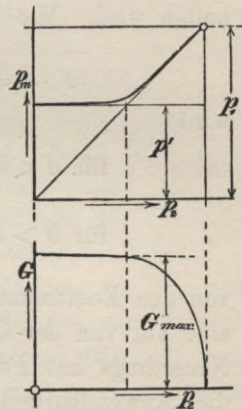


Fig. 60.

72) So sind die Formeln von *Zeuner* (Therm. II, § 24) umgeschrieben worden.

73) Engineer 28 (1869), p. 287. Vgl. auch *Rankine*, Engineer 28 (1869), p. 352 u. 358 = Civiling. 16 (1870), p. 35.

74) Vorläuf. Bericht Civiling. 20 (1874), p. 1. (Dort ist auch die Priorität von *de Saint-Venant* und *Wantzel* wieder aufgedeckt.) Ausführlicher in Therm. I (1. Aufl.), § 49–51.

75) Civiling. 20, p. 13 und Civiling. 23, p. 443.

76) Brüssel Mem. Acad. Roy. 156 (1886), Nr. 3; Ann. chim. phys. (6) 7

in einen evakuierten Raum einströmen und erreichte dadurch eine sehr einwandfreie Messung der Ausflussmengen. Die *Hirn'schen* Versuche bestätigen die früheren Ergebnisse; sonderbarer Weise glaubte *Hirn* selbst, indem er die Geschwindigkeit auch über das kritische Druckverhältnis hinaus mit der Formel $w = Gv_2/F$ berechnete, einen Widerspruch zwischen Theorie und Versuch nachgewiesen zu haben; seine Ansicht wurde von *Hugoniot*⁷⁷⁾ und *Parenty*⁷⁸⁾ 1886 widerlegt.

Parenty hat später^{79) 80)}, auf den *Hirn'schen* Versuchen fussend, eine empirische Näherungsformel von grosser Allgemeinheit angegeben. Er stellte fest, dass die Ausflussmenge G in ihrer Abhängigkeit von p_2 (vgl. Fig. 60) sehr nahe durch einen Ellipsenquadranten und dessen horizontale Tangente dargestellt werden kann. Es möge nun das Verhältnis $(p_1 - p_2)/p_1 = \delta$ und $(p_1 - p')/p_1 = \delta'$ gesetzt werden (p' = kritischer Mündungsdruck), ferner sei α_0 der Kontraktionskoeffizient, der der Mündung für Wasserausfluss unter Wasser zukommt; dann ist nach *Parenty* für beliebige Mündungen das Produkt $\delta' \cdot \alpha_0$ eine Konstante, ferner G_{\max} proportional $\sqrt{\alpha_0}$; die Konstanten werden so bestimmt, dass für $\alpha_0 = 1$ der adiabatische Ausfluss erhalten wird. Mit

$$\delta' \cdot \alpha = \delta'_0 = 1 - \left(\frac{x+1}{2x}\right)^{\frac{x}{x-1}} \quad (\text{vgl. p. 297})$$

wird

$$\text{für } \delta < \delta' : \frac{G}{F} = 2\alpha_0 \sqrt{g\delta'_0 p_1 v_1 \cdot \delta \left(1 - \frac{\alpha_0 \delta}{2\delta'_0}\right)},$$

$$\text{für } \delta > \delta' : \frac{G}{F} = \delta'_0 \cdot \sqrt{2\alpha_0 g p_1 v_1};$$

von den Koeffizienten δ'_0 und α_0 der vorstehenden Formeln hängt der eine nur von der Gasart ab, der andere nur von der Mündungsform. Neuerdings hat *Parenty* an Hand der *Rateau'schen* Versuche (s. u.) die Anwendbarkeit seiner Formeln für Dampfausfluss gezeigt⁸¹⁾. Ferner hat *Boussinesq*⁸²⁾ gezeigt, dass — für adiabatischen Ausfluss — eine Reihenentwicklung nach δ die *Parenty'sche* Ellipsenformel als zweite, bereits sehr befriedigende Näherung ergibt.

(1886), p. 289; Recherches expérimentales sur la limite de vitesse que prend un gaz etc., Paris 1886.

77) Paris C. R. 102 (1886), p. 1545.

78) Paris C. R. 103 (1886), p. 125.

79) Paris C. R. 113 (1891), p. 184; 116 (1893), p. 1120; 119 (1894), p. 419.

80) Ann. chim. phys. (7) 8 (1896), p. 5.

81) Ann. des mines (10) 2 (1902), p. 403.

82) J. des Mathem. (5) 10 (1904), p. 79.

In neuerer Zeit (1897) hat auch *Zeuner*⁸³) Luftausflussversuche mit einem Vakuumkessel gemacht, die ihn zu einer neuen Hypothese geführt haben; besonders Versuche mit grossen Widerständen führen ihn auf die Beziehung, „dass die Luft in den leeren Raum mit der dem Zustande der Luft in der Mündung entsprechenden Schallgeschwindigkeit $w_s = \sqrt{\kappa g p v}$ ausströmt, welche Widerstände hierbei auch beim Hinströmen nach der Mündung vorliegen mögen“. Diese Geschwindigkeit ergibt sich aus (d) zu

$$w_s = \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa + 1}} p_1 v_1.$$

Die Ausflussmenge wird hierbei

$$G = F_0 \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{n-1}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa + 1}} p_1 v_1.$$

Wie *W. Schüle*⁸⁴) nachwies, ist das Maximum der älteren *Zeuner*'schen Formel, die unter dem kritischen Druckverhältnis weiter gelten sollte, grösser als der vorstehende Wert; man kann indes diesen Wert durch verschiedenes n in beiden Formeln mit dem Maximum zusammenfallen lassen. — *Zeuner*'s Versuche ergaben — für Druckverhältnisse über dem kritischen Wert — den Ausflussexponenten n zu 1,375 bis 1,38; dieses entspricht Werten von $\xi = 0,065$ bis 0,055.

Über den Ausfluss von *Dampf*⁸⁵) sind nach *Napier* von Verschiedenen Versuche angestellt worden. So hat *Zeuner* 1870 Ausflussversuche mit Hilfe eines Injektors (Dampfstrahlpumpe) gemacht (erst 1890 veröffentlicht⁸⁶). Ferner sind zu erwähnen die Versuche von *C. H. Peabody* und *L. H. Kuhnhardt*⁸⁷) (mit Messung des Mündungsdruckes), von *Parenty*⁸⁰), von *Rosenhain*⁸⁸) (mit Messung der Reaktion der ausfliessenden Strahlen, bei verschiedenen Mündungen, auch konisch erweiterten Rohren, vgl. Nr. 20), von *Gutermuth* und *Blaess*⁸⁹) (mit verschiedenen Mündungen, Röhren und Düsen, wie sie bei Dampf-

83) Therm. I (2. Aufl.), p. 242 u. 256.

84) *Dingler's Polyt. Journ.* 318 (1903), p. 355, 369 u. 388.

85) Ein zusammenfassender Bericht über ältere Versuche (auch solche mit Luft) findet sich bei *R. Kolster*, *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 11 (1867), p. 433 u. 711 u. 12, p. 97. Besonders genannt seien die Versuche von *Tremery*, *Ann. des mines* (3) 20 (1841), p. 343) und von *Minary* und *Résal*, *Ann. des mines* (5) 19 (1861), p. 379 (deutsch im *Civiling.* 8 (1862), p. 101).

86) Therm. II, § 25.

87) *Trans. Am. Soc. of Mec. Ing.* 1890; Bericht im *Engineering* 49 (1890), p. 64.

88) *Proc. Instit. of Civ. Ing.* 140 (1900), p. 199.

89) *Phys. Ztschr.* 4 (1902), p. 82; *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 48 (1904), p. 75 = *Forschungsarb.* Heft 19 (1904), p. 45.

turbinen und bei den Schiebern der Dampfmaschinen in Verwendung stehen). Diesen Versuchen, bei denen die Ausflussmengen durch die kondensierten Wassermengen gemessen wurden, stehen Versuche von *A. Rateau*⁹⁰⁾ gegenüber, bei denen die Dampfmengen durch die an das Kühlwasser abgegebenen Wärmemengen bestimmt wurden. Durch gleichzeitige Messung der Dampfeuchtigkeit können diese Versuche für besonders zuverlässig gelten; sie liefern das Resultat, dass die Ausflussmengen für abgerundete Mündungen bei grossen Druckunterschieden sehr gut durch die Formeln für verlustlose Strömung dargestellt werden; die *Rateau'sche* Formel

$$G/\alpha' F_0 = p_1 (0,01904 - 0,00096 \log^{10} p_1),$$

wo p und F_0 auf Metermass bezogen sind, stimmt sehr genau mit der *Grashof'schen* Formel p. 300 überein; die älteren Versuche hatten, wohl durch mangelnde Trockenheit des Dampfes entstellt, grössere Werte ergeben. Für mässige Druckunterschiede liegen die *Rateau'schen* Zahlen bis zu 5% unter den theoretischen Werten.

Bemerkenswert ist auch die von *Rateau* gefundene Thatsache, dass der Kontraktionskoeffizient für Öffnungen in dünner Wand, dargestellt durch das Verhältnis der hier auftretenden Ausflussmenge zu der bei abgerundeter Öffnung, sowohl für Dampf als auch für Gase (Versuche von *Hirn*) bis zu Drucken $p_2 = 0,45 p_1$ herab sehr genau eine lineare Funktion des Druckverhältnisses ist, z. B. für Dampf

$$\alpha_1 = 0,645 + 0,35(p_1 - p_2)/p_1.$$

Ausfluss von heissem Wasser. Über den Ausfluss von Wasser aus dem Wasserraum eines Dampfkessels — also Wasser von der dem Druck p_1 entsprechenden Siedetemperatur — wurden von den Ingenieuren *Pulin* und *Bonnin* 1890 Versuche angestellt, über die *Savage*⁹¹⁾ berichtet hat. Die Ergebnisse weichen vollständig von den theoretischen Resultaten *Zeuner's*⁶³⁾ ab, die Ausflussmengen waren 10—12mal so gross, als die theoretischen. *Zeuner*⁹²⁾ erklärte später die Differenz durch die Annahme einer verzögerten Verdampfung des Wassers, wodurch der Ausflussvorgang sich mehr dem Ausfluss kalten Wassers näherte.

Neuerdings haben unabhängig voneinander *A. Rateau*⁹³⁾ und *A. Fliegner*⁹⁴⁾ nachgewiesen, dass man unter Beachtung des *de Saint-*

90) Rev. de mécanique 7 (1900), p. 167; Ann. des mines (10) 1 (1902), p. 5.

91) Ann. des mines (9) 2 (1892), p. 192.

92) Therm., 2. Aufl., § 22.

93) Rev. de mécanique 9 (1901), p. 660 = Ann. des mines (10) 1 (1902), p. 59.

94) Schweiz. Bauztg. 45 (1905), p. 282 und 306.

Venant-Wantzel'schen Prinzipes bedeutend höhere Ausflussmengen erhält, als *Zeuner* gefunden hatte. Nach *Fliegner* ergibt sich z. B. für $p_1 = 6$ atm (absolut) das Maximum der Ausflussmenge für 1 qcm Öffnungsquerschnitt zu 0,42 kg/sec bei einem Mündungsdruck $p' = 5,4$ atm, während *Zeuner* unter Annahme eines Mündungsdruckes von 1 atm die Zahl 0,108 erhalten hatte.

Beide Autoren zeigen ferner, dass sich noch viel grössere Ausflussmengen ergeben, wenn man annimmt, dass die Temperatur des ausfliessenden Wassers um einige Grade unter dem dem Kesseldruck entsprechenden Siedepunkt liegt; *Rateau* und *Fliegner* verwerten dieses Ergebnis zu einer Erklärung der auch gegen ihre Zahlen noch dreimal grösseren Versuchswerte von *Pulin* und *Bonnin*. *Fliegner* berechnet u. a., dass bei 6 atm Dampfspannung für die Verdreifachung der Ausflussmenge 6° Temperaturerniedrigung ausreichend sind. Indes zeigen neue, noch unveröffentlichte Versuche von *J. Adam*⁹⁵), dass die *Zeuner'sche* Erklärung durch verzögerte Verdampfung die zutreffendere ist. *Adam* findet bei vergleichenden Versuchen mit heissem und kaltem Wasser, dass das Verhältnis der Ausflussmengen von heissem und kaltem Wasser (bei 6 atm) von 0,91 bei Öffnungen in dünner Wand bis auf 0,56 bei kurzer abgerundeter Mündung und weiter auf 0,44 bei einem mässig langen Ansatzrohr herabsinkt.

19. Strömungswiderstände. Man pflegt die bei den Strömungsbewegungen auftretenden Widerstände in kontinuierlich verteilte und in konzentrierte einzuteilen, je nachdem es sich um die hemmende Wirkung eines längeren Rohres oder einer örtlichen Unregelmäßigkeit (plötzliche Verengung, Erweiterung, Richtungsänderung usw.) handelt. Das übliche Mass für den Widerstand bildet die durch Gl. (b) definierte Widerstandshöhe z , bezw. ein durch Vergleich mit der Geschwindigkeitshöhe $w^2/2g$ gewonnener Widerstandskoeffizient.

a) Über die *konzentrierten Widerstände* ist, abgesehen von den im vorigen Abschnitt behandelten Ausflusswiderständen, wenig Litteratur vorhanden. Ein Versuch, die Vorgänge bei plötzlichen Verengungen und Erweiterungen eines Rohres zu berechnen, findet sich bereits bei *Navier*⁵¹). Er glaubt jedoch, die Widerstandshöhe bei plötzlicher Rohrerweiterung einfach, wie bei inkompressiblen Flüssigkeiten⁹⁶), als *Carnot'schen* Stossverlust

$$z = \frac{(w_1 - w_2)^2}{2g}$$

95) Ausgeführt im Laboratorium für technische Physik zu München.

96) Vgl. Encykl. IV 20, 7 (*Forchheimer*).

setzen zu dürfen. Erst *Grashof*⁹⁷⁾ zeigte 1875, dass man bei kompressiblen Flüssigkeiten im Falle einer plötzlichen Rohrerweiterung

$$z = \frac{(w_1 - w_2)^2}{2g} + p_1 (v_1 - v_2) + \int_1^2 p dv$$

setzen müsse. Im besonderen entwickelte er⁹⁸⁾ unter Berücksichtigung der Wärmevorgänge die Formeln für einen Widerstandskoeffizienten, der nach dem Muster der Hydraulik

$$\xi = \frac{2gz}{w^2}$$

gesetzt wird, unter der vereinfachenden Annahme, dass die Zustandsänderung während der Einwirkung des Widerstands als eine Polytrope $p v^m = \text{const.}$ angenommen werden darf. Mit diesen Formeln unterzieht er einige Versuche von *Weisbach*⁶⁸⁾⁶⁹⁾ über Knieröhren usw. einer Neuberechnung. Er entwickelt auch die Beziehungen für den Widerstand einer plötzlichen Verengung mit darauffolgender Erweiterung und erläutert die ziemlich verwickelten Formeln durch Zahlenbeispiele.

Anmerkung. Mit der eben besprochenen Aufgabe ist durch die Art der Behandlung (Anwendung des Satzes von der Bewegungsgröße⁹⁹⁾) die Theorie der *Strahlapparate* verwandt. Es gehört zu diesen das Lokomotivenblasrohr (vgl. hierüber die Monographie von *Zeuner*⁶¹⁾), ferner das Dampfstrahlgebläse; grosses theoretisches Interesse bietet auch die Dampfstrahlpumpe von *Giffard* (der sogenannte Injektor, dessen wärmetheoretische Analyse auch von *Zeuner*¹⁰⁰⁾ gegeben worden ist), sowie der Strahlkondensator von *Körting*.

Die Behandlung dieser Dinge musste hier unterbleiben, da eine Anzahl Beziehungen, die besser in die Referate über Hydraulik passen, hierzu hätten erörtert werden müssen. Die Eigenart der vorgenannten Apparate erlaubt fast durchgängig, die wärmetheoretische Bestimmung der in ihnen auftretenden Mischungsvorgänge, ohne Hinzunahme der Dynamik, vorweg zu behandeln. In dynamischer Beziehung unterscheiden sie sich in nichts anderem von den im Artikel IV 21 (*Grübler*) zu behandelnden Strahlpumpen, als dass das Mischungsvolumen nicht gleich der Summe der zuströmenden Volumina ist, sondern sich durch die vorhergehende thermische Untersuchung bestimmt.

97) Masch.-L. § 76.

98) Masch.-L. § 108.

99) Encykl. IV 20, 2b (*Forchheimer*).

100) Civiling. 6 (1860), p. 311; vgl. auch p. 322.

b) Die *kontinuierlichen Widerstände* werden hier durchgängig nach dem in der Hydraulik üblichen Ansatz¹⁰¹⁾

$$dz = \xi_1 \frac{w^3}{2g} dx$$

in Rechnung gesetzt; dx bedeutet dabei ein Längenelement in der Rohraxe gemessen, ξ_1 einen Widerstandskoeffizienten, der zumeist als Funktion des Rohrquerschnitts angesehen wird, manchmal aber als auch von der Geschwindigkeit abhängig betrachtet wird. *Girard*¹⁰²⁾, *Navier*⁵¹⁾ und andere setzten, ganz entsprechend den Ansätzen in der Hydraulik $\xi_1 = \beta \times \text{Umfang} : \text{Fläche des Querschnitts}$, also für den Kreisquerschnitt (Durchmesser d)

$$\xi_1 = \frac{4\beta}{d}.$$

Bezüglich der Werte von β (eine reine Zahl) ergeben die verschiedentlich angestellten Versuchsreihen sehr widersprechende Resultate. Während ältere Experimente¹⁰³⁾ sowie auch neuere von *Zeuner*¹⁰⁴⁾ für Rohrdurchmesser von 0,5 ~ 3 cm β ziemlich konstant = 0,00594 ~ 0,0064 ergeben, zeigen andere Versuche merkliche Abhängigkeit vom Durchmesser und von der Geschwindigkeit; die von *Grashof*¹⁰⁵⁾ neuere berechneten Versuche von *Weisbach*⁶⁸⁾⁶⁹⁾

$$(d = 1 \sim 2,5 \text{ cm}, \quad w = 30 \sim 110 \text{ m/sec})$$

werden gut durch die Formel

$$\beta = \frac{0,0028}{d^{0,36} w^{0,1675}}$$

dargestellt (d und w in Metern). Die Versuche an technischen Druckluftleitungen¹⁰⁶⁾ ($d = 7 \sim 30$ cm) ergaben β unabhängig von w , nämlich

$$\beta = \frac{0,00242}{d^{0,81}}.$$

Ein ähnliches Gesetz wurde übrigens auch schon früher (für $d = 1 \sim 3$ cm) von *Pecqueur*⁵⁵⁾ gefunden: $\beta = \text{const}/d^{\frac{1}{3}}$. In den theoretischen Arbeiten über die Strömung mit Widerständen (vgl. hierüber den folgenden Abschnitt), wird ξ_1 ausnahmslos als unabhängig von der Geschwindigkeit, also als Funktion des Durchmessers allein eingeführt.

101) Encykl. IV 20, 4 (*Forchheimer*).

102) Ann. chim. phys. 16 (1821), p. 129 = Ann. Phys. Chem. (2) 2 (1824), p. 59.

103) Vgl. ⁵⁰⁾ (*Aubuisson, Buff*), ⁵⁵⁾ (*Pecqueur*).

104) Therm. I, 2. Aufl., § 48.

105) Masch.-L., § 106.

106) Eine Zusammenstellung davon findet sich bei *H. Lorenz*, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 36 (1892), p. 621 u. 835.

20. Strömung durch Röhren und Düsen¹⁰⁷). Die verlustfreie Strömung durch Röhren von veränderlichen Querschnitt ist bereits in Nr. 17 besprochen. Hier handelt es sich also um das Studium der durch Widerstände beeinflussten Bewegungen. Die kontinuierlichen Widerstände werden in der in voriger Nummer dargelegten Weise in Ansatz gebracht; der Koeffizient ξ_1 pflegt dabei als eine im übrigen beliebige Funktion des Rohrdurchmessers betrachtet zu werden.

Schliesst man Wärmeleitung aus¹⁰⁸), so lauten die Grundgleichungen (a), (b) und (d) hier:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & Gv = Fw, \\ \text{(b)} \quad & wdw + gvd p + \xi_1 \frac{w^2}{2} dx = 0, \\ \text{(d)} \quad & w^2 = 2g(i_1 - i); \end{aligned}$$

i_1 ist dabei die Erzeugungswärme im Anfangszustand $p_1 v_1$, bei welchem $w = 0$ ist. Ist i als Funktion von p und v gegeben, so lassen sich aus Gl. (a) und (d) bei bekanntem p , F und G die Grössen v und w bestimmen, eine für Auswertung von Versuchen sehr nützliche Beziehung¹⁰⁹). Hat man hierdurch v und w kennen gelernt, so liefert Gl. (b) Aufschluss über ξ_1 .

Durch Elimination von dv und dw kann $\frac{dp}{dx}$ als Funktion von p , v , ξ_1 und $\frac{1}{F} \frac{dF}{dx}$, oder, nach Vorstehendem, wenn noch F und ξ_1 als Funktionen von x gegeben sind, als Funktion von p , x und G erhalten werden. Für ein gegebenes G lässt sich also die Aufgabe auf die Lösung einer Differentialgleichung $\frac{dp}{dx} = f(p, x)$ zurückführen.

Diesen Weg haben *H. Lorenz*¹¹⁰) und *L. Prandtl*¹¹¹) — unter der vereinfachenden Annahme des Gasgesetzes — beschritten. In seiner allgemeinen Bedeutung scheint er von *A. Stodola*¹¹²) zuerst klar erkannt worden zu sein. Auf demselben Gedanken beruht auch das

107) Vgl. hiermit Encykl. IV 20 (*Forchheimer*) 5 b) und d).

108) Auf die *Grashof'sche* Theorie der Luft- und Dampf bewegung in Röhren mit Wärmeleitung ist schon hingewiesen worden⁹⁸). Die Besprechung der ziemlich verwickelten Rechnungen mag hier unterbleiben, da sich weitere Arbeiten nicht daran angeknüpft haben.

109) Anscheinend unabhängig von *Stodola*¹¹²) und *Büchner*⁴²) gefunden; in etwas anderer Weise von *A. Fliegner*¹¹⁵) benutzt.

110) *Phys. Zeitschr.* 4 (1903), p. 333 = *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 47, p. 1600.

111) *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 48 (1904), p. 348.

112) *Dampfturb.* § 26 (§ 7).

zeichnerische Verfahren von *G. Fanno*¹¹³), der im *T-s*-System mit Hilfe der Kurven $i = \text{const.}$ und $v = \text{const.}$ unter Anwendung von Gl. (a) und (d) Kurven $\frac{G}{F} = \text{const.}$ ermittelt, und dann für eine gegebene Röhre u. s. w. die zu einem bestimmten *G* gehörige Zustandskurve durch schrittweises Vorgehen gewinnt.

Für permanente Gase findet man mit $i = \frac{\kappa}{\kappa - 1} pv$, dass hier w einfach als Funktion von $\frac{pF}{G}$ dargestellt werden kann. Zur Diskussion von $\frac{dp}{dx}$ wird zweckmässig die dem jeweiligen Zustande p, v entsprechende Schallgeschwindigkeit $a = \sqrt{\kappa g p v}$ eingeführt.

Erreicht die Strömungsgeschwindigkeit irgendwo die Schallgeschwindigkeit, so ist dies immer für den aus (d) erhältlichen unveränderlichen Wert

$$w = a' = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa + 1} g p_1 v_1}$$

der Fall (*Zeuner*⁸³), (*Lorenz*¹¹⁰). Das am meisten Ausschlag gebende Glied der Formel für $\frac{dp}{dx}$ hat den Faktor

$$\frac{2}{F} \frac{dF}{dx} - \kappa \zeta_1 \frac{w^2}{a^2};$$

man sieht, dass $\frac{dp}{dx}$ sein Vorzeichen wechselt, je nachdem w kleiner oder grösser ist als die Schallgeschwindigkeit. Für $w = a$ wird $\frac{dp}{dx} = \infty$, wenn nicht gleichzeitig der Zähler des Bruches = 0 wird. Dies trifft indes regelmässig zu, wenn in einem Rohr mit stetig veränderlichem $\frac{dF}{dx}$ die Schallgeschwindigkeit im Sinne wachsender Geschwindigkeit überschritten wird. Die Einzelheiten dieses Wertes $\frac{0}{0}$ wurden von *R. Proell*¹¹⁴) einer genaueren Feststellung unterzogen. (Vgl. auch p. 312.)

Die vorstehenden Beziehungen haben spezielle Anwendung gefunden, einmal auf das gerade cylindrische Rohr, dann in neuester Zeit auf das kegelförmige Rohr und die *Laval'sche* Dampfturbinendüse. Um diese Beispiele sei deshalb die weitere Besprechung gruppiert.

a) *Cylindrisches Rohr.* Diese Aufgabe wurde, soweit es bei dem damaligen Stande der Kenntnisse möglich war, bereits von *Navier*⁵¹) 1829 gelöst. Er verwendet — neben den Gleichungen (a) und (b) —

113) Dampfturb. § 28.

114) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48, p. 349.

an Stelle der ihm unbekanntem Gleichung (d) das einfache *Mariotte*-sche Gesetz $p v = \text{const.}$ Seine Formeln sind übrigens auch nach dem heutigen Standpunkte noch richtig, wenn man die Aufgabe so stellt, dass durch einen vollkommenen Wärmeaustausch mit der Umgebung das Gas in der Röhre auf konstanter Temperatur gehalten wird. *Navier* findet $p \cdot w = \text{const.}$ und erhält durch Integration

$$g(p_1^2 - p^2) = \left(\frac{G}{F}\right)^2 p_1 v_1 \left(\xi_1 x + 2 \log \frac{p_1}{p}\right) \quad (p = p_1 \text{ für } x = 0),$$

woraus sich das Ausflussgewicht bei gegebener Druckdifferenz ergibt. Für sehr lange Leitungen erhält man nach Unterdrückung von $\log \frac{p_1}{p}$ die Näherungsformel

$$p = p_1 \sqrt{1 - \frac{w_1^2}{g p_1 v_1} \xi_1 x}.$$

Die Strömung der Luft in einem Rohr ohne Wärmemitteilung wurde von *Grashof*³⁷⁾ 1863 untersucht. Mit der von *Zeuner*⁸³⁾ eingeführten Schallgeschwindigkeit $a' = \sqrt{\frac{2g\kappa p_1 v_1 + (\kappa - 1)w_1^2}{\kappa + 1}}$ erhält man

$$\frac{2\kappa}{\kappa + 1} \xi_1 (l - x) = \frac{a'^2}{w^2} - 1 + 2 \log \frac{w}{a'}.$$

Die Integrationskonstante l bedeutet die maximale beim Strömungszustand p_1, v_1, w_1 mögliche Rohrlänge. Für $x = l$ wird $w = a'$ und $\frac{dw}{dx} = \infty$. Der obiger Formel entsprechende Druckverlauf (aus Gl. (a)

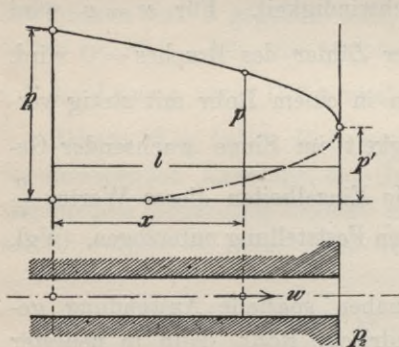


Fig. 61.

und (d) zu gewinnen) ist in Fig. 61 dargestellt; er ist durch Versuche von *Fliegner*¹¹⁵⁾ und *Zeuner*⁸³⁾ gut bestätigt. Sobald der Aussendruck p_2 hinter dem Rohrende $\leq p'$ ist, ist im Endquerschnitt $w = a'$.

b) *Kegelförmiges Rohr.* Die Strömung eines Gases durch ein kegelförmig erweitertes Rohr wurde unter der Annahme eines konstanten Widerstandskoeffizienten β (vgl. Nr. 19 b) von *R. Proell*¹¹⁶⁾ theoretisch behandelt.

Ist der Radius eines Querschnitts $r = r_1 + \alpha x$, so ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung aus der Formel

$$\frac{a'^2}{w^2} \left(\frac{w^2}{a'^2} - \varepsilon\right)^{1-\varepsilon} = \text{const. } r^4,$$

115) Schweiz. Bauzeitg. 31 (1898), p. 68, 78, 84.

116) Zeitschr. f. d. gesamte Turbinenwesen 1 (1904), p. 161 u. 2 (1905), p. 151.

wobei a' dieselbe Bedeutung wie im vorigen Absatz hat, und

$$\varepsilon = \frac{\alpha(\kappa + 1)}{\alpha(\kappa - 1) + \beta\kappa}$$

ist. Eine Diskussion der *Proell'schen* Formeln ergibt das bemerkenswerte Resultat, dass (bei hinreichend schlanken Kegeln) jedem Erweiterungsverhältnis α eine Geschwindigkeit $w' = a' \sqrt{\varepsilon}$ entspricht, die sich in der ganzen Erstreckung des Rohres konstant erhält. Ist $\alpha < \frac{1}{2} \beta \kappa$, so ist $w' < a'$ und es treten für $w > w'$ ähnliche Verhältnisse auf wie beim cylindrischen Rohr (Zustreben der Geschwindigkeit auf die Schallgeschwindigkeit u. s. w.). Für $\alpha > \frac{1}{2} \beta \kappa$, also $w' > a'$, nähert sich die Geschwindigkeit asymptotisch dem Wert w' oder Null, je nachdem sie grösser oder kleiner als a' ist. Für $\alpha = \frac{1}{2} \beta \kappa$ ($w' = a'$) ergibt sich bemerkenswerter Weise ein solcher Geschwindigkeitsverlauf, dass die Geschwindigkeit der Querschnittsfläche umgekehrt proportional ist; die zugehörige Zustandsänderung ist eine Kompression bei konstantem Volumen.

c) *Dampfturbinendüse von De Laval*. Um die im Dampf verfügbare Arbeit in möglichst regelmässiger Expansion in die kinetische Energie eines Dampfstrahls zu verwandeln, hat der schwedische Ingenieur *De Laval* 1889 eine Düse (Strahlrohr) angewandt, die hinter dem engsten Querschnitt kegelförmig erweitert ist.

Die Theorie der verlustfreien Strömung in derartigen Düsen ist bereits in Nr. 17 enthalten; vgl. auch *Zeuener*, Theorie der Turbinen¹¹⁷).

Für die praktische Berechnung der mit gesättigtem und überhitztem Wasserdampf betriebenen Düsen hat *R. Proell*¹¹⁸) eine nach *d'Ocagne'schen* Methoden¹¹⁹) entworfene graphische Rechentafel herausgegeben. Eine graphische Konstruktion mit Hilfe des *T-s*-Diagramms, die auch eine summarische Berücksichtigung der Widerstände erlaubt, wurde von *A. Koob*¹²⁰) angegeben.

Zur Untersuchung der Strömung mit Widerständen kann man (nach *Prandtl*¹¹¹) in dem Koordinatensystem von p und x die zu einem bestimmten Wert von G gehörigen Kurven gleicher Geschwindigkeit zeichnen (vgl. p. 308) — die gestrichelten Linien in Fig. 62 — und dann für eine Anzahl über die Ebene verteilter Punkte die Richtung

117) Leipzig 1899, p. 267 u. f.

118) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48 (1904), p. 1418.

119) Vgl. Encykl. I F 46 von *Mehmke*.

120) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48 (1904), p. 275, 660, 754.

$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dp}{dx}$ auftragen, woraus sich die Strömungskurven — die ausgezogenen Linien — ergeben.

Für den Doppelpunkt dieser Kurvenschar tritt der p. 309 erwähnte Fall $\frac{0}{0}$ ein. Für den Anfangsdruck p_1 , dem kleinsten, bei dem die Menge G noch durch die Düse getrieben werden kann, ergeben sich wieder zwei verschiedene Enddrücke p_o und p_u .

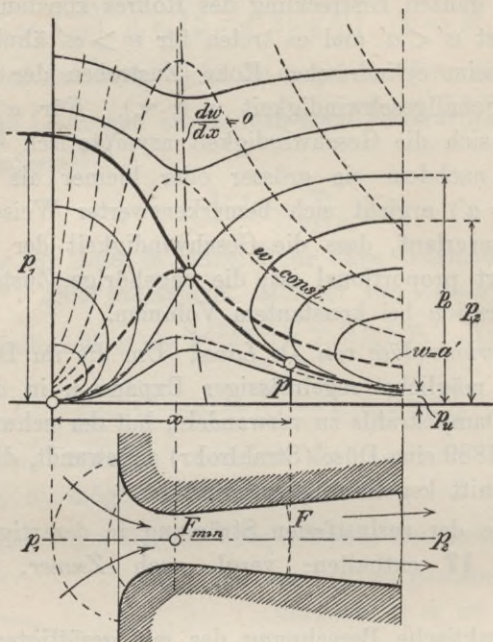


Fig. 62.

Versuche von A. Fliegner¹¹⁵⁾, A. Stodola^{41) 121)} und K. Büchner¹²²⁾ haben gezeigt, dass sich bei Gegendrücken p_2 zwischen p_o und p_u ein Übergang von der stark gezeichneten Linie zu der auf p_2 führenden einstellt. Dieser Übergang wurde von Stodola¹²¹⁾ als „Verdichtungsstoss“ gedeutet (entsprechend den Riemann'schen Diskontinuitäten bei Luftwellen mit endlichen Druckunterschieden)¹²³⁾.

Ist bei einem stationären Verdichtungsstoss der Zustand vor der Diskontinuität (p' , v' , w') gegeben, so ergibt sich daraus nach Stodola der Zustand nach dem Stoss (p'' , v'' , w'') aus den Gleichungen:

121) Dampfturb. § 24 (§ 4).

122) Dessen Abhandlung⁴²⁾ enthält auch eine Zusammenstellung verschiedener früherer Versuche.

123) Encykl. IV 19, 8 (Art. Zemplén).

$$(a^*) \quad \frac{w'}{v'} = \frac{w''}{v''},$$

$$(b^*) \quad \frac{w'^2}{v'} - \frac{w''^2}{v''} = g(p'' - p'),$$

$$(d^*) \quad w'^2 - w''^2 = 2g(i'' - i').^{124)}$$

In ihrer Anwendung auf permanente Gase wurde die Theorie des Verdichtungsstosses von *Prandtl*¹¹¹⁾ und *Proell*¹²⁵⁾ weiter ausgearbeitet; u. a. ergibt sich, bei Einführung der Schallgeschwindigkeit a' (vgl. p. 309) die einfache Beziehung: $w'w'' = a'^2$; da immer $w' > w''$ ist, so folgt hieraus, dass zum Zustandekommen eines Verdichtungsstosses $w' > a'$ sein muss.

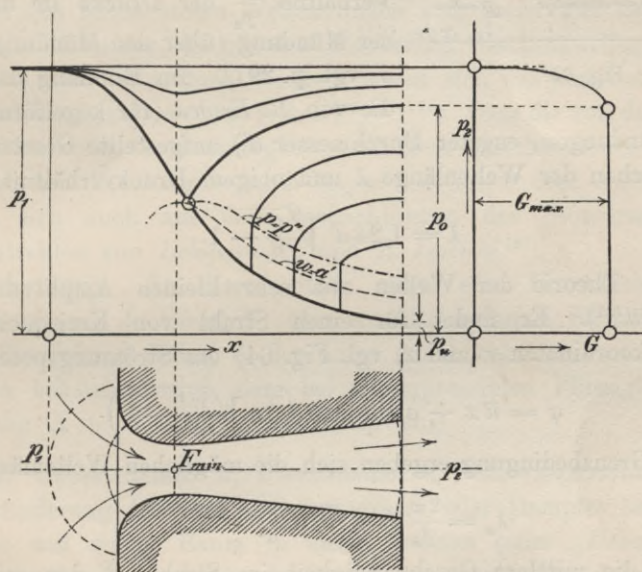


Fig. 63.

Die nach der vorstehenden Theorie für eine Lavaldüse bei einem bestimmten Anfangszustand p_1, v_1 sich ergebenden Druckkurven sind in Fig. 63 dargestellt. Das Ausflussgewicht G ist zwischen $p_2 = p_1$ und $p_2 = p_0$ veränderlich, für $p_2 < p_0$ konstant = G_{max} (was durch Versuche⁸⁹⁾ gut bestätigt ist).

Anm.: In cylindrischen Röhren sind für $w > a'$ ebenfalls Verdichtungsstöße möglich.

124) Bei *Riemann* selbst ist statt Gl. (d*) die Beziehung $p = \varphi(v)$ angenommen, was vom Standpunkt der Wärmetheorie aus unzulässig ist.

125) *Zeitschr. f. d. ges. Turbinenwesen* 1 (1904), p. 161.

21. Stationäre Wellen in einem freien Gasstrahl. E. Mach und P. Salcher¹²⁶) entdeckten 1889 bei der optischen Untersuchung von Strahlen ausströmender Druckluft (Schlierenmethode) deutlich ausgeprägte stationäre Wellen. Die Erscheinung wurde später an Luft und anderen Gasen von L. Mach¹²⁷) und R. Emden¹²⁸), an Wasserdampf von P. Emden¹²⁹), ebenfalls mit Hilfe von optischen Methoden genauer untersucht.

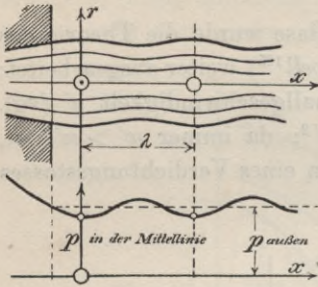


Fig. 64.

Druckbeobachtungen sind von Parenty¹³⁰) und Stodola¹³¹) gemacht worden. Parenty fand die Strahlform abhängig von dem Verhältnis $\frac{p'}{p_2}$ der Drücke in und vor der Mündung (über den Mündungsdruck p' vgl. p. 297). Im Einklang damit ist die von R. Emden (für kegelförmig verengte Mündungen, engster Durchmesser d') aufgestellte Gesetzmässigkeit zwischen der Wellenlänge λ und obigem Druckverhältnis:

$$\lambda = 1,24 d' \sqrt{\frac{p'}{p_2} - 1}.$$

Eine Theorie der Wellen mit sehr kleinen Amplituden gab L. Prandtl¹³²). Er findet für einen Strahl von Kreisquerschnitt (Cylinderkoordinaten r und x , vgl. Fig. 64) das Strömungspotential

$$\varphi = \bar{w}x + a \sin \beta x J_0\left(\beta r \sqrt{\frac{\bar{w}^2}{a^2} - 1}\right).$$

Aus der Grenzbedingung ergeben sich die möglichen Wellenlängen zu

$$\lambda_n = \frac{2\pi}{\beta_n} = \bar{d} \frac{\pi}{\alpha_n} \sqrt{\frac{\bar{w}^2}{a^2} - 1},$$

wobei \bar{w} die mittlere Geschwindigkeit im Strahl, \bar{d} den mittleren Strahldurchmesser und α_n die n^{te} Wurzel der Bessel'schen Funktion J_0 bedeutet. β_n ist mittels der letzten Gleichung durch α_n erklärt und für β ist in der vorletzten Gleichung einer der Werte β_n einzutragen.

126) Wien Ber. 98^{2a} (1889), p. 1303; Ann. d. Phys. (3) 41, p. 144.

127) Wien Ber. 106^{2a} (1897), p. 1025.

128) Über die Ausströmungserscheinungen permanenter Gase, Leipzig 1899. Auszüglich in Ann. d. Phys. (3) 69 (1899), p. 264.

129) Die Ausströmungserscheinungen des Wasserdampfes, Diss. Basel (München) 1903.

130) Paris C. R. 118 (1894), p. 183; Ann. chim. phys. 12 (1897), p. 289.

131) Dampfturb. § 35 (§ 11).

132) Phys. Zeitschr. 5 (1904), p. 599.

Aus dem Auftreten von stationären Wellen haben *Parenty*¹³⁰), *R. Emden*¹²⁸) und *A. Fliegner*¹³³), indem sie dieselben als ebene Schallwellen betrachteten, geschlossen, dass der Strahl sich mit Schallgeschwindigkeit bewege und dass überhaupt die Geschwindigkeit eines stationären Gasstromes nicht über die Schallgeschwindigkeit hinauskommen könne¹³⁴). Die Expansionsarbeit von p' (Mündungsdruck) bis p_2 (Aussendruck) sollte dabei vollständig in „Wellenenergie“ verwandelt werden. Dem gegenüber lehrt die vorstehende Beziehung für die Wellenlänge, dass diese stationären Wellen, die im Gegensatz zu Schallwellen auch Transversalbewegung aufweisen, nur möglich sind, wenn die Strahlgeschwindigkeit \bar{w} grösser als die Schallgeschwindigkeit ist.

Bei den beobachteten Wellen finden sich meist gut ausgeprägte Diskontinuitäten vor, die mit den *Mach'schen* Geschosswellen¹³⁵) Ähnlichkeit haben. Aus ihren Winkeln lassen sich wie dort Schlüsse auf die Geschwindigkeit $w (> a)$ ziehen¹²⁶)¹²⁷)¹¹¹). Dass die von der Theorie geforderten hohen Geschwindigkeiten wirklich erreicht werden (auch bei gewöhnlichen Mündungen durch Expansion hinter dem Ausflussrohr), ergibt sich auch aus den Beobachtungen des Stossdruckes von Dampfstrahlen von *Delaporte*¹³⁶) und *E. Lewicki*¹³⁷).

Bemerkung. An dieser Stelle möge eine Untersuchung von *A. Stodola* und *A. Hirsch*¹³⁸) über zweidimensionale Strömung eines Gases Erwähnung finden, in der unter der Annahme $p v = \text{const.}$ das Problem behandelt wird, dem bei inkompressiblen Flüssigkeiten die Strömung $X + i Y = (x + i y)^n$ entspricht.

22. Überströmen. a) *Überströmen im Beharrungszustande.* Zur Herabminderung des Druckes eines Gases oder Dampfes beim Überströmen von einem Raum in einen zweiten (zum „*Drosseln*“ desselben) werden Verengungen des Strömungsquerschnitts (durch Ventile, Klappen u. s. w.) angewandt. Ist die Geschwindigkeit weiter ab von der

133) Zürich Vierteljahrsh. Naturf. Ges. 47 (1902), p. 21; Schweiz. Bauzeitg. 43 (1904), p. 104 u. 140.

134) Die Ansicht, dass die Luft keine größere Geschwindigkeit als Schallgeschwindigkeit annehmen könne, wurde schon früher von *C. Holtzmann* (Lehrbuch des theor. Mechanik, Stuttgart 1861, p. 376) vertreten, mit der gleichfalls unzutreffenden Begründung, dass die Aussenluft nicht schneller als mit Schallgeschwindigkeit ausweichen könne.

135) Encykl. IV 18, 4, Fussnote 52 (*Cranz*).

136) Rev. de mécanique 10 (1902), p. 466.

137) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 47 (1903), p. 441, 491, 525 = Forschungsarb. Heft 12, p. 73 u. f.

138) Dampfturb. § 95 (§ 35).

Verengung diesseits und jenseits gering genug, so dass die kinetische Energie dort ausser Betracht bleiben darf, so giebt Gleichung (d), wenn noch von Wärmezufuhr und Höhendifferenzen abgesehen wird:

$$i_1 = i_2.$$

Über den Anteil der „Drosselung“ am Kreisprozess der Kaltdampfmaschine vgl. Nr. 14.

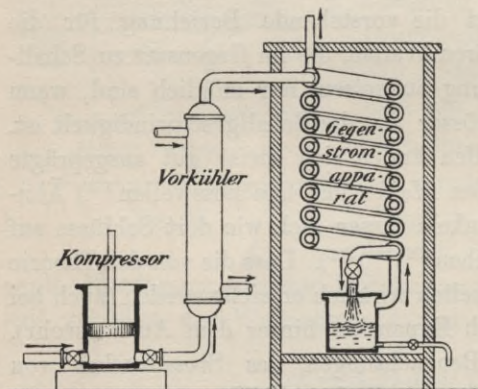


Fig. 65.

Diese Abkühlung bei Drosselung ist in dem Luftverflüssigungsverfahren von *Linde*¹⁴⁰⁾ technisch verwertet. Es wird hierbei (vgl. die Fig. 65) in einem Gegenstromapparat (Wärmeaustauscher) die unter einem sehr hohen Druck ankommende Luft durch die ihr entgegengerichtete bereits entspannte Luft abgekühlt, so dass sich die Temperatur am untern Ende des Gegenstromapparates allmählich bis auf die Verflüssigungstemperatur erniedrigt.

b) *Überströmen bei konstantem Gefäßvolumen.* Die Vorgänge beim Überströmen eines Gases oder Dampfes aus einem Gefäß in ein anderes, in dem der Druck geringer ist, wurden unter der Annahme, dass durch die Gefäßwände keine Wärmeleitung stattfindet, und dass der augenblicklich mit wesentlicher kinetischer Energie behaftete Teil des Gases jederzeit nur einen zu vernachlässigenden Bruchteil der ganzen Gasmenge ausmacht, von *J. Bauschinger*¹⁴¹⁾ 1863 einer ausführlichen Behandlung unterzogen (vgl. auch *Zeuner*, Therm. I,

Bei idealen Gasen ergibt sich mit $i = \gamma_p T$ aus dem Vorstehenden $T_1 = T_2$. *Joule* und *W. Thomson*¹³⁹⁾ fanden diese Beziehung in ihren bekannten „Versuchen mit dem Wattepfropfen“ bei den wirklichen Gasen nicht genau bestätigt; sie erhielten eine Abkühlung nach der Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{C}{T^2}.$$

Für p in kg/m^2 ist bei Luft $C = 2$ zu setzen.

139) Encykl. V 3, 23 (*Bryan*).

140) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 39 (1895), p. 1157 (Vortrag von Schröter); Ann. Phys. Chem. (3) 57 (1896), p. 328, „Erzielung niedrigster Temperaturen“.

141) Zeitschr. f. Math. u. Phys. 8 (1863), p. 81 u. 153 (Überströmen von Gasen), p. 429 (Überströmen von Wasserdampf). Dort findet sich weitere Litteratur.

§ 35, 37). Es seien V_1 und V_2 die beiden Volumina, G_1 und G_2 die anfänglichen Gas- (oder Dampf-) Gewichte¹⁴²⁾ in den Gefässen, G_x und G_y die augenblicklichen Gewichte.

Dann gelten die Beziehungen, dass das Gesamtgewicht und der gesamte Energiegehalt der beiden Gefässe konstant sind:

$$G_x + G_y = G_1 + G_2,$$

$$G_x u_x + G_y u_y = G_1 u_1 + G_2 u_2.$$

Ferner ist $G_x v_x = V_1$ und $G_y v_y = V_2$.

Im Ausflussgefäss findet adiabatische Expansion des jeweils zurückgebliebenen Gasquantums statt; hierdurch bestimmt sich sehr einfach die zu einem gegebenen augenblicklichen Druck gehörige Energie dieses Gefässes und damit nach obigem auch die zugehörige des zweiten Gefässes. In diesem wird die Energie durch das Einströmen der Menge dG_y um $dG_y(u' + p_y v' + \frac{w'^2}{2g})$ vermehrt (u', v' im Strahl hinter der Mündung). Für die Veränderung von u in beiden Gefässen erhält man so (mit $dG = dG_y = -dG_x$)

$$du_x = -p_x v_x \frac{dG}{G_x}; \quad du_y = (p_x v_x + u_x - u_y) \frac{dG}{G_y}.$$

Ist $u = f(p, v)$ gegeben, so ergeben sich Gleichungen für p_x und p_y als Funktionen der Gewichte G . Die Einführung der Zustandsgleichung (Berechnung von T) lehrt, dass als Kompensation zu der adiabatischen Abkühlung im ersten Gefäss im zweiten eine erhebliche Temperatursteigerung eintritt.

Für das Ende des Überströmens, das sich in endlicher Zeit vollzieht (bei kleineren Druckunterschieden ist diese Zeit dem Ausdruck

$\frac{V}{\mu F_0 \bar{p}} \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{2g\bar{v}}}$ proportional¹⁴³⁾), wird $p_x = p_y$; für permanente Gase stellt sich hierbei als Enddruck ein

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}.$$

142) Hier nicht Gewichte pro Zeiteinheit, sondern einfach Gewichte!

143) Über den zeitlichen Verlauf der Ausfluss- und Einströmungsvorgänge findet man Notizen bei *de Saint-Venant* und *Wantzel*⁵⁵⁾, *Weisbach*⁵⁶⁾, § 428, besonders aber bei *Grashof*, *Masch.-L.* § 121 u. 122; neuerdings bei *Schüle*⁵⁴⁾. An dieser Stelle mag auch Erwähnung finden, dass *Zeuner* in seinem „Lokomotivblasrohr“⁶¹⁾, p. 199 u. f. den zeitlichen Verlauf des Auspuffvorganges bei einem Dampfzylinder theoretisch verfolgt hat, unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der von der Steuerung dem Dampf dargebotenen Ausströmungsöffnung. — Der zeitliche Verlauf des Einströmens des Kesseldampfes in den Cylinder wurde neuerdings von *V. Blaess* (*Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 49 (1905), p. 697) und

Als Spezialfälle des Vorstehenden sind besonders das Ausströmen eines komprimierten Gases in die freie Atmosphäre und das Eindringen von Luft in ein evakuiertes Gefäß von Bedeutung; im letzteren Falle wird die Temperatur im Gefäß

$$T_y = \kappa T_1 - \frac{G_2}{G_y} (\kappa T_1 - T_2);$$

ist das Gefäß zuerst luftleer ($G_2 = 0$), so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, dass T_y während des Einströmens konstant $= \kappa T_1$ ist.

23. Dampfturbinen. Hier mögen einige Worte über diese Maschinen Platz finden, in denen die kinetische Energie des strömenden Dampfes nutzbar gemacht wird. Man unterscheidet wie bei den Wasserturbinen¹⁴⁴⁾ Reaktions- und Aktions-Turbinen (Überdruck- und



Fig. 66.

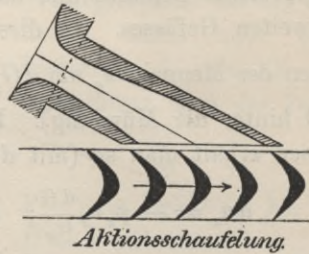


Fig. 67.

Druck-Turbinen), je nachdem im Laufrade eine wesentliche Geschwindigkeitsvermehrung stattfindet oder nicht (vgl. Fig. 66 und 67). Eine weitere Unterscheidung ist die in einstufige und mehrstufige Turbinen,

je nachdem das ganze Druckgefälle in einem Rad verarbeitet wird, oder der Dampf nach einander durch eine Reihe von Rädern tritt, und so seine Energie stufenweise abgibt.

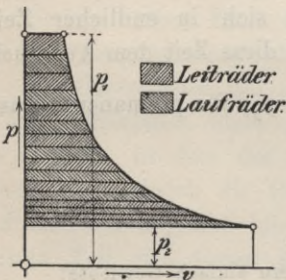


Fig. 68.

Neben Druckabstufung (Expansion von Rad zu Rad) findet man auch Geschwindigkeitsabstufung, wobei die in den Düsen erzeugte Geschwindigkeit in mehreren Rädern schrittweise verringert wird. Die Stufen werden angewandt, um die sonst sehr hohen

Schaufelgeschwindigkeiten (200—400 m/sec) zu ermässigen.

Die Dampfarbeit lässt sich an der Hand der Diagramme von P. Debye (Ber. d. Aachener Bez.-Ver. deutsch. Ing. 7. Juni 1905) behandelt und zu einer Theorie der Abmessungen der Steuerungskanäle verwertet.

144) Encykl. IV 21 (Grübler).

Nr. 16 zeichnerisch verfolgen; für verlustlosen Arbeitsvorgang entsprechen diese Diagramme genau denen für eine verlustlose Kolbendampfmaschine. Fig. 68 giebt das Diagramm einer vielstufigen Reaktionsturbine.

Die ersten technisch verwertbaren Turbinen waren die von *C. A. Parsons* (1885) — eine vielstufige Reaktionsturbine — und die von *G. De Laval* (1893)¹⁴⁵ — eine einstufige Aktionsturbine. In neuerer Zeit sind als vielstufige Aktionsturbinen mit Druckstufen die *Rateau-* und *Zoellyturbine* hinzugekommen. Eine Aktionsturbine mit Geschwindigkeitsabstufung ist die von *Curtis*.

Die Litteratur über Dampfturbinen, erst sehr spärlich, ist in den letzten Jahren stark im Zunehmen begriffen; den Lesern der Encyclopädie sei besonders das *Stodola'sche* Buch empfohlen, in dessen dritter Auflage (1905) die meisten neueren Arbeiten Berücksichtigung gefunden haben. Als kürzere zusammenfassende Aufsätze seien noch genannt die Abhandlung von *A. Rateau* in der *Revue de mécanique* 7 (1900), p. 167, ferner der Artikel „Dampfturbinen“ in *Lueger's* Lexikon der gesamten Technik, 2. Aufl. Stuttgart 1905, Bd. II, p. 624, von *R. Proell*. Besonders dieser letztere Aufsatz enthält zahlreiche Litteraturnachweise.

145) Die Jahreszahlen beziehen sich auf die erste Ausstellung der Maschinen.

(Abgeschlossen im Juli 1905.)

C. MOLEKULARPHYSIK.

Vorbemerkung der Redaktion.

Vom mathematischen Standpunkte kann man im Zweifel sein, ob eine Darstellung der chemischen Atomistik (Art. 6) in den Rahmen einer mathematischen Encyclopädie gehört, da es sich bei den chemischen Grundgesetzen nur um einfachste arithmetische Beziehungen und bei den Strukturformeln (ebenen und räumlichen) nur um reichlich elementargeometrische Bilder handelt. Vom Standpunkte der allgemeinen Naturerkenntnis aber wird man eine Darstellung der mathematischen Grundlagen der Chemie nicht vermissen wollen. Denn es giebt in der gesamten Physik der Materie schwerlich ein Kapitel, welches sich an Tragweite und zahlenmässiger Präzision mit der chemischen Atomistik vergleichen liesse. Ausserdem bildet dieses Kapitel die notwendige Grundlage für die mathematisch weiter ausgearbeitete physikalische Chemie und für die kinetische Theorie der Materie. Es kommt hinzu, dass die chemische Atomistik überall das Walten tieferer mathematischer Gesetze ahnen lässt — man denke z. B. an das periodische System der Elemente — und dass uns die neueste Entwicklung der Dinge hoffen lässt, diese latente Mathematik in nicht allzu ferner Zeit zu aktueller Mathematik ausreifen zu sehen.

V 6. CHEMISCHE ATOMISTIK.

VON

F. W. HINRICHSSEN UND L. MAMLOCK

IN AACHEN

IN BERLIN.

NEBST ZWEI BEITRÄGEN VON E. STUDY.

Inhaltsübersicht.

I. Die Grundbegriffe der chemischen Atomistik in historischer Entwicklung. Von F. W. Hinrichsen.

1. Die Atomistik bis zum Ende des 18. Jahrhunderts.
2. *B. J. Richter.*
3. *Proust und Berthollet.*
4. *Dalton.*
5. *Gay-Lussac's* gasvolumetrische Messungen.
6. Die *Avogadro'sche* Hypothese.
7. *Berzelius'* Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen.
8. Entwicklung der organischen Chemie.
9. Valenztheorie und Strukturchemie.
10. Das periodische System der Elemente.
11. Abhängigkeit der Eigenschaften von Elementen von ihrer Stellung im periodischen System.
12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik.
13. Die absolute Grösse der Atome.
14. Bedeutung der chemischen Atomistik in erkenntnistheoretischer und systematischer Beziehung.

II. Stereochemie. Von L. Mamlock.

15. Einleitung.

A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.

a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

16. Das Kohlenstofftetraëder.
17. Symmetrieebenen im Kohlenstofftetraëder.
18. Enantiomorphe Formen.
19. Die racemische (r) Verbindung

b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

- 20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen.
- 21. Spaltung durch Anwendung von Organismen.
- 22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur).
- 23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung.
- 24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung.
- 25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.
- 26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.

c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

- 27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
- 28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
- 29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoisomeren.
- 30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
- 31. Konfigurationsbestimmung bei Stereoisomeren.

d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

- 32. Allgemeines.
- 33. Die Hypothese von *Guye* und *Crum Brown*.
- 34. Die optische Superposition.
- 35. Das Gesetz von *Oudemans-Landolt*.

e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.

- 36. Geometrische Isomerie.
- 37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer.

f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

- 38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen.
- 39. Die Stereochemie des Kamphers.
- 40. Die Stereochemie des Benzols.

B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels etc.

- 41. Dreiwertiger Stickstoff.
- 42. Fünfwertiger Stickstoff.
- 43. Das asymmetrische Stickstoffatom.
- 44. Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom.

III. Anhang. Von *E. Study*.

- 45. Spekulationen über die Atomgewichte.
- 46. Kombinatorische Fragen.

Litteraturübersicht.

Lehrbücher. Zu I.

- H. Kopp*, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1844.
- E. v. Meyer*, Geschichte der Chemie, Leipzig 1894.
- A. Ladenburg*, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Braunschweig 1887, 2. Aufl.

W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2 (2) 1902/3.

W. Nernst, Theoretische Chemie, 1900, 3. Aufl., Stuttgart.

Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, Breslau 1862; 6. Aufl., besorgt von *Rimbach* 1904.

G. Rudolf, Das periodische System, deutsch von *H. Riesefeld*, Hamburg und Leipzig 1904.

Lehrbücher. Zu II.

J. H. van't Hoff, La chimie dans l'espace, Rotterdam 1875, deutsch von *F. Herrmann*, Braunschweig 1877.

J. H. van't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887.

K. Auwers, Die Entwicklung der Stereochemie, Heidelberg 1890.

J. H. van't Hoff u. *W. Meyerhoffer*, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1892.

J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894, 2. Aufl.

A. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, Breslau 1893. 2. Aufl. Leipzig 1904.

C. A. Bischoff u. *P. Walden*, Handbuch der Stereochemie, Frankfurt a. M. 1894.

Ed. G. Monod, Stéréochimie, Paris 1895.

H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1898.

A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904.

I. Die Grundbegriffe der chemischen Atomistik in historischer Entwicklung¹⁾. Von *F. W. Hinrichsen*.

1. Die Atomistik bis zum Ende des 18. Jahrhunderts²⁾. Die atomistische Hypothese ist auf chemischem Boden erstanden. Schon in den ältesten Zeiten hat man die Annahme gemacht, dass die Materie nicht bis in das Unendliche teilbar sei, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze. Jedoch sind die klassischen Anschauungen wesentlich von den heutigen chemischen Theorien verschieden. Man setzte wohl voraus, dass alle Körper aus diskreten kleinsten Teilchen zusammengesetzt wären, aber diese sollten aus einer hypothetischen, indifferenten Urmaterie bestehen, welche erst durch die Aufnahme bestimmter Mengen der zuerst von *Empedokles* angegebenen, später von *Aristoteles* aufgenommenen und meist nach ihm benannten Grundelemente Feuer, Wasser, Luft und Erde die Eigenschaften eines bestimmten Stoffes erhielt. Das Feuer war wesentlich für den Zustand warm und trocken, das Wasser für kalt und feucht, die Luft vereinigte in sich die Eigenschaften warm und feucht, die Erde endlich kalt und trocken. Die Thatsache, dass allen Körpern dieselbe indifferente Urmaterie gemeinsam war, sowie der Umstand, dass die

1) Unter teilweiser Benutzung meiner Monographie „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre“, Stuttgart 1902.

2) S. die in der Litteraturübersicht zitierten Werke über die Geschichte der Chemie, sowie *K. Lasswitz*, Geschichte der Atomistik 1890.

beiden letzteren Elemente des *Aristoteles* mit den beiden ersten immer je eine Eigenschaft teilten, liess von vornherein die gegenseitige Umwandlung chemischer Substanzen als möglich erscheinen, eine Anschauungsweise, die den Bestrebungen der gesamten Alchimie ihr charakteristisches Gepräge gab.

Auch während dieser grossen Periode in der Geschichte unserer Wissenschaft blieb die alte Anschauung in vollem Maasse bestehen, nur die Namen wechselten. An die Stelle der vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde traten mit *Geber* Quecksilber und Schwefel, mit *Basilius Valentinus* als drittes noch das Salz, Grundstoffe, welche mit den heute so bezeichneten nur den Namen gemeinsam hatten und oft direkt als „philosophisches Quecksilber“ u. s. w. von den betreffenden chemischen Individuen unterschieden wurden. Das Quecksilber war wesentlich für metallische Eigenschaften, der Gehalt an Schwefel bestimmend für Geruch und Brennbarkeit, das Salz endlich bedingte die Löslichkeit und den Geschmack der Verbindungen.

Der erste, der die Begriffe Element und chemische Verbindung schärfer präzisirte, war *Robert Boyle*. Dieser eigentliche Begründer der modernen Chemie verurteilt auf das schärfste die Bestrebungen seiner Zeitgenossen, nur in Verfolgung alchemistischer und iatrochemischer Tendenzen sich mit der Wissenschaft zu beschäftigen, und stellt die Forderung auf, als Philosoph nur um der Erkenntnis willen chemische Versuche anzustellen und einzig und allein auf die That-sachen des Experimentes gestützt Theorien zu bilden. Er versteht unter Elementen die unzerlegbaren Komponenten der Substanzen. Durch Vereinigung mehrerer solcher Elemente zu größeren Komplexen entstehen die Verbindungen, die er zuerst von mechanischen Gemengen und Lösungen unterscheidet. Nach seiner Korpuskulartheorie sind alle Körper aus kleinen Partikelchen zusammengesetzt, die unter dem Einflusse gegenseitiger Anziehung zu neuen Substanzen zusammenzutreten vermögen. Aber auch *Boyle* noch nahm als Stoff dieser Partikeln dieselbe indifferente Urmaterie wie seine Vorgänger an.

Erst um die Wende des 18. und 19. Jahrhunderts begann sich jener vollständige Wandel in den chemischen Anschauungen vorzubereiten, der zur Aufstellung der auch heute noch gültigen Theorien führte. Unter den Begründern der modernen Auffassungen ist neben *Lavoisier*³⁾, der als erster die Natur der Verbrennungserscheinungen aufklärte und genaue quantitative Messungen anstellte, vornehmlich *Richter* zu nennen, der Vater der chemischen Stöchiometrie.

3) *Lavoisier*, Oeuvres, 4 vol. 1864—1868.

2. B. J. Richter⁴⁾. Bei seinen stöchiometrischen Bestimmungen geht *Richter* von der Beobachtung aus, dass beim Vermischen zweier neutral reagierender Salze, auch wenn chemische Umsetzung zwischen ihnen eintritt, die Neutralität der Lösung doch erhalten bleibt. Er zieht aus dieser Thatsache den Schluss, dass zur Neutralisation bestimmter Mengen a und b von zwei Basen dieselbe Menge c einer Säure, ebenso aber auch eine bestimmte Menge d einer anderen Säure nötig sei. Mit anderen Worten: Säure und Base verbinden sich zu neutralem Salz in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, dieselbe Säuremenge c , die eine bestimmte Basenmenge a zu neutralisieren vermag, ist auch erforderlich, um eine bestimmte Menge b einer anderen Base zu neutralisieren, und umgekehrt. Indem *Richter* die relativen Mengen von Säure und Base bestimmt, welche zur Neutralisation erforderlich sind, gelangt er zu der „Massenreihe“ der Säuren und Basen. In seiner mathematisch alchemistischen Art drückt er diesen „Lehrsatz, die quantitative chymische Ordnung betreffend“⁵⁾ folgendermassen aus: „Wenn P die Masse eines determinierenden Elementes, wo die Massen seiner determinierten Elemente a, b, c, d, e u. s. w. sind, Q aber die Masse eines anderen determinierenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinierten Elemente $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ u. s. w. sind, doch so, dass jederzeit a und α, b und β, c und γ, d und δ, e und ε einerlei Element bezeichnen, und sich die neutralen Massen $P+a$ und $Q+\beta, P+a$ und $Q+\gamma, P+c$ und $Q+\alpha$ u. s. w., so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, dass die daraus entstandenen Produkte wiederum neutral sind, so haben die Massen a, b, c, d, e u. s. w. eben das quantitative Verhältnis unter einander als die Massen $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ u. s. w. oder umgekehrt.“

Unter determinierendem bez. determiniertem Elemente ist Base bez. Säure zu verstehen.

In einem anderen Teile seiner stöchiometrischen⁶⁾ Untersuchungen beschäftigt sich *Richter* mit der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes und berechnet aus den so erhaltenen Äquivalenten die in den Oxyden enthaltenen Sauerstoffmengen.

Wie gross und unbestreitbar aber auch die Verdienste *Richter's*

4) *B. J. Richter*, „Über die neueren Gegenstände der Chemie“, I—IX. Stück Breslau und Hirschberg, 3 Bde., 1791—1798.

5) l. c. Bd. 2, p. 66, IV. Stück, 1795.

6) *Richter* selbst erdachte den Namen „Stöchiometrie“ von „στοιχείον, welches ein Etwas bedeutet, was sich nicht weiter zergliedern lässt, und μετρεῖν, welches Grössenverhältnisse finden heisst“. *E. v. Meyer*, Geschichte der Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1895, p. 160.

um das Gesetz der konstanten Proportionen sein mögen, so fanden sie doch zu seinen Lebzeiten wenig Beachtung und Anerkennung. Der Grund hierfür lag einmal in seiner unbeholfenen, schwer verständlichen Ausdrucksweise, von der oben ein Beispiel gegeben wurde, andererseits darin, dass er ausgehend von dem Satze, dass die Chemie nur ein Teil der angewandten Mathematik sei, mathematische Gesetzmässigkeiten auch dort aufzufinden bemüht war, wo in der That keine vorhanden waren. So glaubte er, dass die Massenreihe der Basen eine arithmetische, die der Säuren eine geometrische Reihe darstelle. Diese unrichtige Behauptung hielt er selbst für bedeutsamer als sein Neutralitätsgesetz, wengleich er andererseits auch dessen Bedeutung wohl erkannte und mehrfach ausdrücklich betonte. Durch seine wiederholten vergeblichen Versuche seine Hypothese zu halten, untergrub er selbst seinen wissenschaftlichen Ruf. So konnte es geschehen, dass das Gesetz der konstanten Proportionen noch nach *Richter's* klassischen Untersuchungen erst wieder von neuem entdeckt werden musste. Dieses Verdienst kommt *Proust*⁷⁾ zu und ist um so höher anzuschlagen, als gerade gleichzeitig die auf entgegengesetzter Grundlage fussenden Lehren *Berthollet's* vermöge der Autorität ihres Urhebers die Wissenschaft beherrschten.

3. Proust und Berthollet⁸⁾. Im Jahre 1803 erschien das berühmte Buch *Cl. L. Berthollet's* „Essai de statique chimique“, in welchem zuerst die chemische Verwandtschaft nicht als etwas Konstantes, sondern von den Versuchsbedingungen Abhängiges aufgefasst wurde. Indem *Berthollet* die chemische Verwandtschaft als der Gravitation analog betrachtete, konnte er die physikalischen Grundbegriffe auf die Chemie übertragen und gelangte so zu dem Begriffe der chemischen Masse als Mass der Verwandtschaft, welche sich ihrerseits als Produkt von Affinität und vorhandener Menge darstellen liess. Auch die Begriffe der umkehrbaren Reaktionen und des chemischen Gleichgewichtes führte er in die Wissenschaft ein und zeigte, dass z. B. bei doppelter Umsetzung zwischen zwei Salzen der Reaktionsverlauf in erster Linie von der Löslichkeit der einzelnen Salze, mithin, da die Löslichkeit eine Funktion der Temperatur ist, von letzterer abhängt. Haben wir z. B. in einer Lösung die Bestandteile Natrium, Magnesium, Schwefelsäure und Salzsäure, so scheidet sich bei niedriger Temperatur, 0°, Natriumsulfat ab, während Chlormagnesium in Lösung bleibt, bei höherer Temperatur dagegen tritt der umgekehrte Vorgang

7) J. de phys. 51 (1799), p. 173; Ann. de chim. 32 (1799), p. 26 ff.

8) *Berthollet*, „Essai de statique chimique“, 2 vols, Paris 1803.

ein, indem sich Chlornatrium und Magnesiumsulfat bilden. Dadurch, dass hier die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur erwiesen war, wurde gleichzeitig die Unbrauchbarkeit der damals üblichen Affinitätstabellen dargethan.

Insoweit enthielten *Berthollet's* Anschauungen durchaus richtige Prinzipien, die denn auch später in *Guldberg* und *Waage's*⁹⁾ Gesetz der chemischen Massenwirkung wieder aufgenommen wurden. Dagegen beging er den Fehler, die Lösungen und Legierungen ebenfalls zu den chemischen Verbindungen zu rechnen, und gelangte dadurch zu der Annahme, dass die chemischen Verbindungen innerhalb bestimmter Grenzen variable Zusammensetzung haben könnten, eine Folgerung, die er namentlich an Oxyden und basischen Salzen nachzuweisen suchte. Indem *J. L. Proust* streng zwischen Verbindungen und Gemengen unterschied, gelang es ihm, die Richtigkeit des Gesetzes der konstanten Verbindungsverhältnisse und damit die Hin-fälligkeit der *Berthollet's*chen Hypothese zu erweisen.

Der Streit zwischen *Proust* und *Berthollet* über die Konstanz der Verbindungsgewichte dauerte volle sieben Jahre — das klassische Beispiel einer wissenschaftlichen Diskussion, charakterisiert ebensowohl durch den sachlichen Ernst wie durch die zuvorkommende Höflichkeit, mit der sie von beiden Gegnern geführt wurde — und endete mit einem vollen Siege *Proust's* und der endgültigen Anerkennung des *Gesetzes der konstanten Proportionen*. Es gelang ihm nachzuweisen dass die von *Berthollet* angeführten Gegengründe bei scharfer Unterscheidung von Gemengen und Verbindungen hinfällig werden. Allerdings konnte *Proust* selbst für diese beiden Körperklassen keine absolut einwandfreien Definitionen geben, aber dazu sind wir auch heute noch nicht imstande. Es giebt eben Gemenge, welche den Kriterien für das Vorhandensein von Verbindungen vollkommen genügen, z. B. konstanter Schmelzpunkt bei isomorphen Mischungen oder konstanter Siedepunkt bei gewissen Lösungen (Salzsäure in Wasser u. s. w.), so dass auch heutigen Tages noch häufig genug Verwechslungen vorkommen. Aber *Proust* konnte doch in vielen Fällen zeigen, wie man beide Körperklassen von einander trennen kann, und vor allem an den beiden Oxydationsstufen des Zinns wie den beiden Sulfiden des Eisens nachweisen, dass die Eigenschaften von chemischen Verbindungen sich nicht kontinuierlich, sondern *sprungweise* ändern. Er hatte bereits das Material zusammen, dessen man

9) *Guldberg* und *Waage*, „Études sur les affinités chimiques“, Christiania 1867. Ostwald's Klassiker Nr. 104.

zur Aufstellung der Atomhypothese bedurft hätte. Aber wie so oft in derartigen Fällen, begnügte sich der *kontinentale* Forscher damit, zur Erklärung von Naturerscheinungen eine mathematische Formulierung gefunden zu haben, während *englische* Forscher eine Thatsache erst „erklärt“ zu haben glauben, wenn sie ein anschauliches mechanisches Bild dafür herangezogen haben. So war es denn kein Zufall, dass auch die Atomhypothese von einem *Engländer* zuerst zur „Erklärung“ der Gesetze der chemischen Verbindungen verwertet wurde. Dieser englische Forscher war *John Dalton*.

4. Dalton¹⁰⁾. Zur gleichen Zeit wie *Proust* war auch *Dalton* mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe Methan und Äthylen gab ihm auf die gleiche Menge Kohlenstoff berechnet im Falle des Methans doppelt so viel Wasserstoff als im Falle des Äthylens. Das gleiche Verhältnis zeigte sich bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Kohlenoxyd CO und der Kohlensäure CO₂. Aus diesen Beobachtungen folgerte er, dass bei verschiedenen Verbindungen der gleichen Elemente mit einander die Gewichtsmengen des einen Grundstoffes, berechnet auf die stets gleiche Menge des anderen immer in einfachen ganzzahligen Verhältnissen stehen. Das *Gesetz der multiplen Proportionen* war gefunden.

Eine Bestätigung dieser Anschauungen ergaben seine weiteren Untersuchungen über die verschiedenen Oxyde des Stickstoffes. Vergleicht man die auf die gleiche Menge Stickstoff berechneten Mengen Sauerstoff in den Verbindungen Stickoxydul N₂O, Stickoxyd NO, salpetrige Säure N₂O₃, Stickstoffdioxid NO₂ bez. N₂O₄ und endlich das Salpetersäureanhydrid N₂O₅, so erhält man die rationalen Verhältniszahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Aber *Dalton* ging noch einen Schritt weiter, indem er zur Erklärung dieser Gesetzmässigkeiten die alte Atomhypothese in neuer, präzisierter Fassung heranzog. Zu diesem Zwecke sucht er zunächst nachzuweisen, dass die einzelnen Atome ein und desselben Stoffes unter einander vollkommen gleich sein müssten. „Ob die letzten Teilchen der Körper, z. B. des Wassers, alle gleich sind, d. h. dieselbe Gestalt, dasselbe Gewicht u. s. w. besitzen, ist eine Frage von einiger Wichtigkeit. Aus dem, was wir hierüber wissen, geht kein Grund hervor, in diesen Stücken eine Verschiedenheit anzunehmen. Findet dies aber im Wasser statt, so muss dies gleichfalls bei den

10) *J. Dalton*, „Ein neues System des chemischen Teiles der Naturwissenschaft“, übersetzt von *F. Wolff*, 2 Bände, Berlin 1812.

Elementen, welche das Wasser bilden, nämlich beim Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden. Nun ist es kaum möglich zu begreifen, wie die Aggregate so unähnlicher Teilchen so gleichförmig dieselben sein können. Wären einige Teilchen des Wassers schwerer als die anderen, und bestände ein Teil dieser Flüssigkeit bei irgend einer Veranlassung vorzüglich aus diesen schweren Teilchen, so müsste man annehmen, dass dadurch das spezifische Gewicht der Masse affiziert werde, ein Umstand, welcher keineswegs bemerkt worden ist. Ähnliche Bemerkungen lassen sich bei anderen Substanzen machen. Man kann demnach schliessen: *dass die letzten Teilchen aller homogenen Körper vollkommen gleich in Gewicht, Figur u. s. w. sind.* Mit anderen Worten: jedes Teilchen Wasser ist gleich jedem anderen Teilchen Wasser, jedes Teilchen Wasserstoff ist gleich jedem anderen Teilchen Wasserstoff u. s. w.¹¹⁾

Diese Schlussfolgerung ist von ausserordentlicher Bedeutung, denn erst durch sie war die Gelegenheit geboten, die relativen *Atomgewichte* aus den Verbindungsgewichten der Elemente abzuleiten. Die Atome stellen die letzte Grenze der Teilbarkeit mit chemischen Hilfsmitteln dar. „Die chemische Analysis und Synthesis gehen nicht weiter als auf die Trennung eines Teilchens von dem anderen und auf ihre Wiedervereinigung. Nun liegt aber eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie ausserhalb der Grenze chemischer Wirksamkeit.“

„Mit Recht hat man bei allen chemischen Untersuchungen es als einen wichtigen Gegenstand angesehen, das relative Gewicht der einfachen Körper, welche einen zusammengesetzten bilden, auszumitteln. Allein unglücklicherweise endigte die Untersuchung hier; obgleich man aus den relativen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Teilchen oder Atome hätte schliessen können, woraus sich ihre Anzahl und Gewicht in verschiedenen anderen Zusammensetzungen würde ergeben haben, um künftige Untersuchungen zu unterstützen und zu leiten und ihre Resultate zu berichtigen. Nun ist es eine der Haupttrücksichten dieses Werkes, zu zeigen, wie wichtig und vorteilhaft es sei auszumitteln: die relativen Gewichte der letzten Teilchen sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Körper, die Anzahl der einfachen, elementarischen Teilchen, welche ein zusammengesetztes Teilchen bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Teilchen, welche in die Bildung eines mehr zusammengesetzten Teilchens eingehen“¹²⁾.

11) Dalton, a. a. O. 1, p. 161.

12) Dalton l. c., p. 237.

Um nun die relativen Atomgewichte wirklich berechnen zu können, bedurfte es noch der Kenntnis der Anzahl, in welcher die Elementar-atome in eine Verbindung eintraten. Dalton definiert dementsprechend als *zweifache* Verbindung eine solche, die durch Zusammentreten von *einem* Atom *A* und *einem* Atom *B* entsteht, analog eine aus zwei Atomen *A* und einem Atom *B* oder aus einem Atom *A* und zwei Atomen *B* gebildete Verbindung als *dreifache* u. s. w. und stellt zur Berechnung der Atomgewichte folgende Regeln auf:

„1. Wenn nur eine Verbindung aus zwei Körpern erhalten werden kann, so muss man vermuten, dass dieselbe eine *zweifache* sei, es sei denn, dass sich eine Ursache zur Annahme des Gegenteiles vorfindet.

2. Werden zwei Verbindungen bemerkt, so muss man vermuten, dass es eine *zweifache* und *dreifache* sei.

3. Werden drei Verbindungen erhalten, so kann man erwarten, dass die eine eine *zweifache*, die beiden anderen *dreifache* sein werden.

4. Werden vier Verbindungen bemerkt, so sollte man eine *zweifache*, zwei *dreifache* und eine *vierfache* Verbindung erwarten u. s. w.

5. Eine *zweifache* Verbindung muss stets spezifisch schwerer sein als ein blosses Gemenge aus ihren Bestandteilen¹³⁾.

Eine Folgerung aus diesen Regeln war z. B. die Annahme, dass im Wasser, der einzigen damals bekannten Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, ein Atom Sauerstoff mit einem Atom Wasserstoff zusammengetreten sei, mithin die Atomgewichte, bezogen auf $H = 1$ als Einheit sich wie $1 : 7$ verhalten müssten. Abgesehen von der Ungenauigkeit der Analysen — Dalton stand z. B. Proust beträchtlich in experimenteller Geschicklichkeit nach — lag es auf der Hand, wie viel Willkürlichkeiten die oben zitierten Regeln aufwiesen. Man bedurfte daher zur Ermittlung der wahren Atomgewichte noch anderer Kriterien. Solche boten sich zunächst dar in den von Gay-Lussac eingehend studierten Volumverhältnissen bei gasförmigen Substanzen.

5. Gay-Lussac's gasvolumetrische Messungen¹⁴⁾. Nachdem Gay-Lussac bereits im Jahre 1805 in Gemeinschaft mit A. v. Humboldt¹⁵⁾ nachgewiesen hatte, dass bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff genau zwei Raumteile des ersteren mit einem des letzteren sich vereinigen, legte er im Jahre 1808 in einer umfangreicheren Abhandlung dar, dass ganz allgemein Gase nur nach einfachsten Volumenverhältnissen miteinander reagieren und dass auch

13) Dalton, l. c., p. 238.

14) Gay-Lussac, Mém. de la soc. d'Arcueil 2 (1808), p. 207.

15) J. de phys. 60 (1805), p. 129.

das Volumen der entstehenden Verbindung, im Gaszustande gemessen, in einfachster Beziehung zu den Komponenten steht. So treten je ein Volumen Wasserstoff und Chlor oder Ammoniak und Salzsäure zu zwei Volumina Chlorwasserstoffsäure bez. einem Volumen Salmiak zusammen, so bilden ferner zwei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff zwei Volumina Wasser (als Dampf), und das gleiche Verhältnis gilt für die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd oder von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid. Ein Volumen Stickstoff endlich giebt mit drei Volumina Wasserstoff zwei Volumina Ammoniak.

Das gleiche Verhalten der Gase in physikalischer Hinsicht gegen Änderungen von Druck, Volum oder Temperatur, wie es durch das *Boyle-Mariotte'sche* und *Gay-Lussac'sche* Gesetz geregelt wird, glaubte *Gay-Lussac* unter Zuhülfenahme der atomistischen Hypothese am einfachsten in der Weise deuten zu können, dass er bei allen Körpern im Gaszustande im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinster Theilchen annahm. Dem gegenüber machte *Dalton* mit Recht den folgenden Grund geltend: Im Stickoxyd NO sind zwei Volume aus einem Volum Stickstoff und einem Volumen Sauerstoff entstanden. Wäre die Voraussetzung, die *Gay-Lussac* macht, richtig, so dürfte sich nur ein Volumen Stickoxyd bilden, da sonst die entstehende Verbindung NO nur halb so viel Theilchen im gleichen Volumen enthalten könnte als elementarer Stickstoff oder Sauerstoff. Es ist *Avogadro's* Verdienst, diese Schwierigkeit überwunden und die nahen Beziehungen zwischen Atomtheorie und Volumgesetz aufgefunden zu haben.

6. Die Avogadro'sche Hypothese¹⁶⁾. Der italienische Physiker *Avogadro* konnte die Hypothese, dass gleiche Gasvolumina verschiedener Substanzen die gleiche Anzahl kleinster Theilchen enthalten, mit den Resultaten *Gay-Lussac's* dadurch vereinen, dass er als erster streng zwischen den kleinsten Partikelchen einer Verbindung, die physikalisch nicht mehr, wohl aber chemisch noch teilbar sind, den *molécules intégrantes* und den auch chemisch nicht mehr zerlegbaren Partikelchen der Elemente, den *molécules élémentaires*, oder in unserer heutigen Ausdrucksweise zwischen *Molekülen* und *Atomen* unterschied. Da sich aus einem Volum Stickstoff und einem Volum Sauerstoff zwei Volumina Stickoxyd bilden, das Volumen also vor und nach der Vereinigung dasselbe bleibt, so müssen, wenn anders die Anzahl der Theilchen in beiden Fällen die gleiche sein soll, die Atome nicht nur zusammengetreten sein, sondern sich gegenseitig ersetzt haben. Die

16) J. de phys. 73 (1811), p. 58.

einfachste Hypothese ist dann die, dass die physikalisch nicht mehr teilbaren Moleküle des Sauerstoffes und Stickstoffes aus je zwei auch chemisch nicht mehr teilbaren Atomen bestehen, und das Gleiche muss *ceteris paribus* für die Elemente Chlor und Wasserstoff gelten, wie aus den Volumverhältnissen bei der Bildung der Salzsäure hervorgeht.

Die *Avogadro'sche* Hypothese lässt sich auch in der Form aussprechen: Der von dem Grammmolekül¹⁷⁾ eines Gases eingenommene Raum ist praktisch für alle Gase unter gleichen äusseren Bedingungen der gleiche und zwar beträgt er bei 0° und 760 mm Druck 22,42 Liter.

Damit war einerseits die Möglichkeit gegeben, die relativen Atomgewichte frei von Willkür zu bestimmen, da jetzt die Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome einwandfrei zu messen war, andererseits, die Molekulargewichte von gasförmigen Substanzen direkt aus den spezifischen Gewichten, den Gasdichten, zu ermitteln. Da nämlich im gleichen Volum die gleiche Anzahl von Molekülen (im heutigen Sinne des Wortes gebraucht) vorhanden war, mussten sich die Gewichte gleicher Volumina verhalten wie die Gewichte der einzelnen Teilchen, d. h. wie die Molekulargewichte. Diese sind also den Gasbez. Dampfdichten direkt proportional. Die Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz war damit bei gegebener Einheit zurückgeführt auf die Ermittlung des Volumens eines bekannten Gewichtes oder des Gewichtes eines bekannten Volumens der betreffenden Substanz.

Trotz ihrer einleuchtenden Vorzüge blieb die *Avogadro'sche* Hypothese zunächst unbekannt. Erst durch die bewunderswerten Untersuchungen von *Berzelius* gelangten einwandfreierte Werte der Atomgewichte zur Anwendung.

7. Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen. Auch *Berzelius*¹⁸⁾ erhob gegen die von *Dalton* aufgestellten Regeln über die Anzahl der in einer Verbindung vereinigten Atome den Einwand der Willkürlichkeit. Indem er bei einfachen Gasen die Volumverhältnisse als Mass für die relative Anzahl der in Reaktion tretenden Atome ansah, konnte er die Resultate *Gay-Lussac's* für Atomgewichtsbestimmungen ver-

17) Unter Grammmolekül versteht man die dem Molekulargewicht gleiche Anzahl von Grammen bez. die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter gleichen äusseren Bedingungen dasselbe Volumen einnimmt, wie 32 g Sauerstoff.

18) *J. J. Berzelius*, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität, übersetzt von *K. A. Blöde*, Dresden 1820.

werten. So schliesst er aus der Thatsache, dass zwei Volume Wasserstoff sich mit einem Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden, dass ein „Atom“ Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht. Als Basis der Atomgewichtszahlen nimmt er nicht wie *Dalton* den Wasserstoff = 1, sondern den Sauerstoff = 100. „Die Atomgewichte mit dem des Wasserstoffes zu vergleichen, bietet nicht nur keine Vorteile, sondern geradezu viele Ungelegenheiten, weil der Wasserstoff sehr leicht ist und selten in anorganische Verbindungen eingeht. Dagegen vereinigt der Sauerstoff alle Vorteile. Er ist sozusagen der Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht“¹⁹⁾. Diese Stelle verdient besondere Beachtung, da auch heutzutage wieder der Streit um die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffeinheit als Basis der Atomgewichte von neuem entbrannt ist.

Ausser den volumetrischen Messungen *Gay-Lussac's*, deren Anwendbarkeit nach *Berzelius* nur auf elementare Gase beschränkt war, nicht aber auf Verbindungen sich übertragen liess, kamen zur Entscheidung über die Grösse von Atomgewichten zwei weitere Kriterien zu Hilfe: die beiden fast gleichzeitig aufgefundenen Gesetze der Konstanz der Atomwärme von *Dulong* und *Petit*²⁰⁾ sowie der Erscheinung der Isomorphie von *Mitscherlich*²¹⁾ (1819).

Nach dem Gesetze von *Dulong* und *Petit* sind die Atomwärmen, das heisst die Produkte von Atomgewicht und spezifischer Wärme der Elemente in festem Zustande gleich, etwa = 6,4. Man brauchte nur die spezifische Wärme eines Grundstoffes zu ermitteln und fand durch Division in die Zahl 6,4 das betreffende Atomgewicht. Damit war eine Methode gewonnen, die zum mindesten erlaubte, zwischen verschiedenen möglichen Werten, die in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen mussten, eine Entscheidung zu treffen, wenn auch namentlich bei einigen Nichtmetallen der Satz nicht allgemein zutrifft²²⁾.

Auch der von *Mitscherlich* entdeckte Satz vom Isomorphismus war vornehmlich auf Metalle anwendbar. Danach krystallisieren nur solche Substanzen miteinander, bilden also Mischkrystalle derart, dass ein Krystall ohne Änderung der Form in der Lösung der anderen Substanz weiterwächst, welche gleiche chemische Konstitution haben. Er beweist diesen Satz zunächst an einigen Salzen der Phosphor-

19) *Berzelius*, l. c. p. 123.

20) *Ann. chim. phys.* (2) 10 (1819), p. 395.

21) *Ebenda* 14 (1819), p. 172; 19 (1821), p. 350.

22) Vgl. hierzu die Kurve in Nr. 11, wo die Gültigkeitsgrenze des Gesetzes von *Dulong* und *Petit* eingetragen ist, sowie *Rudorf*, Das periodische System l. c.

und Arsensäure von gleichem Wassergehalt, ferner an den neutralen Sulfaten von Magnesium- und Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul. Umgekehrt führte also die Beobachtung des Isomorphismus dazu, gleiche chemische Zusammensetzung der miteinander krystallisierenden Körper vermuten zu lassen. Die Gewichtsmengen zweier sich gegenseitig in isomorphen Verbindungen ersetzender Elemente müssen daher im Verhältnis der Atomgewichte stehen.

Wenn auch das System der Atomgewichte von *Berzelius* noch nicht durchaus zuverlässig war, vor allem da er den von *Avogadro* eingeführten Unterschied zwischen Molekülen und Atomen nicht annahm und daher nicht die Dampfdichtebestimmung zur Ermittlung der Molekulargrösse von Verbindungen verwerten konnte, so zeichnet es sich doch vor allen vorhergehenden Versuchen durch weitaus grössere Genauigkeit sowohl in den Analysen selbst wie in der Auswahl der einzelnen Werte auf Grund allgemeinerer Kriterien aus. Die Verdienste von *Berzelius* um die chemische Wissenschaft liegen aber ausserdem noch auf einem anderen Gebiete, denn von ihm stammt auch die erste konsequent durchgeführte Theorie der chemischen Verbindungen, aufgebaut auf den Gegensatz der elektrochemischen Polarität

Nach der dualistischen Theorie von *Berzelius* besitzt jedes Elementaratom von vornherein einen positiven und einen negativen Pol, die Elektrizitätsmenge an beiden Polen ist jedoch im allgemeinen nicht gleich gross, sondern die meisten Substanzen erscheinen in höherem oder geringerem Grade unipolar, je nachdem die eine oder andere Polarität überwiegt. Ist der positive Pol stärker, so erscheint das Atom elektropositiv, im anderen Falle elektronegativ. Chemische Verbindungen entstehen, indem zwei entgegengesetzt elektrische Atome unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten sich neben einander lagern. Auch die Verbindungen können noch unipolar erscheinen. So bildet der Sauerstoff mit den Metallen die positiv erscheinenden Basen, mit den Metalloiden die negativen Säuren, durch deren Vereinigung erst die elektrisch neutralen Salze entstehen, z. B. $\text{Cu}^+\text{O} + \text{S}\bar{\text{O}}_3 = \text{CuSO}_4$. Es überwiegt also in den Basen der positive Charakter des Metalls, in den Säuren der negative des Sauerstoffs. Dementsprechend zerfällt auch wieder das Salz bei der Elektrolyse, also unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, in Säure und Base.

Aber nicht nur die qualitativen, sondern auch die quantitativen elektrischen Verhältnisse sind von Bedeutung für das Zustandekommen einer Verbindung. So vermag z. B. der für gewöhnlich elektronegative Schwefel leichter mit dem Sauerstoff zusammen-

zutreten als das elektropositive Blei, weil der positive Pol des Schwefels mehr negative Elektrizität zu neutralisieren vermag als der des Bleies. Es können demnach sämtliche Elemente mit Ausnahme des stets elektro-negativen Sauerstoffes bald positiv, bald negativ auftreten. Das Gleiche gilt auch für das Wasser, das z. B. in dem Hydrate des Kupferoxydes den negativen, in dem der Schwefelsäure den positiven Bestandteil bildet: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Es ist daher möglich, mit dem Sauerstoff beginnend alle chemischen Grundstoffe derart in eine „Spannungsreihe“ einzuordnen, dass jedes Element sich gegen die vorhergehenden Glieder positiv, gegen die nachfolgenden negativ verhält.

Aber so stattlich und auf den ersten Blick bestechend auch das Gebäude war, das *Berzelius* errichtet hatte, sein System war doch nicht ohne Fehler. Die vornehmlich auf dem Boden der unorganischen Chemie erstandene dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen konnte nicht mehr genügen, als beim eingehenderen Studium der Substanzen der organischen Chemie die ersten Fälle der Isomerie und die nicht elektrolyisierbaren Körper aufgefunden wurden.

8. Entwicklung der organischen Chemie. Eine Folgerung der Auffassung, dass die Säuren die Oxyde der Metalloide darstellen, war gewesen, dass der Hauptbestandteil der Säuren der Sauerstoff sein müsse. Diese Anschauung wurde erschüttert, als es *Davy*²³⁾ gelang die elementare Natur des Chlors nachzuweisen und damit in der Salzsäure die erste sauerstofffreie Säure kennen zu lehren. Sie musste vollends aufgegeben werden, als *Liebig*²⁴⁾ an den mehrbasischen Säuren vornehmlich der organischen Chemie zeigte, dass durchaus nicht, wie es die Theorie von *Berzelius* verlangte, stets auf einen Teil Säureanhydrid nur ein Teil Base zur Absättigung erforderlich war. *Liebig* fasste daher die Säuren richtig als Wasserstoffverbindungen auf, deren typische Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind und so die Salze bilden.

Aber auch als sich jetzt das Hauptinteresse der organischen Chemie zuzuwenden begann, blieb die dualistische Auffassung zunächst noch bestehen. Auch die älteren Anschauungen über die Zusammensetzung der organischen Substanzen waren rein dualistisch. In den klassischen Untersuchungen von *Gay-Lussac*²⁵⁾ über das Cyan

23) London Phil. Trans. 1810, p. 231; 1811, p. 1.

24) Ann. d. Chem. u. Pharm. 26 (1838), p. 113.

25) Ann. de chimie 95 (1815), p. 136.

(CN)₂, von *Liebig* und *Wöhler*²⁶⁾ über das Benzoyl (C₇H₅O) und von *Bunsen*²⁷⁾ über das Kakodyl hatte sich ergeben, dass in den organischen Verbindungen gewisse Radikale, die durch Zusammentreten mehrerer Elementaratome entstanden waren, durchaus dieselbe Rolle spielten, wie die Elementaratome selbst in den Körpern der anorganischen Chemie. Man fasste demgemäss die organischen Verbindungen in derselben Weise wie die anorganischen, also dualistisch auf.

Schwieriger war es, die Thatsachen der *Isomerie* im Rahmen der alten Auffassung zu erklären. Der erste Fall dieser Art bot sich dar, als *Liebig*²⁸⁾ bei der Analyse des knallsauren Silbers genau die gleichen Zahlen erhielt, wie sie *Wöhler* kurz vorher bei der Untersuchung des entsprechenden cyansauren Salzes erhalten hatte. Damit waren zwei Substanzen gefunden, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften besaßen. Bald darauf isolierte *Faraday*²⁹⁾ bei der Destillation des Steinkohlenteeres das Butylen, welches bei gleichem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wie das Äthylen sich doch von diesem in seinem Verhalten wesentlich unterschied. *Wöhler*³⁰⁾ endlich beobachtete im Jahre 1828 die Umlagerung des cyansauren Ammoniums in den isomeren Harnstoff, jene folgenschwere Entdeckung, bei der zum ersten Male die Darstellung eines spezifischen Stoffwechselproduktes des lebenden Organismus auf rein chemischem synthetischen Wege gelungen war. Auf Grund dieser Thatsachen schloss *Berzelius* selbst als erster auf eine verschiedene Anordnung der Atome im Molekül und unterschied zwischen den beiden besonderen Arten der Isomerie, der Metamerie und Polymerie, die er ganz im heutigen Sinne der Worte definierte. Danach sind *metamer* solche Körper, die bei gleicher Art und Anzahl der zusammensetzenden Atome nur durch ihre Lagerung verschieden sind, *polymer* die, welche die Atome zwar im gleichen Verhältnis aufweisen, aber verschiedenes Molekulargewicht besitzen.

Durch alle diese Beobachtungen, die sich durch die Theorie von *Berzelius* schwer erklären liessen, wurde die dualistische Auffassung stark erschüttert, sie erhielt den Todesstoss, als es *Dumas*³¹⁾ gelang, durch die Einwirkung von Chlor auf die Essigsäure in letzterer ein Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen, also ein typisch elektro-

26) Ann. d. Pharm. 3 (1832), p. 249.

27) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31 (1839), p. 175 ff.

28) Ann. chim. phys. (2) 24 (1823), p. 264.

29) Phil. Trans. 1825; Ann. of philos. 11 (1825), p. 44, 95.

30) Pogg. Ann. 12 (1828), p. 253.

31) Ann. chim. phys. (2) 73 (1839). p. 73.

positives Atom durch ein solches elektronegativer Natur zu substituieren, ohne dass der Gesamtcharakter der Substanz wesentlich geändert wurde. Auf Grund dieser Erscheinung musste die einseitig dualistische Anschauung von *Berzelius* definitiv der allerdings nicht minder einseitigen unitären Betrachtungsweise weichen. Jede Verbindung bildet danach ein in sich geschlossenes Ganze. Das Verhalten eines Körpers ist gegeben durch Zahl und Lagerung der Atome und hängt nur unwesentlich von der chemischen Natur der Substituenten ab.

Zur Klassifizierung der organischen Verbindungen schuf *Gerhardt*³²⁾ die rein formale Typentheorie, wonach sich sämtliche Körper gewissen Typen unterordnen lassen. Es wurden folgende typische Verbindungen verwandt: Wasserstoff H—H zur Erklärung der Kohlenwasserstoffe, H—Cl für die organischen Halogenide, H₂O für Alkohole, Äther und Säuren, NH₃ für Amine u. s. w. Die Typenlehre war nichts weiter als eine zweckmässige *Gruppierung* der organischen Verbindungen, eine *Erklärung* war erst ermöglicht durch die Aufstellung der Lehre von der *Valenz* oder *Wertigkeit* der chemischen Elemente durch *Frankland*.

9. Valenztheorie und Strukturchemie. Durch den Vergleich der von ihm entdeckten metallorganischen Verbindungen, d. h. der Substanzen, welche organische Reste mit Metall verbunden enthalten, mit Körpern der anorganischen Chemie wurde *Frankland*³³⁾ zu dem Schlusse geführt, dass jedes Elementaratom durch die Fähigkeit ausgezeichnet sei, sich stets mit einer *ganz bestimmten Anzahl* anderer Elementaratome oder Reste zu verbinden. Die Valenzlehre stellt sich somit als Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen dar. Dass z. B. bei den Derivaten des Stickstoffes, Phosphors, Arsens und Antimons die Anzahl der mit dem betreffenden Grundstoff verbundenen Atome in der Regel 3 oder 5 beträgt, ist auf eine Fundamentealeigenschaft dieser Elementaratome, ihr *Sättigungsvermögen* (Valenz, Wertigkeit, Atomigkeit) zurückzuführen.

Allgemeine Anerkennung fand jedoch die Lehre *Frankland's* erst, als *Kekulé*³⁴⁾ in seiner denkwürdigen Abhandlung „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs“ zuerst aus der Valenztheorie die

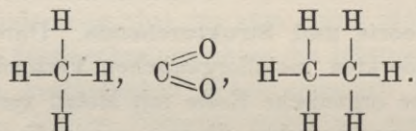
32) Ann. chim. phys. (3) 37 (1851), p. 331; Traité de chimie organique, 4, Paris 1856.

33) Ann. d. Chemie 85 (1853), p. 329.

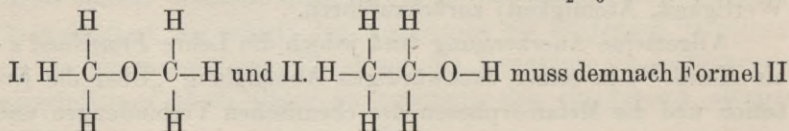
34) Ebenda 106 (1858), p. 129.

Konsequenzen für die organische Chemie zog und aus der Zusammensetzung der einfachsten organischen Substanzen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes folgerte. „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 , CHCl_3 , COCl_2 , CO_2 , CS_2 und CNH , so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein- oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.“ Indem *Kekulé* ferner die Annahme machte, dass auch mehrere Kohlenstoffatome mit einander in direkte Bindung treten können, war der Grund zur Strukturchemie gelegt.

Stellt man die einfache Bindung zweier Valenzen durch einen Strich, die sogenannte „doppelte Bindung“, wie sie z. B. zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff angenommen wurde, durch einen doppelten Strich dar, so gelangt man beispielsweise für das Methan CH_4 , die Kohlensäure CO_2 und das Äthan C_2H_6 zu folgenden Konstitutionsformeln:



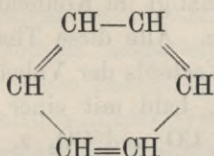
Die Isomerie zwischen z. B. Methyläther und Äthylalkohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) findet folgendermassen ihren Ausdruck: Da im Äthylalkohol bei der Einwirkung von Salzsäure ein Chlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ entsteht, bei dem mithin eine OH-Gruppe durch Cl ersetzt ist, muss von vornherein ein Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom in direkter Bindung gestanden haben. Von den bei Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, Zweiwertigkeit des Sauerstoffes und Einwertigkeit des Wasserstoffes möglichen beiden Strukturformeln für eine Substanz $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:



dem Alkohol, Formel I dem Äther zukommen, womit in der That sämtliche Reaktionen der beiden Isomeren durchaus übereinstimmen.

Die Frage nach der Anzahl der möglichen Isomeren hat gelegentlich eine weitergehende mathematische Behandlung erfahren. Vgl. hierzu den folgenden Beitrag von *E. Study* in Nr. 46.

Die Valenzlehre feierte ihre grössten Triumphe auf dem Gebiete der organischen Chemie, zumal nachdem *Kekulé* auch die aromatischen Verbindungen auf Grund seiner Benzolformel



zu erklären gewusst hatte. Dagegen war ihre Anwendbarkeit auf anorganischem Gebiete nur beschränkt, und zwar aus folgendem Grunde: die aus der rein formalen, unitären Typentheorie *Gerhardt's* hervorgegangene Lehre von der Wertigkeit der Elemente berücksichtigte nicht die elektrochemischen, qualitativen Verhältnisse, die ja gerade in der anorganischen Chemie die Hauptrolle spielen. Trotzdem sind diese Beziehungen auch für die Valenz von grosser Bedeutung. So kann der Stickstoff nur drei Atome des elektropositiven Wasserstoffes im Ammoniak NH_3 binden, während er im Salpetersäureanhydrid N_2O_5 mit fünf Atomen des elektronegativen Sauerstoffes verbunden ist. Die Wertigkeit des Stickstoffes beträgt daher je nach den Umständen 3 oder 5, und gerade derartige Beobachtungen veranlassten den auch heute noch nicht vollständig beendigten Streit um das Problem, ob das Sättigungsvermögen eines Elementes konstant ist oder eine veränderliche Grösse darstellt.

Kekulé selbst fasste die Valenz als Fundamenteigenschaft der chemischen Grundstoffe, daher als konstant, als ebenso unveränderlich wie die übrigen Eigenschaften der Atome, z. B. die Atomgewichte, auf. Als massgebend für die Grösse der Atomigkeit betrachtete er nur die Verbindungen eines Elementes, welche in dampfförmigem Zustande beständig sind. So folgerte er aus dem Zerfall des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure, $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$, sowie der Spaltung des Phosphorpentachlorides in Trichlorid und Chlor, $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, Reaktionen, die bei höherer Temperatur eintreten, dass die normale, konstante Wertigkeit des Stickstoffes und Phosphors drei betrage. Zur Deutung derjenigen Derivate, in denen die Elemente anscheinend eine höhere Valenz bethätigten, nahm er besondere von Molekül zu Molekül wirkende Kräfte an. Derartige Substanzen wurden als „Molekülverbindungen“ von den atomistischen unterschieden.

In dieser Form konnte sich die Theorie einer konstanten Wertigkeit nicht lange halten. Bald wurde das Phosphorpentafluorid bekannt, eine auch in Gasform beständige Substanz, in welcher der

Phosphor unzweifelhaft mit fünf Affinitäten fungiert. Ferner war es ja lange bekannt, dass sich der Stickstoff in den Oxyden NO , N_2O_3 , NO_2 und N_2O_5 je nachdem als zwei-, drei-, vier- und fünfwertig erweist. Der Kohlenstoff bethätigt im Kohlenoxyd CO zwei, im Kohlendioxyd CO_2 vier Affinitäten. Alle diese Thatsachen führten zur Aufstellung der Lehre eines Wechsels der Valenz. Danach sollte dasselbe Atom bald mit der einen, bald mit einer anderen Wertigkeit auftreten. Die Verbindungen CO und CO_2 z. B. finden leicht ihre Erklärung in der Annahme, dass der Kohlenstoff in dem ersten Derivate zwei-, im anderen Falle vierwertig ist.

Demgegenüber muss freilich betont werden³⁵⁾, dass die Hypothese einer wechselnden Valenz in dieser Form überhaupt kein wissenschaftlicher Erklärungsversuch ist, sondern nichts weiter als eine blosser Umschreibung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Von einer wirklichen Theorie kann erst die Rede sein, wenn man ausgeht von der Annahme eines konstanten maximalen Sättigungsvermögens und die Gründe aufsucht, weshalb in bestimmten Fällen das Maximum nicht erreicht ist. Als solche Gründe kommen in erster Linie die rein qualitativen, elektrochemischen Beziehungen in Betracht, und hier ist in der That der Punkt, an dem die lange vernachlässigte dualistische Theorie von *Berzelius* wieder einsetzen kann. Wirklich liegen aus der neuesten Zeit eine Reihe von Arbeiten vor, die auf Grund dieser Prinzipien die alte Lehre von der Wertigkeit der Elemente zu erneuern und erweitern suchen³⁶⁾. Der Streit um konstante oder wechselnde Valenz ist eigentlich nur ein Streit um Worte, indem man mit dem Worte „Valenz“ zwei verschiedene Begriffe bezeichnet: 1) das Sättigungsvermögen, d. h. die grösste Anzahl von Atomen, die ein bestimmtes Atom zu binden vermag, die natürlich eine konstante Grösse ist; 2) den in einer Verbindung erreichten Substitutionswert, d. h. die Anzahl, die in eine Verbindung gerade eingetreten ist. Diese ist von äusseren Bedingungen (Temperatur, elektrochemischer Charakter u. s. w.) abhängig, mithin wechselnd.

Immerhin war aus den angeführten Gründen die Theorie einer wechselnden Valenz bei ihrer Einführung nicht imstande, ein genügendes Klassifizierungssystem auch für die anorganischen Verbindungen abzugeben. Man war infolgedessen auf einen andern Weg angewiesen. Ein solcher bot sich dar in dem periodischen System der Elemente.

35) *F. W. Hinrichsen*, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, Stuttgart 1902, p. 15.

36) S. z. B. *Abegg*, Ztschr. f. anorg. Chem. 39 (1904), p. 330; *Hinrichsen*, Ann. d. Chem. 336 (1904), p. 168.

10. Das periodische System der Elemente³⁷⁾. Noch auf einem anderen Gebiete als dem der chemischen Verbindungen wurde die Autorität von *Berzelius* in der Folgezeit stark erschüttert; nämlich auf dem seiner Atomgewichtsbestimmungen. Schon im Jahre 1815 hatte *Prout*³⁸⁾ eine Hypothese aufgestellt, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente ganze Zahlen darstellten und so Wasserstoff gleich 1 gesetzt, als Multipla dieses Wertes erschienen. Er schloss daraus, dass der Wasserstoff das schon von den Alten gesuchte Ur-element sei, durch dessen verschiedenartige Kondensation sich die übrigen Grundstoffe gebildet hätten. Der Streit um diese Hypothese führte zu einer grossen Reihe von Neubestimmungen der Verbindungsgewichte. Gegen die Annahme der *Prout'schen* Hypothese sprachen in erster Linie die Atomgewichtsbestimmungen von *Berzelius*, der beispielsweise für den Kohlenstoff den Wert 12,12 erhalten hatte. Es erregte daher nicht geringes Aufsehen, als *Liebig* und *Redtenbacher*³⁹⁾ für dieses Element nachwiesen, dass die Analyse von *Berzelius* gewisse Fehlerquellen enthielt und der wahre Wert des Verbindungsgewichtes genau 12,00 betrüge. Diese Zahl wurde sodann durch die folgenden Bestimmungen von *Erdmann* und *Marchand*⁴⁰⁾ sowie von *Dumas* und *Stas*⁴¹⁾ bestätigt. Man brachte daher auch den übrigen Zahlen von *Berzelius* grosses Misstrauen entgegen, wie sich aber bald zeigte, durchaus zu unrecht, denn weitere Fehler waren in seinen Messungen nicht nachzuweisen. Die *Prout'sche* Hypothese musste daher wieder fallen gelassen werden, zumal nachdem *Stas*⁴²⁾ in seinen klassischen Untersuchungen über die Verbindungsgewichte der wichtigsten Elemente gezeigt hatte, dass die Annahme von ganzen Zahlen für die Atomgewichte keineswegs allgemein statthaft sei. Immerhin ist die Annäherung an ganze Zahlen bei einer Reihe von Elementen doch so gross, dass sie kaum auf Zufall beruhen kann. Vgl. hierzu den Beitrag von *E. Study* in Nr. 45.

Trotzdem finden wir, nachdem einmal in der *Prout'schen* Hypothese das Problem der relativen Beziehungen von Atomgewichten gegeben war, zahlreiche Versuche, die dahin zielten, genetische Zu-

37) *G. Rudorf*, Das periodische System, deutsch von *H. Riesenfeld*, Hamburg u. Leipzig 1904.

38) *Ann. of philos.* 6 (1815), p. 321; 7 (1816), p. 111.

39) *Ann. d. Chemie* 38 (1841), p. 113; *Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem.* 22 (1843), p. 73.

40) *Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem.* 22 (1843), p. 73.

41) *Ann. d. Chemie* 38 (1841), p. 141.

42) *Stas*, *Oeuvres complètes*, 3 Bände, Brüssel 1894.

sammenhänge zwischen den Elementen der anorganischen Chemie aufzufinden. So zeigte, um nur ein Beispiel anzuführen, *Döbereiner*⁴³⁾ im Jahre 1829 in Fortsetzung früherer Studien, dass es gewisse „Triaden“ von Grundstoffen giebt, deren charakteristisches Merkmal darin bestehe, dass die Eigenschaften des mittleren Elementes, z. B. das Atomgewicht, das arithmetische Mittel zwischen den Eigenschaften der beiden endständigen Elemente bilde. Solche Triaden sind z. B. die Halogene Chlor, Brom und Jod, ferner die Alkalien Lithium, Natrium und Kalium, die Erdalkalien Calcium, Strontium und Baryum, endlich die Elemente Schwefel, Selen und Tellur. Nehmen wir beispielsweise die Alkalien mit den Atomgewichten $\text{Li} = 7$, $\text{Na} = 23$, $\text{K} = 39$, so ist $\text{Na} = \frac{7 + 39}{2} = 23$. Eine umfassende Gesetzmässigkeit wurde jedoch erst erkannt, als *Lothar Meyer*⁴⁴⁾ und *Mendelejeff*⁴⁵⁾ unabhängig voneinander und gleichzeitig das periodische System der Elemente in seiner auch heute noch gültigen Gestalt veröffentlichten.

Die Prinzipien, die dem periodischen System zu Grunde liegen, lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen: Ordnet man die chemischen Elemente nach steigenden Atomgewichten, so findet periodisch nach Verlauf einer bestimmten Anzahl anderer Elemente eine Wiederholung der charakteristischen Eigenschaften des typischen Grundstoffes der betreffenden Gruppe statt. Mit anderen Worten: die Eigenschaften eines Elementes sind periodische Funktionen des Atomgewichtes.

Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, der zweiten, die *Mendelejeff* aufgestellt hat und die mit der gleichzeitigen *Lothar Meyer's* so gut wie identisch ist. Um die Analogien gewisser Grundstoffe nicht zu verwischen, war es erforderlich, an einigen Stellen des Systemes Lücken zu lassen, die möglicherweise durch später zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden konnten. Solche Lücken befinden sich z. B. hinter Bor, Aluminium und Silicium.

Mendelejeff wagte es daraufhin, neue Elemente Ekabor (Eb), Ekaaluminium (Ea) und Ekasilicium (Es) vorauszusagen, deren Eigenschaften er aus ihrer Stellung im System bis in Einzelheiten erschloss. In der That stimmten die bald darauf entdeckten neuen

43) Ann. d. Phys. u. Chem. 15 (1829), p. 301.

44) *Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie, 1. Aufl. Breslau 1864, p. 135—139; Ann. d. Chem. u. Pharm., 7. Suppl. 1870, p. 354—364; Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 68.

45) *Mendelejeff*, Ann. d. Chem. u. Pharm., 8. Suppl. 1871, p. 133—229; Ostwald's Klassiker Nr. 68.

Elemente *Scandium* (aufgefunden von *Nilson*⁴⁶) 1879) mit dem Ekabor, *Gallium* (entdeckt 1875 von *Lecoq de Boisbaudran*⁴⁷) mit Ekaaluminium, endlich *Germanium* (entdeckt 1886 von *Winkler*⁴⁸) mit Ekasi-

Reihe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
	— R ₂ O	— RO	— R ₂ O ₃	RH ₄ RO ₂	RH ₃ R ₂ O ₅	RH ₂ RO ₃	RH R ₂ O ₇	— RO ₄
1.	H							
2.	Li	Be	B	C	N	O	Fl	
3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4.	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5.	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br	
6.	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
7.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
8.	Cs	Ba	Di	Ce	—	—	—	
9.	—	—	—	—	—	—	—	
10.	—	—	Er	La	Ta	W	—	Os Ir Pt
11.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12.	—	—	—	Th	—	Ur	—	

licium in überraschender Weise überein. Als Beispiel seien die Voraussagen von *Mendelejeff* für das Germanium und die gefundenen Werte für dieses Element zusammengestellt.

Ekasilicium:

Atomgewicht 72
Spez. Gewicht 5,5

Germanium:

Atomgewicht 72,3
Spez. Gewicht 5,469

vorhergesagt:

Atomvolumen 13
Zusammensetzung d. Oxydes EsO₂
Spez. Gewicht 4,7
Chlorid EsCl₄
flüssig, Siedep. wohl unter 100°
Dichte des Chlorids 1,9
Fluorid EsFl₄

aufgefunden:

Atomvolumen 13,2
Zus. d. Oxydes GeO₂
Spez. Gew. 4,703
Chlorid GeCl₄
flüssig, Siedep. 86°
Dichte 1,9
Fluorid GeFl₄·3H₂O

nicht gasförmig

weisse feste Masse

Äthylverbindung

EsAe₄ Äthylverbindung Ge(C₂H₅)₄

Siedepunkt

160° Siedepunkt 160°

Spez. Gewicht

0,96 Spez. Gew. etwas unter dem des Wassers

46) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12 (1879), p. 554.

47) Paris C. R. 81 (1875), p. 493.

48) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19 (1886), p. 210.

Waren so einerseits die Lücken im ursprünglichen System berechtigt, so mussten andererseits, ebenfalls um natürliche Gruppen nicht auseinanderzureissen, manche alte Atomgewichte verdoppelt bzw. halbiert werden. So bot also die Stellung eines Elementes im periodischen System ein neues sehr wesentliches Kriterium für die wahre Grösse des relativen Atomgewichtes eines Grundstoffes dar. Ferner war dadurch die Anregung gegeben, einzelne Elemente, die nicht in das System hineinpassten, auf die Verbindungsgewichte hin von neuem zu untersuchen. So hatte nach den früheren Bestimmungen das Tellur, dessen Zugehörigkeit zum Schwefel und Selen wohl kaum fraglich ist, ein höheres Atomgewicht als das Jod, das wegen seiner Analogie zum Chlor und Brom unzweifelhaft hinter das Tellur gehört. Infolgedessen sind in neuerer Zeit eine grosse Anzahl von Neubestimmungen der Atomgewichte gerade dieser beiden Grundstoffe ausgeführt worden, allerdings bisher, ohne zu dem gewünschten Ziele geführt zu haben. Die letzten Werte $Te = 127,6$ und $J = 126,97$ rechtfertigen nicht die Umstellung der beiden Elemente im System. Hier liegt also ein schwacher Punkt der Anordnung der Grundstoffe nach ihren Verbindungsgewichten vor. Daraus scheint hervorzugehen, dass das periodische System zum mindesten in seiner heutigen Fassung noch kein streng gültiges Naturgesetz, sondern nur eine annähernde Regelmässigkeit darstellt. Immerhin weisen in weitaus den meisten Fällen die Eigenschaften der Elemente durchaus regelmässige Beziehungen zu ihrer Stellung im Systeme auf.

11. Abhängigkeit der Eigenschaften von Elementen von ihrer Stellung im periodischen System. Die deutlichste Abhängigkeit einer Eigenschaft vom Atomgewicht zeigt sich, wie schon aus der vorher mitgetheilten Tabelle *Mendelejeff's* hervorgeht, bei der Valenz. Wählen wir, wie früher betont, als Mass für die Wertigkeit das maximale Sättigungsvermögen, wie es sich von der vierten Gruppe an in der Valenz gegen Sauerstoff zeigt, so bemerken wir, dass die Wertigkeit von der ersten bis zur achten Gruppe kontinuierlich ansteigt, derart, dass die Gruppennummer gleichzeitig die Valenz gegen Sauerstoff angiebt. Dagegen nimmt die Wertigkeit gegen Wasserstoff von der vierten Gruppe an stetig ab, so, dass die Summe der Wertigkeiten gegen elektropositive und elektronegative Elemente von der vierten Gruppe ab stets acht beträgt. Es wäre danach zu erwarten, dass in der letzten, der achtwertigen Familie, die Valenz ausser 8 auch 0 betragen müsste. In der That hat sich in neuester Zeit diese Lücke durch die Entdeckung der nullwertigen Elemente der Argonreihe durch

Rayleigh und Ramsay⁴⁹⁾ (1895) in befriedigender Weise ausfüllen lassen. Da ein näheres Eingehen auf diese Frage hier zu weit führen würde, sei auf die unten citierten Arbeiten verwiesen. Erwähnt sei nur noch, dass das Argon (Atomgewicht 40) vor dem Kalium (Atomgewicht 39) bei dieser Anordnung steht, somit hier ein Analogon zu der Unregelmässigkeit Tellur—Jod vorliegt.

Mit Einschluss der Edelgase der Argonreihe und des Radiums, das auch seinem Verbindungsgewichte nach als das nächst höhere Homologe des Baryums erscheint, stellt sich das periodische System der Elemente demnach heute in folgender Form dar:

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	He 4	Li 7.03	Be 9.1	B 11	C 12.00	N 14.04	O 16.00	F 19	—
2.	Ne 20	Na 23.05	Mg 24.36	Al 27.10	Si 28.40	P 31.0	S 32.06	Cl 35.45	—
3.	A 39.9	K 39.15	Ca 40.1	Se 44.1	Ti 48.1	V 51.2	Cr 52.1	Mu 55.0	Fe 55.9
4.	—	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72.5	As 75	Se 79.2	Br 79.96	Ni 58.7
5.	Kr 81.8	Rb 85.5	Sr 87.6	Y 89	Zr 90.6	Nb 94	Mo 96.0	—	Co 59.0
6.	—	Ag 107.93	Cd 112.4	In 115	Sn 119.0	Sb 120.2	Te 127.6	J 126.97	Ru 101.7
7.	X 128	Cs 132.9	Ba 137.4	La 138.9	Ce 140.25	—	—	—	Rh 103.0
8.	—	—	—	—	—	—	—	—	Pd 106.5
9.	—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191
10.	—	Au 197.2	Hg 200.0	Tl 204.1	Pb 206.9	Bi 208.5	—	—	Ir 193
11.	—	—	Ra 225	—	Th 232.5	—	U 238.5	—	Pt 194.8

Der stetige Übergang der einzelnen Familien ineinander zeigt sich noch deutlicher, wenn man sich mit *Lothar Meyer* die Grundstoffe auf einer um einen Cylinder beschriebenen Schraubenlinie aufgetragen denkt, wobei die achte Gruppe zwischen der siebenten und ersten liegt.

Die nahen Beziehungen nicht nur in den Vertikal-, sondern auch in den Horizontalreihen treten besonders in der stetigen Änderung des elektrochemischen Charakters der Elemente hervor. Die Positivität, die in den Alkalien am stärksten ausgeprägt ist, nimmt in den folgenden Vertikalreihen allmählich ab bis zum Kohlenstoff, der selbst elektrochemisch nahezu indifferent ist. Von hier aus nimmt die Nega-

49) Chem. News 71, 1895. S. *Hinrichsen*, Valenzlehre, p. 49 ff.

tivität zu bis zu den Halogenen. Zu betonen ist ferner, dass in den mit einem negativen Grundstoffe beginnenden Vertikalreihen die Negativität mit steigendem Atomgewicht ebenfalls abnimmt und in den letzten Gliedern mitunter sogar wieder der Positivität Platz macht. So zeigt in der Reihe des Stickstoffes das letzte Glied, das Wismuth, ausgesprochen metallischen Charakter. Besonders interessant ist die elektrochemische Indifferenz des Kohlenstoffes. Denn sie giebt erstens eine Erklärung für die gleichmässige Bindefähigkeit für positive und negative Elemente (Substitution), andererseits für das grosse Selbstverkettingsvermögen, das wieder die Sonderstellung gerade dieses Elementes in der organischen Chemie bedingt.

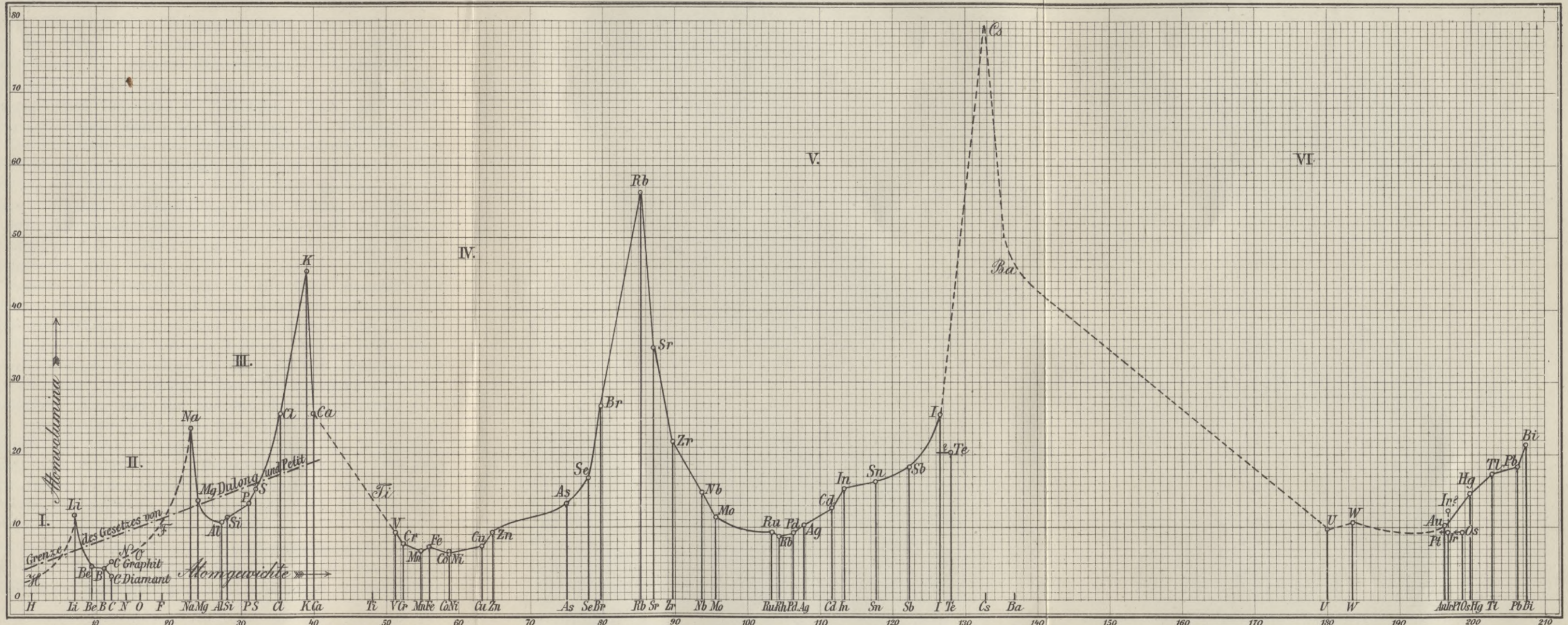
Von anderen Eigenschaften, die besonders auffällig die Periodizität zeigen, wie sie sich in dem System von *Lothar Meyer* zu erkennen giebt, sei nur noch die Dichte bezw. das damit in naher Beziehung stehende Atomvolumen genannt. In der beifolgenden Kurve (*Lothar Meyer* 1870) sind als Ordinaten die Atomvolumina⁵⁰⁾ (Atomgewichte : spezifische Gewichte) A/D , als Abscissen die Atomgewichte selbst aufgetragen. Analoge Elemente finden sich stets an korrespondierenden Stellen der einzelnen Kurvenabschnitte, teils, wie Li, Na, K bezw. K, Rb, Cs annähernd auf einer Geraden.

Trotzdem das periodische System der chemischen Elemente in seiner heutigen Form sicherlich noch nicht vollkommen ist, liegen doch schon eine Reihe von Versuchen vor, die darin ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten in eine mathematische Formel zusammenzufassen. Am aussichtsreichsten scheint die Behandlung dieses Problems durch *Rydberg*⁵¹⁾ in Angriff genommen zu sein, der die Abhängigkeit mehrerer physikalischer Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes studierte und periodisch verlaufende Kurven erhielt.

12. Weitere Entwicklung der chemischen Atomistik. Eine Erweiterung der Strukturchemie erwies sich als erforderlich, als auf dem Gebiete der organischen Chemie neue Isomerieerscheinungen bekannt wurden, welche sich im Rahmen der alten Anschauung nicht mehr erklären liessen. Es handelte sich hierbei um eine spezielle Art der physikalischen Isomerie, das Auftreten optischer Antipoden bei

50) Die Regelmässigkeiten werden noch deutlicher, wenn man anstatt des Atomvolumens das Äquivalentvolumen, d. h. Atomvolumen geteilt durch Maximalwertigkeit, benutzt. Vgl. *W. Borchers*, „Äquivalentvolumen und Atomgewicht“, Halle 1904.

51) *Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handl.* 12 (1885), p. 31. *S. Rudorf*, *Period. System*, p. 97.



optisch aktiven Verbindungen. Sie fanden ihre Deutung in der unabhängig von einander durch *Le Bel*⁵²⁾ und *van't Hoff*⁵³⁾ aufgestellten Stereochemie, d. h. in der Hypothese der räumlichen Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verknüpft ist. Auch bei anorganischen Verbindungen, also bei anderen Elementen als dem Kohlenstoff, sind in neuester Zeit Fälle von Asymmetrie und optischer Aktivität beobachtet worden. Vgl. dazu das folgende Kapitel von *Mamlock*.

Ein weiterer wesentlicher Fortschritt lag in der Übertragung der *Avogadro*'schen Hypothese auf Lösungen. Nach *van't Hoff*⁵⁴⁾ verhalten sich gelöste Körper wie gasförmige. Die Gasgesetze behalten ihre Gültigkeit, wenn man an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck der gelösten Substanz setzt. Der osmotische Druck, die Ursache der Diffusion gelöster Körper, kann gemessen werden, wenn man durch eine „halbdurchlässige“ Wand Lösung und Lösungsmittel trennt. Die semipermeable Membran gestattet wohl dem Lösungsmittel, nicht aber der gelösten Verbindung den Durchgang, letztere übt infolgedessen einen Druck auf die Wand aus, der nach *Pfeffer*⁵⁵⁾ direkt messbar ist. Überträgt man die Hypothese *Avogadro*'s auf Lösungen, so gelangt man zu dem Satze: Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen von gleichem osmotischem Druck, enthalten im gleichen Volum die gleiche Anzahl kleinster Teilchen. Daraus folgt: Äquimolekulare Lösungen, d. h. solche, bei denen die Gewichtsmengen der gelösten Substanzen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, sind isotonisch. Man kann also aus dem osmotischen Druck einer Lösung, bezw. aus der damit proportionalen Dampfspannungsverminderung, gemessen durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunkterhöhung, einen Schluss auf die Molekulargröße ziehen. Während man also früher bei den Dampfdichtebestimmungen nur auf *vergasbare* Substanzen angewiesen war, kann man jetzt das Molekulargewicht jeder *löslichen* Verbindung ermitteln.

Die anormalen Werte der Gefrierpunktserniedrigung bei anorganischen Salzen, Säuren und Basen führten im Verein mit den bei dem Studium der Elektrolyse gemachten Erfahrungen zur Aufstellung

52) Bull. de la soc. chim. (2) 22 (1874), p. 337.

53) La chimie dans l'espace, 1875; deutsch von *Herrmann* 1877, 2. Aufl. 1894, Braunschweig.

54) Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie, Braunschweig, 3 Bände, 1898/1900; Über die Theorie der Lösungen, Stuttgart 1900.

55) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

der Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch *Arrhenius*⁵⁶⁾ (1887), von welcher ebenfalls in einem folgenden Kapitel ausführlicher die Rede sein wird. Die Einführung des Begriffes der in wässrigen Lösungen enthaltenen freien Ionen drohte anfänglich mit der Atomhypothese nicht recht vereinbar zu sein. Auch diese Schwierigkeit wurde jedoch behoben, als in neuerer Zeit der Begriff des Elektrons in die Physik eingeführt wurde.

Nach dem *Faraday'schen*⁵⁷⁾ Gesetze scheidet derselbe elektrische Strom in Elektrolyten stets äquivalente Mengen ab. *Faraday* selbst folgerte daraus, dass äquivalente Mengen stets mit ein und derselben Elektrizitätsmenge (96 540 Coulomb pro Grammäquivalent) verbunden seien. Die atomistische Auffassung dieses Elementarquantums der Elektrizität durch *H. A. Lorentz*⁵⁸⁾ und *Helmholtz*⁵⁹⁾ führte zu dem heutigen Begriffe des Elektrons als elektrischen Atomes. Die Ionen in wässriger Lösung stellen sich demnach dar gewissermassen als gesättigte Verbindungen von Atom und Elektron. Der verschiedene Grad der Positivität bzw. Negativität ist nicht bedingt durch eine verschiedene Grösse der Ladung, sondern durch die verschiedene Festigkeit, mit der das Elektron von dem Atom gebunden wird, von der Haftintensität, der Elektroaffinität. Da diese Eigenschaft für die anorganischen Verbindungen wesentlich ist, suchten in neuester Zeit *Abegg* und *Bodländer*⁶⁰⁾ auf diesem Prinzip eine neue Klassifikation der unorganischen Verbindungen zu begründen. In der That gelang es ihnen, hierbei eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen aufzufinden.

13⁶¹⁾. Die absolute Grösse der Atome⁶²⁾. Wenn auch bei den weitaus meisten physikalischen und chemischen Messungen die *absoluten* Dimensionen der Moleküle und Atome nicht in Betracht kommen, so hat es doch nicht an Spekulationen gefehlt, welche bezweckten, Anhaltspunkte auch für die *absoluten* Grössen und Dimensionen der Moleküle und Atome zu liefern. Die erste darauf hinzielende Be-

56) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1 (1887), p. 631.

57) Ostwald's Klassiker Nr. 81, 86, 87, Leipzig.

58) Vgl. *G. C. Schmidt*, Die Kathodenstrahlen, Braunschweig 1904; *H. A. Lorentz*, Sichtbare u. unsichtbare Bewegungen, Braunschweig 1902.

59) J. chem. Soc. June 1881; Vorträge u. Reden 2, p. 275.

60) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1899), p. 453.

61) Diese Nr. ist von Hrn. *L. Boltzmann* gütigst durchgesehen und wesentlich vervollständigt worden.

62) *Nernst*, Theoretische Chemie, 2. Aufl. 1898, p. 390; *J. Traube*, Grundriss d. physikal. Chemie, Stuttgart 1904, p. 96; *Maxwell*, Scientific papers 2, p. 460, Art. „Atom“.

rechnung stammt wohl aus dem Jahre 1805 von *Young*⁶³). Dieser fand für den Durchmesser d der Wirkungssphäre der Molekularkräfte den Wert $3H/K$, wobei K und H die beiden Konstanten der *Laplace*-schen Kapillarthorie sind, von denen die erste der von der Krümmung unabhängige Teil des Kapillardruckes ist. Durch die letztere ist der der Krümmung proportionale Anteil dieses Druckes charakterisiert. Indem *Young* H aus der Steighöhe des Wassers in Kapillarröhren berechnet, K aber ohne Angabe des Grundes für Wasser auf 23000 Atmosphären schätzt, findet er für Wasser d gleich dem 250millionten Teile eines englischen Zolls (d. i. etwa 10^{-8} cm). K kann aus der Verdampfungswärme des Wassers⁶⁴) oder aus der Konstanten a der *van der Waals*'schen Formel⁶⁵) berechnet oder schätzungsweise gleich der Zerreihsfestigkeit fester Substanzen gesetzt werden⁶⁶).

Mittelst der Annahmen, dass die Moleküle im flüssigen Wasser sich berühren und dass die Kondensation des Wasserdampfes beginnt, sobald der Abstand der Mittelpunkte zweier Nachbarmoleküle gleich ihrer Wirkungssphäre wird, wovon die letztere Annahme unseren heutigen Anschauungen wohl nicht mehr entspricht, findet *Young* dann für den Abstand der Mittelpunkte zweier Nachbarmoleküle flüssigen Wassers den 100000millionten Teil eines englischen Zolls (d. i. $2,5 \cdot 10^{-10}$ cm), welche Zahl zwar bei weitem zu klein ist, aber doch nicht gänzlich von der Grössenordnung der jetzt angenommen abweicht.

Eine *obere Grenze* für den Durchmesser der Moleküle liess sich aus der Bestimmung der Schichtdicke dünnster Häutchen ableiten. So fanden *Reinold* und *Rücker*⁶⁷) durch Untersuchungen über den schwarzen Fleck von Seifenblasen den Durchmesser zu 12×10^{-7} cm, während *Drude*⁶⁸) in gleicher Weise den Wert 17×10^{-7} cm erhielt.

*Röntgen*⁶⁹) und unabhängig von ihm *Rayleigh*⁷⁰) stellten Ölhäutchen auf Wasser dar, deren Dicke sie zu $10,6 \times 10^{-8}$ bzw. $5,6 \times 10^{-8}$ cm feststellten.

63) On the cohesion of fluids, London Phil. Trans. 1805; vgl. *Rayleigh*, Phil. Mag. 30 (1890), p. 474.

64) *Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur 1869, p. 152.

65) *van der Waals*, Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes, 2. Aufl., 1. Teil, 9. Kapitel (über a siehe 10. Kap.). Deutsche Ausgabe, 1. Aufl. Leipzig 1881.

66) *Boltzmann*, Wien. Ber. 66, Juli 1872; Lord *Rayleigh*, Phil. Mag. (5) 30 (1890), p. 473.

67) London Phil. Trans. 2 (1883), p. 645; Rep. Brit. Assoc. 1885, p. 986.

68) Ann. Phys. Chem. 43 (1891), p. 158.

69) Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 321.

70) London Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 364.

In seiner Abhandlung über die Grösse der Moleküle⁷¹⁾ hat dann Lord *Kelvin* diese ebenfalls durch Vergleichung der zur Vergrößerung der Wasseroberfläche und zur Verdampfung des Wassers erforderlichen Arbeit also wieder mit Hilfe der Kapillarkonstanten H und K (letztere aus der Verdampfungswärme geschätzt) gefunden⁷¹⁾.

Die erste genauere Messung der absoluten Grösse der Moleküle wurde von *Loschmidt* (1865)⁷²⁾ und später von *Stoney* (1868) mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ausgeführt. Aus dieser folgt die Gleichung $L = \frac{1}{\pi\sqrt{2}ns^2}$, wobei L die mittlere Weglänge eines Moleküls, s dessen Durchmesser, n die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit bedeutet. L kann aus dem Reibungs-, Diffusions- und Wärmeleitkoeffizienten nach *Maxwell*, *Clausius*, *Stefan* u. a. berechnet werden. Eine zweite Gleichung zwischen den beiden Grössen n und s erhält *Loschmidt*, indem er aus den Versuchen *Kopp's* über die Molekularvolumina siedender Flüssigkeiten einen Schluss auf das Volumen des von den Molekülen in der Volumeneinheit wirklich erfüllten Raumes zieht. Da letzterer gleich $4\pi ns^3/3$ ist, so hat man jetzt zwei Gleichungen zwischen n und s , aus denen *Loschmidt* für Luft (Stickstoff) findet $s = 10^{-7}$ cm, $n = 10^{21}$ bezogen auf den ccm flüssigen Stickstoff.

Die zweite Gleichung zwischen n und s erhält Lord *Kelvin*⁷³⁾, indem er Argon zu Grunde legt und annimmt, dass das Volumen des flüssigen Argons gleich dem Volumen q^3s^3n wäre, welches dessen Moleküle einnähme, wenn ihre Mittelpunkte in Würfeln von der Seitenlänge qs angeordnet wären. Unter q ist eine von der Einheit wenig verschiedene Zahl zu verstehen. L resp. ns^2 wird dabei durch Schätzung des Koeffizienten der Diffusion in sich selbst berechnet. Es ergibt sich für flüssiges Argon pro cm³ $n = 8,9 \cdot 10^{19}$, wenn q gleich eins gesetzt wird.

Die zweite Gleichung zwischen n und s erhält *van der Waals* aus seiner Theorie. In der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung der Gase

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

bedeutet b das Vierfache des von den Molekülen eines Mols wirklich eingenommenen Volumens. Es ist also $b = 16\pi ns^3/3$. Zur Bestimmung

71) Nature, März 1870; *Thomson and Tait*, Treatise on natural philosophy appendix F, p. 499; Phil. Mag. (6) 4 (1902), p. 182.

72) Wien. Ber. 52 (1865), p. 395.

73) *Kelvin*, Phil. Mag. (6) 4 (1892), p. 197.

von b sind eine Reihe von Methoden anwendbar, z. B. die Messung der Abweichungen eines Gases von den Gasgesetzen. Am meisten experimentelle Bearbeitung hat die Bestimmung aus kritischem Druck π_0 und kritischer Temperatur ϑ_0 erfahren:

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{\vartheta_0}{273 \cdot \pi_0}.$$

Van der Waals findet für Luft $s = 2,7 \cdot 10^{-8}$ cm.⁷⁴⁾

Über Bestimmung der Grösse der Moleküle aus Betrachtungen über Gastheorie oder Kapillarität vergleiche ferner *Jäger*⁷⁵⁾, *Mache*⁷⁶⁾, *Müller-Erbach*⁷⁷⁾, *Galitzine*⁷⁸⁾, *Wilson*⁷⁹⁾.

Aus den alten *Volta'schen* Anschauungen über die Kontaktelektrizität folgerte *Lord Kelvin*⁸⁰⁾, dass der Abstand zweier benachbarter Moleküle für Kupfer und Zink zwischen 10^{-8} und 10^{-9} cm liegen müsse.

Die Grösse der Moleküle wurde bestimmt unter Zuziehung der *Clausius-Mosotti'schen* Formel für die Dielektrizitätskonstante von *Franz Exner*⁸¹⁾, aus Betrachtungen über die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallen von *H. Kohlrusch*⁸²⁾, über kapillar-elektrische Versuche von *J. Bernstein*⁸³⁾, durch Vergleich der Lösungswärme von Zuckerstaub und massivem Zucker von *Gerstmann*⁸⁴⁾.

*Rayleigh*⁸⁵⁾ hat auf Grund seiner Theorie der blauen Farbe des Himmels aus der Beziehung zwischen Grösse der kleinsten in der Luft befindlichen Teilchen und deren Brechungsvermögen ebenfalls derartige Schlüsse gezogen. Aus den Beobachtungen von *Zettwuch*⁸⁶⁾, *Majorana*⁸⁷⁾ u. a. lassen sich folgende Werte erhalten: Es beträgt das Gewicht eines Atomes Wasserstoff (flüssig): $0,45 \times 10^{-24}$ g, Sauer-

74) Die Kontinuität etc., 2. Aufl., 1. Teil, p. 115.

75) Wien. Ber. 99, p. 679, 860; 100, p. 245, 493, 1122, 1233; 108 (1891), p. 54; Wien. Monatsh. 3, p. 235.

76) Wien. Ber. 111 (1902), p. 381.

77) Wien. Ber. 109 (1900), p. 9; Ann. Phys. Chem. 67 (1899), p. 899.

78) Ztschr. f. phys. Chemie 4 (1889), p. 417.

79) Chem. News 73 (1896), p. 63.

80) *Lord Kelvin*, Proc. Manchester literary and phil. soc., Januar 1862; *Lord Kelvin and Tait*, Treatise on natural philosophy, 2, App. F, 1895, p. 494.

81) Wien. Ber. 91 (1885), p. 850.

82) Gött. Nachr. 25. Sept. 1872, p. 453.

83) Ann. Phys. 14 (1904), p. 172.

84) Verh. d. deutsch. phys. Ges. 28. Okt. 1899.

85) *Rayleigh*, Collected papers 1, p. 87.

86) Ricerche sul Bleu del Cielo, Dissertation Rom 1901; Phil. Mag. (4) 6 (1902), p. 199.

87) Phil. Mag. 1901; vgl. *Lord Kelvin* l. c.

stoff (flüssig) $7,15 \times 10^{-24}$ g, Stickstoff $6,29 \times 10^{-24}$ g, Gold: $88,52 \times 10^{-24}$ g. Diese Grössen stimmen mit den Berechnungen Lord Kelvin's vorzüglich überein.

Mit Hülfe einer elektrischen Methode gelangte *Ridout*⁸⁸⁾ auf nicht näher angegebenen Wege für den Durchmesser des Wasserstoffatoms zu dem gleichen Werte.

In jüngster Zeit endlich hat *Planck*⁸⁹⁾ aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet, dass die Masse einer Molekel das $1,62 \times 10^{-24}$ -fache der Masse des gr-Moleküles beträgt. Diese Ableitung mag noch Hypothetisches enthalten; sie ist aber bisher die einzige, die nicht nur die Grössenordnung, sondern auch einen numerisch ziemlich exakten Wert zu liefern im Stande ist.

14. Bedeutung der chemischen Atomistik in erkenntnistheoretischer und systematischer Beziehung. In erkenntnistheoretischer Hinsicht sind gegen die Atomhypothese einige Einwände zu erheben. Zunächst ist die Annahme von über 70 Elementen dem monistischen Gefühl zuwider. Der alte Wunsch, sämtliche chemischen Grundstoffe auf ein einziges Urelement zu beziehen, ist wohl auch heute noch nach der Widerlegung der *Prout*'schen Hypothese durch *Stas* in jedem Chemiker lebendig. Dieses Problem erscheint in jüngster Zeit in neuem Lichte. Man nimmt vielfach an, dass die Elektronen, die Quelle der optischen und elektrischen Erscheinungen, gleichzeitig die lange gesuchte Urmaterie selbst darstellen.

Schwierig ist ferner die Vorstellung, warum die Materie nur bis zu einer bestimmten Grenze teilbar sein sollte. Auch wenn sich die angedeutete elektrische Auffassung der Materie bewähren sollte, würde damit das Problem doch nur auf das elektrische Gebiet hinausgeschoben, aber noch keineswegs gelöst sein.

Noch grösseren Schwierigkeiten begegnet man, wenn man sich überlegt, wie es möglich ist, dass in einer Verbindung durch die blossen Nebeneinanderlagerung der Atome deren Eigenschaften vollständig verschwinden und durchaus neuen Platz machen können. Zudem ist nicht recht zu verstehen, was denn überhaupt von einem Atome übrig bleibt, wenn man ihm seine Eigenschaften nimmt, da diese doch das einzige sind, woran wir ein Element erkennen und von anderen trennen können. Auf diese und ähnliche Überlegungen gestützt wird in neuerer Zeit vornehmlich von *Ostwald*⁹⁰⁾ versucht,

88) Nature 67 (1902), p. 45.

89) Ann. Phys. (4) 9 (1902), p. 629.

90) Grundlinien der anorg. Chemie, Leipzig 1900.

die Thatsachen der Chemie frei von der atomistischen Hypothese zu entwickeln.

Demgegenüber ist jedoch hervorzuheben, dass die atomistische Hypothese sich als Forschungsprinzip bisher stets bewährt hat, wir daher auch keinen Grund haben, vorläufig davon abzugehen. Nur müssen wir uns stets bewusst bleiben, dass wir nur ein Bild gebrauchen, nur eine Analogie mit den thatsächlichen Verhältnissen ausdrücken. Vor allem auf dem Gebiete der organischen Chemie dürfte vorderhand nicht daran zu denken sein, ohne Atomhypothese und ihre Konsequenzen, Valenzlehre und Stereochemie, auszukommen. Zudem muss man sich stets vor Augen halten, dass ja im Grunde genommen in jeder chemischen Formel, die wir benutzen, implicite die ganze Atomhypothese darinsteckt.

Sobald freilich irgend welche Thatsachen erkannt sind, welche mit unserer jetzigen Anschauung nicht vereinbar sind, müssen wir bereit sein, die Hypothese fallen zu lassen, jedoch scheint dazu die Zeit noch keineswegs gekommen. Denn bisher hat die atomistische Auffassung in staunenswerter Anpassungsfähigkeit noch sämtlichen Fortschritten der chemischen Wissenschaft zu folgen vermocht und sich in allen Fällen als denkbar einfachste, anschaulichste und brauchbarste Hypothese erwiesen.

II. Stereochemie. Von L. Mamlock.

15. Einleitung. Als Stereochemie bezeichnet man die Lehre von der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül.

Die Stereochemie stellt eine Entwicklungsstufe der chemischen Atomistik, speziell der Strukturchemie dar, die sich ihrerseits mit der wechselseitigen Verknüpfung der Molekularatome beschäftigt. Während die Strukturlehre sich in ihren Formeln damit begnügte, sämtliche Teile des Moleküls als in einer Ebene liegend anzunehmen, *stellt die Stereochemie das Molekül als ein dreidimensionales Gebilde dar.*

Ihren Ursprung verdankt die Stereochemie der Thatsache, dass die Strukturchemie sich ausser Stande erwies, gewisse Erscheinungen auf dem Gebiete der Isomerie zu erklären.

Unter *isomeren Körpern* versteht man solche, die bei vollkommen gleicher atomistischer Zusammensetzung verschieden sind in ihren Eigenschaften.

Eine Fülle von Isomeriefällen liess sich auf Grund der Strukturlehre durch die Annahme erklären, dass die einzelnen Atome oder Gruppen der betreffenden Verbindungen in verschiedener Reihenfolge

miteinander verknüpft sind, bis einzelne, allmählich zahlreicher werdende Fälle bekannt wurden, in denen die vorhandene Isomerie anderen Ursprungs sein musste, da zweifellos strukturidentische Gebilde vorlagen. Es handelt sich hierbei um die Erscheinung der *optischen Isomerie*. *Pasteur*⁹¹⁾ hatte im Jahre 1848 gefunden, dass neben der schon bekannten Rechts-Weinsäure eine mit ihr isomere Säure, die Links-Weinsäure existiert, die mit ersterer in allen chemischen Punkten völlig übereinstimmt. Der einzige Unterschied bestand darin, dass *ihre Lösungen die Ebene des polarisierten Lichtes nach entgegengesetzten Richtungen drehen* und zwar *ceteris paribus* um den gleichen Betrag. Hand in Hand mit der entgegengesetzten Rotationsrichtung ging bei den Salzen dieser Säuren das Vorhandensein je einer *rechts- resp. links-hemiedrischen Krystallfläche*.

Pasteur erkannte nun, dass die optische Aktivität der Lösung und die mit ihr verbundene Hemiedrie der Krystalle auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen ist, nämlich auf eine *asymmetrische Gruppierung im Molekül*, denn nur ein asymmetrisches Gebilde kann die Polarisationsebene ablenken.

Die Möglichkeit einer asymmetrischen Anordnung im Molekül schien aber vom Standpunkte der Strukturchemie, die sich nur ebener Formelbilder bediente, unverständlich, da jedes ebene Gebilde eine Symmetrieebene besitzt.

Zur Erklärung molekularer Asymmetrie zog *Pasteur*⁹²⁾ selbst bereits die Möglichkeit einer *räumlichen Atomanordnung* in Betracht:

„Sind die Atome der Weinsäure nach den Windungen einer rechtsdrehenden Schraube angeordnet, oder befinden sie sich an den Ecken eines irregulären Tetraeders, oder bieten sie sonstige bestimmte asymmetrische Gruppierung dar? Wir müssen auf diese Frage die Antwort schuldig bleiben. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass dort die Atome eine unsymmetrische Anordnung nach Art der keiner gegenseitigen Deckung fähigen Spiegelbilder besitzen. Ebenso sicher ist es, dass die Atome der linken Säure genau die entgegengesetzte dissymmetrische Anordnung haben.“

Einen ganz ähnlichen Fall von optischer Isomerie bei strukturell zweifellos identischen Verbindungen boten die von *Wislicenus* studierten

91) Ann. chim. phys. (3) 24 (1848), p. 442; Paris C. R. 26 (1848), p. 535; 27 (1848), p. 367, 401.

92) Leçons de chimie 1860, p. 25. Citiert nach *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, p. 9.

Milchsäuren. Die hier entdeckten Thatsachen veranlassten *Wislicenus*⁹³⁾ zu dem Satze:

„Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter, strukturidentischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Moleküle zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders als durch die Annahme erklärt werden, dass die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der in gleichbleibender Reihenfolge mit einander verbundenen Atome besitze (physikalische Isomerie).“

Im Jahre 1874 haben nun fast gleichzeitig *van't Hoff*⁹⁴⁾ und *Le Bel*⁹⁵⁾ durch Einführung *bestimmter räumlicher Vorstellungen* die Strukturchemie in eine Stereochemie (Chemie des Raumes) umgestaltet.

Beide Theorien stimmen, speziell bezüglich der Erklärung der optischen Aktivität durch molekulare Asymmetrie, mit einander überein. Auf die sonstigen Unterschiede wollen wir hier nicht näher eingehen, sondern uns im folgenden ausschliesslich mit *van't Hoff's* Theorie beschäftigen.

Die Betrachtungen über die räumliche Lagerung der Molekularatome haben ihren Ausgang genommen von den Verbindungen des Kohlenstoffs, zu denen z. B. auch Weinsäure und Milchsäure gehören. *Van't Hoff's* Theorie basiert nun auf dem *Kekulé's*chen Satz von der Kohlenstoffquadrivalenz, d. h. der Annahme, dass das Kohlenstoffatom mit vier gesonderten Valenzkräften ausgestattet ist, von denen jede ein (einwertiges) Element oder Radikal zu binden vermag.

Auch bei anderen Elementen, dem Stickstoff, Schwefel, Selen, Zinn, ferner bei anorganischen Salzen (*Werner*) sind in neuerer Zeit stereochemische Betrachtungen mit grossem Erfolge angestellt worden.

Wahrscheinlich wird der der Chemie ferner Stehende den etwas groben und willkürlichen geometrischen Konstruktionen der Stereochemie einigen Zweifel entgegenbringen. Wenn man aber mit *H. Hertz*⁹⁶⁾ die Aufgabe der Naturwissenschaft dahin abgrenzt, dass sie lediglich Bilder des wirklichen Geschehens von solcher Art zu entwerfen hat, dass die denotwendigen Folgen der Bilder stets wieder die Bilder der naturnotwendigen Folgen der abgebildeten Gegenstände sind, so wird man nicht umhin können, der Stereochemie einen hohen erkenntnistheoretischen Wert zuzusprechen (vgl. Nr. 14 des vor-

93) Liebig's Ann. d. Chem. 167 (1873), p. 343.

94) Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte etc., 5 Sept. 1874.

95) Bull. soc. chim. (2) 22, p. 337, Novemb. 1874.

96) Prinzipien der Mechanik, Einleitung, p. 1.

hergehenden Kapitels). Der orientierende und heuristische Wert der Raumvorstellungen für die chemische Forschung ist längst über jeden Zweifel erhoben worden.

A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.

a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

16. Das Kohlenstofftetraeder. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms C sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom selbst einnimmt. Die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen ($R_1R_2R_3R_4$) befinden sich an den Ecken des Tetraeders (Fig. 1).

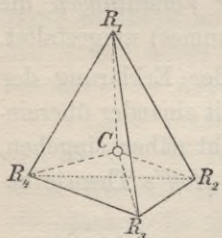


Fig. 1.

die Gruppen R von einander verschieden werden. Bei einer Verbindung vom Typus $CR_1R_2(R_3)_2$ (Fig. 2) ist noch eine einzige Symmetrieebene möglich, und zwar halbiert dieselbe die Kante R_3R_3 , um auf ihr senkrecht stehend durch das Kohlenstoffatom C hindurchzugehen.

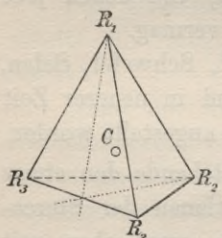


Fig. 2.

17. Symmetrieebenen im Kohlenstofftetraeder. Ein mit vier gleichen Gruppen behaftetes Kohlenstoffatom, $C(R)_4$, besitzt ebenso viele Symmetrieebenen wie das reguläre Tetraeder selbst. Deren Anzahl verringert sich jedoch, wenn die Gruppen R von einander verschieden werden. Sind aber alle vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen verschieden, wie bei dem Typus $CR_1R_2R_3R_4$, so ist keine Symmetrieebene mehr vorhanden.

18. Enantiomorphe Formen. Man überzeugt sich leicht an der Hand eines Modells, dass bei Gleichheit zweier von den vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, $CR_1R_2(R_3)_2$ isomere Formen nicht auftreten können, d. h. dass eine Verbindung solcher Zusammensetzung nur in einer Form existiert. Zwei Tetraeder, deren vier Ecken in beliebiger Reihenfolge mit diesen Gruppen verbunden sind, lassen sich

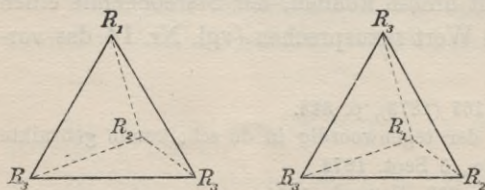


Fig. 3.

zufolge der hier noch bestehenden Symmetrie stets zur Deckung bringen, wie man aus der Figur 3 leicht ersieht, wenn man die beiden Tetraeder so ineinander ge-

setzt denkt, dass R_1R_2 auf R_1R_2 fällt. In solchen Fällen ist also nach der Tetraedertheorie in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen keine Isomerie zu erwarten, während die Strukturlehre hier isomere Formen möglich erscheinen liess.

Anders dagegen, wenn das Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist ($CR_1R_2R_3R_4$).

Stellt man eine solche Verbindung an der Hand eines Tetraedermodells dar, und vertauscht die Plätze zweier beliebiger Substituenten miteinander, so kann das hierdurch entstehende Tetraeder mit dem ursprünglichen nicht mehr zur Deckung gebracht werden, *sie verhalten sich vielmehr wie*

Gegenstand zu Spiegelbild (Fig. 4). Um z. B. von R_4 über R_3, R_2 nach R_1 zu gelangen, muss man sich in dem einen Fall

im Sinne einer Rechtsschraube, im andern im

Sinne einer Linksschraube bewegen. Im übrigen sind an beiden Tetraedern sämtliche Atome in Bezug auf ihre wechselseitige Lage völlig gleich angeordnet, so dass irgend welche chemische Verschiedenheit der beiden Verbindungen undenkbar ist. *Dagegen steht die verschiedene schraubenförmige Anordnung im Einklang mit einer Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes; denn eine solche tritt nur in asymmetrischen Medien auf.*

Man bezeichnet ein mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom nach *van't Hoff* als „*asymmetrisches Kohlenstoffatom*“.

Wo also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, wird man je zwei räumlich isomere (*stereomere*) Modifikationen zu erwarten haben, die sich zu einander wie Gegenstand zu Spiegelbild verhalten. Zuzufolge ihrer molekularen Asymmetrie lenken sie die Ebene des polarisierten Lichtes ab, und zwar in entgegengesetzter Richtung. In diesem Sinne betrachtet man die obigen Symbole als die „*Konfiguration*“ der rechts- und linksdrehenden Form. Die beiden aktiven Formen bezeichnet man als *enantiomorph*.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wo immer ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, auch eine *Rechts-* und *Linksform* (*d-* und *l-Form*) existiert, und dass mit dem Verschwinden der Asymmetrie, d. h. bei Gleichheit von mindestens zwei Substituenten des Kohlenstoffatoms, auch die optische Aktivität und Isomerie verschwindet.

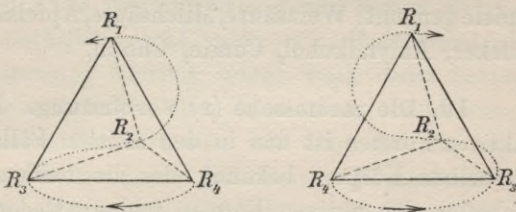


Fig. 4.

Andererseits ist zum Zustandekommen enantiomorpher Formen nicht immer die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms erforderlich. In einzelnen Fällen wird ohne Mitwirkung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch eine ganz besondere Gruppierung im Molekül das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen ermöglicht. Doch handelt es sich hierbei nur um Ausnahmefälle; praktisch kommen für molekulare Asymmetrie fast ausschliesslich die Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs in Betracht.

Von den überaus zahlreichen, asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden, optisch aktiven Verbindungen seien hier nur einige Beispiele genannt: Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure, Traubenzucker, Amylalkohol, Coniin, Chinin.

19. Die racemische (r) Verbindung. Neben den beiden optisch aktiven Formen ist nun in den meisten Fällen eine dritte Modifikation desselben Körpers bekannt, der die beiden charakteristischen Eigenschaften der aktiven Formen fehlen: weder dreht sie in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes, noch besitzt sie im krystallisierten Zustande hemiedrische Flächen. Eine solche Verbindung kann durch Zusammenbringen gleicher Teile der d- und l-Modifikation erhalten werden, und ist umgekehrt nach später zu beschreibenden Methoden in die beiden optisch aktiven Formen spaltbar. Dementsprechend rührt ihre optische Inaktivität davon her, dass die beiden gleich grossen, aber entgegengesetzt gerichteten Drehungen der aktiven Formen sich paralysieren. Aus dem analogen Grunde heben sich die hemiedrischen Krystallflächen der aktiven Formen auf, um einer höheren Symmetriiform Platz zu machen. Das klassische Beispiel hierfür bietet die Traubensäure, entstanden aus gleichen Teilen d- und l-Weinsäure, von der auch die Bezeichnung Racemverbindung entlehnt ist (*acide racémique* = Traubensäure).

b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

Wie man durch Vereinigung der beiden optischen Antipoden die inaktive (racemische) Verbindung gewinnt, so kann man umgekehrt aus einer racemischen Verbindung durch Spaltung die aktiven Formen des betreffenden Körpers erhalten. Eine solche Spaltung aber erfordert wegen der Übereinstimmung der beiden Komponenten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz besondere Mittel.

Von den hierzu dienenden Methoden seien hier die wichtigsten genannt:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1) Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen, | } Methoden
von
<i>Pasteur</i> . |
| 2) " " " von Organismen, | |
| 3) Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur), | |
| 4) Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung. | |

20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen. Das Prinzip dieser Methode ist das folgende: Kombiniert man eine inaktive (Racem-)Verbindung, bestehend aus den beiden optischen Antipoden dA und lA mit ein und derselben optisch aktiven Substanz z. B. dB, so erhält man offenbar ein Gemisch der beiden optisch aktiven Verbindungen dAdB und lAdB. Die Raumformeln dieser beiden Körper verhalten sich ihrerseits natürlich nicht mehr wie Gegenstand zu Spiegelbild. In Übereinstimmung hiermit zeigen auch diese beiden Verbindungen in ihrem gesamten Verhalten wesentliche Differenzen. So besitzen solche Verbindungen z. B. sehr oft eine derartig verschiedene Löslichkeit, dass man sie durch fraktionierte Krystallisation von einander trennen kann. Hat man nun dAdB von lAdB auf diese Weise gesondert, so kann man durch einfache Spaltungsreaktionen dA und lA, jedes für sich, isolieren.

Diese von *Pasteur*⁹⁷⁾ entdeckte und zuerst zur Zerlegung von Traubensäure in d- und l-Weinsäure benutzte Methode findet sehr häufig Anwendung. Ursprünglich auf die Spaltung inaktiver Säuren oder Basen beschränkt, ist sie neuerdings durch *Erlenmeyer*⁹⁸⁾ und *Neuberg*⁹⁹⁾ auch auf andere Körperklassen ausgedehnt worden.

21. Spaltung durch Anwendung von Organismen¹⁰⁰⁾. Lässt man in der Lösung einer optisch inaktiven (Racem-)Verbindung gewisse Organismen, Hefearten, Spaltpilze vegetieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, die dadurch verursacht wird, dass der betreffende Organismus resp. die in ihm wirksame Substanz, sein „Enzym“, die eine aktive Modifikation zerstört, während die enantiomorphe Form nahezu intakt bleibt.

Die Verschiedenheit im Verhalten solcher Organismen gegen die stereomeren (d- und l-)Formen eines Körpers ist darauf zurückzuführen, dass die Eiweisssubstanz der Organismen selbst asymmetrische, optisch aktive Moleküle besitzt. Einer optisch aktiven Substanz gegenüber sind aber die beiden enantiomorphen Formen nicht mehr gleichwertig.

97) Ann. chim. phys. (3) 38 (1853), p. 437.

98) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 976.

99) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 1192.

100) *Pasteur*, Paris C. R. 46 (1858), p. 615; 51 (1860), p. 298.

22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur). In einigen Fällen gelingt die Spaltung eines Racemkörpers in die optischen Antipoden ohne Zuhilfenahme einer aktiven Verbindung, lediglich durch Krystallisation. Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheiden sich beim Verdunsten neben einander die enantiomorphen Krystalle des d-weinsauren und des l-weinsauren Salzes ab, sodass sie mechanisch durch Auslesen von einander getrennt werden können (*Pasteur*)¹⁰¹). Bemerkenswert ist hierbei, dass die Abscheidung der beiden aktiven weinsauren Salze neben einander nur bei Temperaturen unter 27° erfolgt (*Umwandlungstemperatur*), während oberhalb 27° das inaktive Salz, das Racemat, auskrystallisiert. Von den Fällen, in denen diese Methode angewandt worden ist, sei die Spaltung des Methylmannosids¹⁰²) und des Isohydrobenzoins¹⁰³) genannt.

23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung¹⁰⁴). Die Basis für diese von *Marckwald* und *McKenzie*¹⁰⁵) entdeckte Spaltungsmethode bildet die Thatsache, dass zwei optische Antipoden einer und derselben optisch aktiven Substanz gegenüber mit verschieden grosser Geschwindigkeit reagieren, vorausgesetzt, dass „der Verlauf der betreffenden Reaktion ihrer chemischen Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist“. Dies ist erfahrungsgemäss bei der Esterbildung in hohem Masse der Fall. Indem man nun die betreffende Reaktion nach einiger Zeit unterbricht, kann man den einen, schneller in Reaktion getretenen Antipoden von dem anderen, der an der Reaktion gar nicht oder erst in geringerem Masse Teil genommen hat, bis zu einem gewissen Grade trennen.

24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung. Im Anschluss an die Methode der Spaltung von Racemkörpern durch Organismen sei hier einiges über den Zusammenhang zwischen räumlicher Anordnung im Molekül (*Konfiguration*) und der Enzymwirkung mitgeteilt, worüber besonders die Untersuchungen *E. Fischer's* die interessantesten Aufschlüsse gegeben haben.

So zeigte sich bei den Verbindungen der Zuckergruppe, die infolge der Anwesenheit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül

101) Ann. chim. phys. (3) 24 (1848), p. 442; 28 (1850), p. 56; 38 (1853), p. 437.

102) *E. Fischer* und *Beensch*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896), p. 2927.

103) *Erlenmeyer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), p. 1531.

104) Unter „Veresterung“ versteht man die Kombinierung eines Alkohols mit einer Säure, unter „Verseifung“ die Spaltung eines „Esters“ in Alkohol und Säure.

105) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), p. 2130; 34 (1901), p. 469.

sehr komplizierte Gebilde im Sinne der Stereochemie darstellen, ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen sterischer Ähnlichkeit und Enzymwirkung: sterisch einander sehr nahestehende Körper reagieren gewissen Enzymen, z. B. Hefe gegenüber mit gleicher Geschwindigkeit, während sterisch von einander sehr verschiedene Körper auch wesentlich von einander abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen¹⁰⁶), sodass andererseits das Verhalten gegen Enzyme zur Erkennung stereochemischer Differenzen dienen kann.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten eines Enzyms gegen sterisch verschiedene Körper, worunter keineswegs nur Spiegelbildisomere zu verstehen sind, liegt nach *E. Fischer* in dem asymmetrischen Bau des Enzymmoleküls: wenn ein Angriff eines Enzyms auf ein Molekül erfolgen soll, muss eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration des Enzyms und des Angriffsobjektes bestehen wie zwischen „Schloss und Schlüssel“¹⁰⁷).

25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. Allen optisch aktiven Verbindungen ist die Fähigkeit gemeinsam, unter gewissen Bedingungen ihre Aktivität einzubüßen und in das Racemat überzugehen.

Eine solche Inaktivierung (*Racemisierung*) wird in erster Linie durch die Wärme, ferner durch gewisse katalytisch wirkende Agentien, wie Säuren oder Basen bewirkt. Zum Verständnis dieser Thatsache hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Stabilität der beiden aktiven Modifikationen nur eine geringe ist. „Kinetisch ist vorauszusehen, dass, wenn die Stabilität eine geringe ist und zu Umwandlung führt, Gleichgewicht bei der inaktiven Mischung liegen muss. Da in Anbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie das Streben nach Umwandlung bei beiden Isomeren gleich ist, wird stets von dem im Überschuss vorhandenen Isomeren mehr zur Umwandlung gelangen, bis also gleiche Quantitäten beider Modifikationen vorhanden sind“¹⁰⁸).

Hierin liegt zugleich die Erklärung für die experimentell bewiesene Thatsache, dass aus einer Racemverbindung durch Erhitzen oder andere katalytische Einflüsse niemals ein optisch aktiver Körper entstehen kann. Die direkte Umwandlung einer optisch aktiven Verbindung in ihren Antipoden unter Vermeidung des Racemats gelang

106) *E. Fischer* u. *Thierfelder*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2036; *E. Fischer*, Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 60.

107) Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 82; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2992.

108) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 32; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10 (1877), p. 1620.

Walden¹⁰⁹) in einer Reihe von Fällen dadurch, dass er in der betreffenden optisch aktiven Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ einen der am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehenden Substituenten durch einen andern (R_5) ersetzte, wodurch, unter bestimmten Bedingungen, eine neue optisch aktive Substanz entstand; wurde sodann diese Substitution durch gewisse Agentien wieder rückgängig gemacht, so resultierte die Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ in Form des optischen Antipoden des Ausgangsmaterials.

26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.

Beim Aufbau einer Verbindung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms aus symmetrischem Material wird niemals direkt ein optisch aktives Produkt erhalten. Eine so gewonnene Verbindung ($CR_1R_2R_3R_4$) stellt stets ein optisch inaktives, äquimolekulares Gemenge der beiden enantiomorphen Formen dar.

Die Erklärung hierfür bietet nach *Le Bel* das „Gesetz der grossen Zahlen“: „Kann ein Ereignis sich auf zweierlei Weise vollziehen und liegt keinerlei Grund vor, dass die erste Art vor der zweiten den Vorzug verdient, so wird, wenn das Ereignis m -mal nach der ersten und m' -mal nach der zweiten Art stattgefunden hat, das Verhältnis m/m' sich der Einheit nähern, wenn $m + m'$ über alle Grenzen wächst. Wenn nun aus einem symmetrischen Körper ein asymmetrischer durch Substitution entstanden ist, so ist die Asymmetrie durch die stattgehabte Substitution eingeführt. Das Radikal oder das Atom, dessen Substitution die Dissymmetrie bewirkt hat, besass früher eine Homologe, welche mit ihm symmetrisch war in Bezug auf einen Punkt oder eine Ebene der Symmetrie. Da diese Radikale sich in ganz ähnlichen dynamischen und geometrischen Bedingungen vorfinden, so muss, falls m und m' angeben, wie oft jedes von ihnen substituiert worden ist, m/m' sich der Einheit nähern, wenn die Zahl dieser Substitutionen über jede messbare Grenze hinauswächst. Wenn daher die Substitution eines dieser homologen Radikale den rechtsdrehenden Körper erzeugt, so wird das andere den linksdrehenden bilden, und beide werden demnach in gleichen Mengen anwesend sein“¹¹⁰).

Der künstliche Aufbau optisch aktiver Verbindungen gelingt daher nur auf dem Umwege über die Racemkörper, aus denen dann die aktiven Formen durch Spaltung erhalten werden.

Im Gegensatz hierzu ist der lebende Organismus zur direkten

109) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28 (1895), p. 2766; 29 (1896), p. 133; 30 (1897), p. 3146; 32 (1899), p. 1833 u. s. w.

110) Bull. soc. chim. (2) 22 (1874), p. 346.

Bildung aktiver Substanzen aus inaktivem Material in hohem Grade befähigt. So bildet die Pflanze aus Kohlensäure und Wasser die grosse Zahl der optisch aktiven Kohlenhydrate.

Die Erklärung hierfür liegt nach *E. Fischer's* Theorie darin, dass die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkornes resp. der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird, und dass dann unter dem Einfluss der einmal bestehenden Asymmetrie auch die synthetische Umwandlung in Zucker sich asymmetrisch vollzieht¹¹¹).

Mit dieser Erklärung war zugleich für die direkte künstliche Synthese eines aktiven Körpers der Weg vorgezeichnet: Wenn man von einer Verbindung *AB*, bestehend aus dem optisch aktiven Teil *A* und dem inaktiven *B* ausgeht, in *B* ein asymmetrisches Kohlenstoffatom einführt, und den ursprünglichen aktiven Teil *A* nunmehr abspaltet, so sollte die aus *B* synthetisch erhaltene Verbindung *B'* eventuell optisch aktiv sein.

Nachdem eine Reihe von Forschern vergebliche Versuche nach dieser und ähnlicher Richtung hin angestellt hatten, gelang es kürzlich *Marckwald*, dies interessante Problem zu lösen. Das Wesentliche seiner Methode ist die direkte Bildung einer optisch aktiven Substanz aus inaktivem Material unter Mitwirkung einer anderen optisch aktiven Verbindung. Für die, hierdurch noch nicht aufgeklärte *Primärentstehung* optisch aktiver Substanz in der Natur sucht neuerdings *Byk* eine experimentell begründete Erklärung zu geben¹¹²).

c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Betrachten wir im folgenden solche Verbindungen, in denen zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind. Einen Körper, der zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in direkter Bindung enthält, können wir, wie die Figur 5 zeigt, durch zwei in einer Ecke zusammenstossende Tetraeder darstellen. Genau so gut wie die in der Figur dargestellte Konfiguration entspricht nun aber den Voraussetzungen der Theorie jede andere, durch Drehung der beiden Tetraeder um ihre Verbindungsaxe erhaltene Stellung. Hieraus würde sich eine zahllose Menge von Isomeren ergeben. Dem aber wider-

111) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3230; s. auch *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, p. 29.

112) *Marckwald*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), p. 349; *Byk*, Ztschr. physik. Chem. 49 (1904), p. 641.

sprechen die experimentellen Erfahrungen. Man muss vielmehr annehmen, dass von allen möglichen Konfigurationen eine die stabilste ist. „Bei der durch die Grundauffassung zugelassenen ‘freien Drehung’

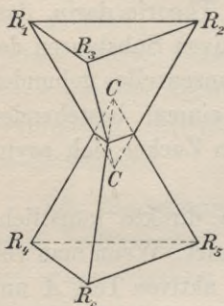
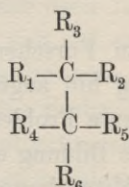


Fig. 5.

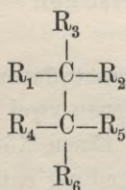
wird die gegenseitige Wirkung der Gruppen $R_1R_2R_3$ einer- und $R_4R_5R_6$ andererseits zu einer einzigen ‘bevorzugten Konfiguration’ führen. Deren Wahl ist vorläufig einerlei und wir nehmen als solche die von der Figur vorgestellte Lage, wo R_1 über R_4 , R_2 über R_5 , R_3 über R_6 befindlich ist“¹¹³⁾.

Ermitteln wir nunmehr, wieviel Stereomere bei Wahrung der „bevorzugten Konfiguration“ möglich sind. Zu diesem Zwecke stellen wir uns die Kombination der beiden Tetraeder durch eine Art Projektion in der Ebene nach E. Fischer folgendermassen dar:

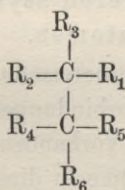


aus der man die entsprechenden räumlichen Tetraedersymbole leicht rekonstruieren kann.

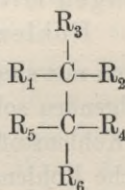
Vertauscht man nun R_1 mit R_2 oder R_4 mit R_5 , so erhält man neben der obigen Form I. die folgenden drei Stereomeren¹¹⁴⁾:



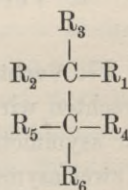
I.



II.



III.



IV.

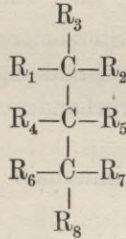
Dagegen führt z. B. die Vertauschung von R_1 und R_3 in I. zu keinem neuen Isomeren. Denn im Sinne der Voraussetzung einer „bevorzugten Konfiguration“ würde sich das obere Tetraeder so drehen, dass II. resultiert.

113) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 36; cf. 1877, p. 6.

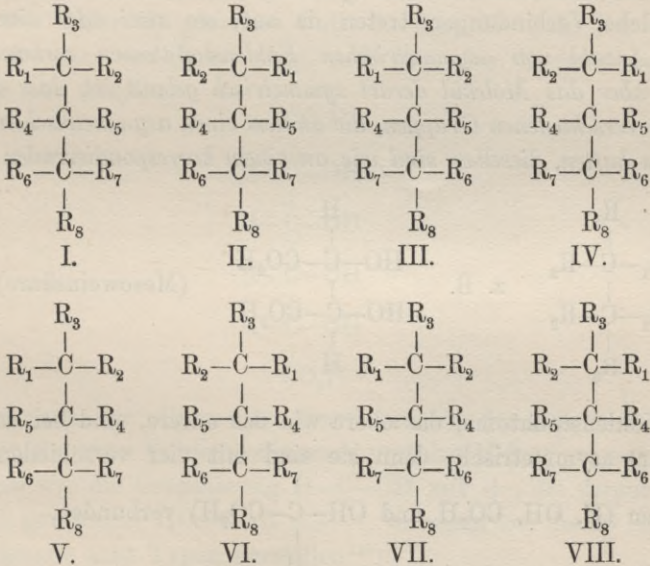
114) Durch Vertauschung zweier an verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen, z. B. R_1 und R_4 würden keine Stereomere, sondern Strukturisomere resultieren.

Von diesen vier Symbolen verhalten sich je zwei wie Gegenstand zu Spiegelbild, und zwar I und IV, II und III. Sie stellen je zwei zueinander gehörige optische Antipoden dar.

28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Bei Körpern, die drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wächst die Zahl der Stereomeren auf acht. Eine Verbindung des Typus:



wird durch Vertauschung von R_1 mit R_2 , R_6 mit R_7 zunächst vier Stereomere geben, deren Zahl sich verdoppelt, wenn man in ihnen R_4 mit R_5 vertauscht:



Hier stellen I. und VIII., II. und VII., III. und VI., IV. und V. optische Antipoden dar.

Die entsprechende Aufzählung zeigt unmittelbar, dass bei Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der aktiven Formen 16 beträgt, von denen wieder je zwei optische Antipoden darstellen.

29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoisomere.
Allgemein beträgt daher bei Verbindungen mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der stereoisomeren Formen

$$2^n.$$

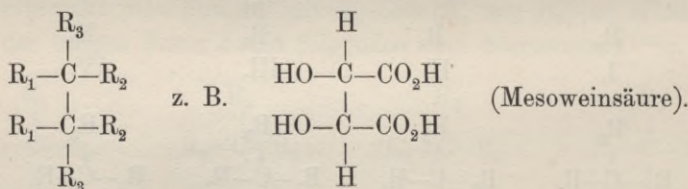
Für die Richtigkeit dieser Formel sind zahlreiche experimentelle Belege vorhanden. In vielen Fällen sind die hiernach zu erwartenden Stereoisomere bereits vollzählig, oder zum grossen Teil bekannt.

Der für die Anzahl der Stereoisomere gegebene Ausdruck 2^n bedarf nun aber gewisser Einschränkungen, weil nämlich bei Kongruenz mehrerer im Molekül vorhandener asymmetrischer Kohlenstoffatome

1) die Asymmetrie sich innerhalb des Moleküls selbst aufheben kann, und

2) mehrere der sonst denkbaren aktiven Formen einander gleich werden.

1. Es giebt Körper, bei denen trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome eine Spaltung in aktive Formen unmöglich ist. Solche Verbindungen treten da auf, *wo zwei oder eine andere gerade Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden, im übrigen aber das Molekül derart symmetrisch gebaut ist, dass die unter einander verschiedenen Gruppen, die an dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom haften, dieselben sind wie an einem korrespondierenden andern:*

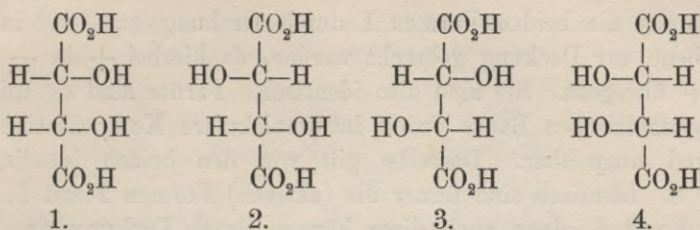


Beide Kohlenstoffatome, das obere wie das untere, sind bei der Meso-weinsäure asymmetrisch, denn sie sind mit vier verschiedenen Substituenten (H, OH, CO₂H und OH—C—CO₂H) verbunden.



Die Gruppierung dieser Substituenten ist aber eine solche, dass oberhalb und unterhalb einer zwischen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen gedachten Ebene Symmetrie herrscht.

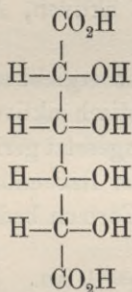
Im allgemeinen Schema der vier, bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglichen Stereoisomere, stellen sich die isomeren Weinsäuren folgendermassen dar.



Symb. 1 ist offenbar mit der obigen Formel identisch. Symb. 2 und 3 besitzen keine Symmetrieebenen, sie sind durch Drehung in der Papierebene nicht zur Deckung zu bringen, verhalten sich vielmehr wie Spiegelbilder zu einander. Sie repräsentieren die beiden aktiven Formen, die l- und d-Weinsäure. 1. und 4. dagegen sind mit einander identisch, denn sie können durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Sie stellen den inaktiven, nicht spaltbaren Typus der Weinsäure, die Mesoweinsäure dar. Die Inaktivität wird hervorgerufen durch intramolekulare Kompensation zweier asymmetrischer Komplexe, resp. die Symmetrie der Formel.

Die Zahl der Stereoisomere beträgt demnach hier nur drei.

2. Der unter 2) genannte Fall, in dem die Zahl der aktiven Formen 2^n sich verringert, liegt z. B. bei den Zuckersäuren vor. Schreiben wir dieselbe:



so sollten nach der allgemeinen Regel zufolge der Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen zunächst 16 Isomere resultieren. Bezeichnen wir die Gruppierung $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ mit +, die daraus durch Umtausch gewonnene $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$ mit -, so lassen sich die 16 Isomere durch folgende acht Typen darstellen¹¹⁵⁾:

1	2	3	4	5	6	7	8
+ -	+ -	+ -	+ -	- +	+ -	+ -	+ -
+ -	+ -	+ -	- +	+ -	+ -	- +	- +
+ -	+ -	- +	+ -	+ -	- +	+ -	- +
+ -	- +	+ -	+ -	+ -	- +	- +	+ -

115) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 56.

Nun können die beiden Formen 1 durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden, da hierbei $+$ in $-$ und $-$ in $+$ übergeht. Sie sind also identisch. Ferner sind sie infolge ihres symmetrischen Baues durch intramolekulare Kompensation inaktiv und unspaltbar. Dasselbe gilt von den beiden identischen Formen 8. Identisch sind ferner die (aktiven) Formen 2 mit 5, und endlich 3 mit 4, denn auch diese können durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Es bleiben demnach in diesem Fall acht aktive und zwei inaktive unspaltbare Formen.

Diese sämtlichen zehn Stereoisomeren sind bei den Zuckersäuren experimentell gefunden worden.

Wenn demnach, wie in 1) und 2), eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen vorliegt, von denen jedes asymmetrisch, aber mit einem andern kongruent ist, so erleidet die Formel 2^n folgende Einschränkung:

$$N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$Na = 2^{n-1} \qquad Ni = 2^{\frac{n}{2}-1},$$

wo n die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome,

N die Gesamtzahl der möglichen Stereoisomeren,

Na die Anzahl der optisch aktiven, Ni die der inaktiven, nicht spaltbaren Formen darstellt¹¹⁶⁾.

Die Anzahl der Racemformen ergibt sich aus folgender einfacher Überlegung: Da einer jeden optisch aktiven Verbindung eine solche von gleich grossem, aber entgegengesetzt gerichtetem Drehungsvermögen entspricht, und da beide zu einer Racemform zusammentreten, so ist, wenn Na die Zahl der aktiven Formen bedeutet, die Zahl der Racemverbindungen

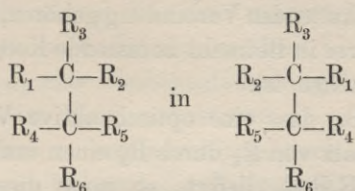
$$r = \frac{1}{2} Na.$$

30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Eine optisch aktive Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom liefert als einziges Umlagerungsprodukt (z. B. beim Erhitzen) ihren optischen Antipoden, der mit dem ursprünglich vorhandenen Körper ein inaktives Gemenge bildet (s. Nr. 25). Bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind die Verhältnisse komplizierter.

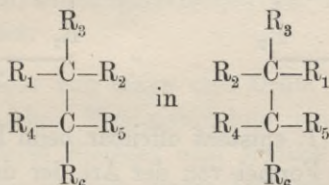
In einem Molekül, das zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, kann eine Konfigurationsänderung sowohl an dem einen, wie an

116) Bezüglich einer weiteren Einschränkung der Formel 2^n bei „Pseudoasymmetrie“ vgl. *E. Fischer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24 (1891), p. 1839 u. 4214.

dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom vor sich gehen. In diesem Falle wird offenbar der Körper:



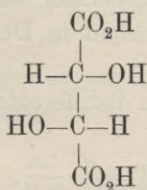
übergehen und somit das Spiegelbild des ursprünglichen Körpers, sein optischer Antipode, resultieren. Die Umwandlungsgeschwindigkeit braucht aber nicht für beide asymmetrische Kohlenstoffatome die gleiche zu sein. Vielmehr kann sich eine der beiden asymmetrischen Gruppierungen umlagern, während die andere noch unverändert bleibt. Hierbei geht z. B.



über. Wie man sieht, verhalten sich diese beiden Symbole nicht wie Gegenstand zu Spiegelbild. Sie stellen demnach keine optischen Antipoden, sondern optisch aktive Stereomere im allgemeinen Sinne dar.

31. Konfigurationsbestimmung bei Stereomeren. Eine Entscheidung, welches von zwei Spiegelbildsymbolen der d-, und welches der l-Form einer aktiven Verbindung entspricht, lässt sich nicht erbringen. Die Wahl zwischen den beiden Spiegelbildern für eine bestimmte aktive Form, z. B. die d-Zuckersäure, muss willkürlich getroffen werden. „Nachdem das geschehen“, sagt *E. Fischer*¹¹⁷), „hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch aktiven Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft worden, festgelegt.“

Hieran anknüpfend hat *Fischer* für die d-Weinsäure die Konfiguration



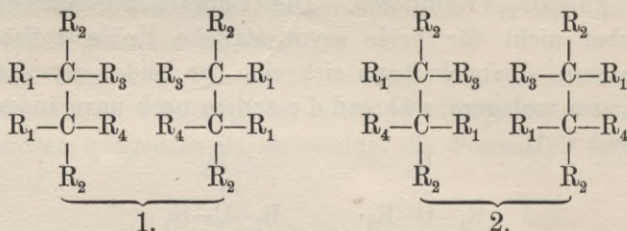
ermittelt¹¹⁸).

117) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3217.

118) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896), p. 1377.

Von einer solchen Willkür unabhängig aber ist die Wahl des „Typus“, zu dem die aktiven Formen einer, mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung gehören, wobei unter „Typus“ der für eine Racemform in Betracht kommende Komplex zweier Spiegelsymbole zu verstehen ist.

Finden wir z. B., dass eine optisch aktive Verbindung $CR_1R_2R_3 - CR_1R_2R_4$ beim Ersatz von R_4 durch R_3 einen inaktiven, unspaltbaren Körper $CR_1R_2R_3 - CR_1R_2R_3$ liefert, so muss diese Verbindung dem Typus 1. angehören;



Denn aus dem Typus 1. entsteht offenbar beim Ersatz von R_4 durch R_3 eine symmetrische Formel von der Art der durch intramolekulare Kompensation inaktiven Mesoweinsäure, während Typus 2. hierbei eine aktive Verbindung von der Art der d- oder l-Weinsäure ergeben müsste.

d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

32. Allgemeines. Der numerische Wert des optischen Drehungsvermögens einer Substanz wird ausgedrückt durch die Molekularrotation $[M]$, d. h. das Produkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Rotation $[\alpha]$, dividiert durch 100.

Die spezifische Drehung ist für flüssige, im reinen Zustand untersuchte Körper

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wo α den bei der Versuchstemperatur beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der drehenden Schicht in Dezimetern, und d die Dichte bezeichnet.

Für Körper, die in einem indifferenten Lösungsmittel untersucht werden, ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

wo p die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung, d die Dichte der Lösung bezeichnet.

Die spezifische Drehung eines aktiven Körpers wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst.

Bei flüssigen, in reinem Zustande untersuchten Körpern hängt sie von der Temperatur und der angewandten Lichtart ab. Man fügt daher dem Zeichen $[\alpha]$ eine diesbezügliche Angabe zu, z. B. $[\alpha]_D^{20}$ für 20° und die D -Linie im Natriumspektrum.

Bei gelösten Körpern kommen hierzu noch als sehr wesentliche Momente das Lösungsmittel und die Konzentration.

Da die Art dieser Einflüsse mit der geometrischen Konfiguration in keinem innigen Zusammenhange steht, so dürfen wir hier von ihrer Behandlung absehen und auf die Darstellung von *Landolt*¹¹⁹⁾ verweisen.

Dagegen mögen hier einige Gesetzmässigkeiten besprochen werden, die die Grösse des Drehungsvermögens mit der Massenverteilung im Molekül und mit dem Drehungsvermögen der einzelnen Bestandteile des Moleküls verbinden.

33. Die Hypothese von Guye und Crum Brown. Ersetzt man an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom einen der Substituenten durch irgend ein anderes Element oder Radikal, so findet ganz allgemein eine mehr oder weniger grosse Änderung der Drehung, eventuell auch eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt.

Die Gesetze, nach denen sich diese Änderungen vollziehen, sucht die Hypothese von *Guye*¹²⁰⁾ und *Crum Brown*¹²¹⁾ zu fixieren. Die Auffassung *Guye's* ist im wesentlichen die folgende: Im Tetraeder $C(R)_4$ befindet sich das Kohlenstoffatom im Schnittpunkte der sechs einander schneidenden Symmetrieebenen, d. h. im Schwerpunkte. Betrachten wir irgend eine dieser Ebenen und dasjenige Eckenpaar, dessen Verbindungslinie diese Ebene senkrecht schneidet, so wird man annehmen dürfen, dass bei Verschiedenheit der Gewichte g_1 und g_2 zweier Gruppen, die an dem Eckenpaar haften, das Kohlenstoffatom vermöge der verschieden grossen Anziehung von g_1 und g_2 aus der Symmetrieebene heraustreten wird.

Die Differenz der Gruppengewichte $g_1 - g_2$ giebt somit ein gewisses Mass für den Abstand des Kohlenstoffatoms von der ursprünglichen Symmetrieebene.

Bildet man nun für ein asymmetrisches Kohlenstoffatom das Produkt der sechs Differenzen

119) *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, 1898.

120) Paris C. R. 110 (1890), p. 714; 111 (1891), 745; 114 (1892), p. 473; 116 (1893), p. 1133, 1378, 1451, 1454, etc.

121) *Edinb. Proc. Roy. Soc.* 17 (1890), p. 181.

$$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4),$$

so schien es denkbar, dass dieses „Asymmetrieprodukt“ P ein vergleichbares Mass für die Grösse der Drehung liefert.

Zunächst entspricht es den beiden Hauptbedingungen, dass nämlich

1) bei Gleichheit zweier Gruppen $P = 0$, d. h. das Molekül symmetrisch, resp. optisch inaktiv wird;

2) bei Vertauschung zweier Gruppen mit einander das Vorzeichen von P sich umkehrt, d. h. der optische Antipode entsteht.

Mit den Änderungen des „Asymmetrieproduktes“ sollten nun die Änderungen des Drehungsvermögens Hand in Hand gehen; es sollte z. B.

1) dem Maximum der Asymmetrie ein Maximum der optischen Drehung entsprechen;

2) bei gleicher Grösse der Gewichte zweier am asymmetrischen Kohlenstoff stehender Gruppen Inaktivität herrschen, u. s. w.

Die Versuche haben aber diese Hypothese nur in relativ beschränktem Masse bestätigt, vielmehr zeigten sie, dass es keineswegs nur auf die Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen ankommt, sondern auch auf ihre chemische Natur, ihre gegenseitige Lage, ihre Konfiguration u. s. w.¹²²). Von den innerhalb dieser Grenzen gefundenen Gesetzmässigkeiten sei nur das von *Tschugaeff*¹²³) aus zahlreichen Beobachtungen abgeleitete „Stellungsgesetz“ genannt, welches besagt, dass der optische Einfluss einer Gruppe um so grösser ist, je näher sie dem asymmetrischen Kohlenstoffatom steht, dass derselbe dagegen sinkt, wenn die betreffende Gruppe durch Zwischenglieder von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom getrennt wird.

34. Die optische Superposition. Die Drehungsgrösse einer Verbindung, die mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, steht zu den Drehungswerten (optischen Effekten) der einzelnen, das Molekül bildenden asymmetrischen Gruppen in einem einfachen mathematischen Verhältnis. Wie nämlich *van't Hoff*¹²⁴) schon im Jahre 1875 angenommen, und *Guye*¹²⁵) und *Walden*¹²⁶) in neuerer Zeit experimentell bewiesen haben, ist die Drehungsgrösse einer solchen Verbindung gleich der Summe resp. Differenz der optischen Effekte der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome (*Gesetz der optischen Superposition*).

122) *Guye* u. *Chavanne*, Bull. soc. chim. (3) 15 (1895), p. 195.

123) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31 (1898), p. 1775.

124) Bull. soc. chim. (2) 23 (1875), p. 298.

125) *Guye* u. *Gautier*, Paris C. R. 119 (1894), p. 740, 953; *Guye* u. *Jordan*, Paris C. R. 120 (1895), p. 632; *Guye*, Paris C. R. 121 (1895), p. 827; *Guye* u. *Goudet*, Paris C. R. 122 (1896), p. 932.

126) Ztschr. physik. Chem. 15 (1894), p. 638; 17 (1895), p. 721.

Die experimentellen Ergebnisse haben dies Gesetz in allen untersuchten Fällen bestätigt.

35. Das Gesetz von Oudemans-Landolt. Eine besondere Betrachtung erfordert das Verhalten von Salzen aktiver Säuren oder Basen. Nach den Beobachtungen von *Oudemans* und *Landolt* ist die molekulare Drehung verschiedener Salze derselben aktiven Säure oder Base in verdünnter wässriger Lösung die gleiche¹²⁷⁾.

Die Erklärung hierfür liegt in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nach welcher Salze in verdünnter wässriger Lösung in Säure- und Base-Ion gespalten sind.

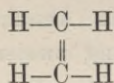
Die beobachtete Drehung ist also in derartigen Fällen nur von dem aktiven Säure- oder Base-Ion abhängig, und demgemäss für verschiedene Salze derselben aktiven Säure oder Base die gleiche.

Nach den Untersuchungen von *H. Hädrich*¹²⁸⁾ kann das *Oudemans-Landolt'sche* Gesetz dahin ausgedehnt werden, dass es lautet:

„Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion.“

e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen¹²⁹⁾.

36. Geometrische Isomerie. Eine neue Art von Raumisomerie lernen wir bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung, den Derivaten des Äthylens



kennen. Zur räumlichen Darstellung solcher Verbindungen denken wir uns zwei Tetraeder so miteinander verknüpft, dass sie sich mit je zwei Ecken resp. einer ganzen Kante

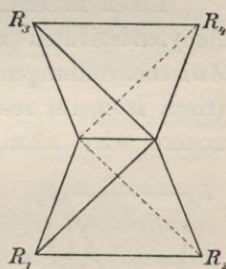
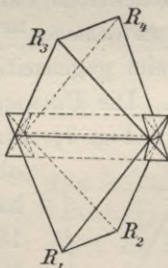


Fig. 6.

durchdringen oder berühren (Fig. 6). Dadurch fallen an jedem Tetraeder zwei Ecken fort und es bleiben im ganzen vier übrig, entsprechend den vier an den beiden Kohlenstoffatomen haftenden Gruppen.

127) *Landolt*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6 (1873), p. 1077; *Oudemans*, Liebig's Ann. d. Chem. 197 (1879), p. 48, 66.

128) *Ztschr. physik. Chem.* 12 (1893), p. 489.

129) Unter „ungesättigten“ Kohlenstoffverbindungen versteht man solche, in denen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei resp. drei Valenzen an einander gebunden sind.

Nach dieser Darstellung liegen also die vier Substituenten in einer Ebene mit den Äthylenkohlenstoffatomen.

Verbindungen des Typus $CR_1R_2=CR_3R_4$ können nun wie Fig. 7 zeigt, in zwei stereomeren Formen auftreten, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in dem einen Falle R_1 und R_3 , im anderen R_1 und R_4 sich gegenüberstehen.

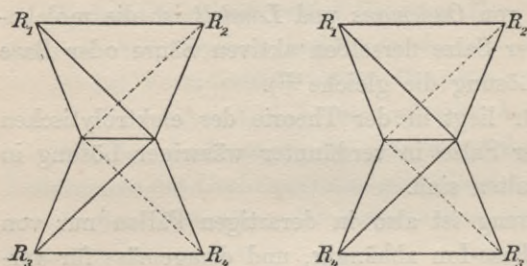


Fig. 7.

Zum Zustandekommen einer solchen Stereomerie ist aber nicht einmal eine Verschiedenheit sämtlicher vier Gruppen erforderlich. Auch Verbindungen des Typus $CR_1R_2=CR_1R_2$ sind dieser Isomerie fähig, je nachdem R_1 und R_1 , oder R_1 und R_2 einander gegenüberstehen. (Geometrische Isomerie.)

Es handelt sich demnach hier nicht um Spiegelbildisomerie, wie bei den Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. *Da sämtliche Atome einer solchen Verbindung in einer Ebene liegen, fehlt hier die Grundbedingung für die Enantiomorphie, nämlich die Asymmetrie. Demgemäss besitzen solche Verbindungen auch keine optische Aktivität.*

Einen neuerdings beobachteten Fall von optischer Aktivität bei Äthylenderivaten erklärt *Erlenmeyer*¹³⁰⁾ durch die Annahme von Zwischenstellungen, die beim gegenseitigen Übergang zweier geometrisch isomerer resultieren. Die Umwandlung der einen Form in die andere wird nämlich (vgl. Fig. 7) durch eine Drehung, z. B. des

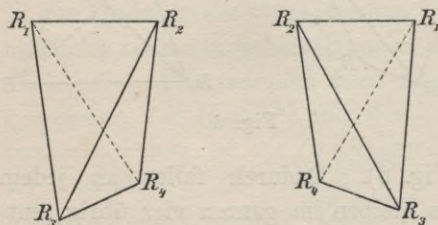


Fig. 8.

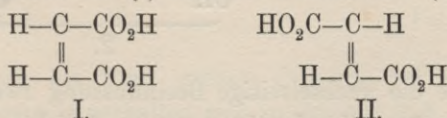
oberen Tetraeders um die Vertikale durch einen Winkel von 180° bewirkt, so dass nach der Drehung die ursprünglich gemeinsamen Kanten beider Tetraeder wieder zusammenfallen. Zwischen Anfangs- und Endlage giebt es eine Zwischenstellung, in der diese Kanten unter 90° gekreuzt sind, und welche eine labile Gleichgewichtsform der beiden Tetraeder darstellt. In diesem Falle liegen die einzelnen Atome und Gruppen des Moleküls nicht mehr in einer Ebene; viel-

130) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 2340.

mehr befinden sich $R_1 R_2 R_3 R_4$ auf den Ecken eines langgezogenen Tetraeders. Je nachdem man nun die Drehung im einen oder anderen Sinne ausgeführt denkt, erhält man in den entgegengesetzten Zwischenstellungen enantiomorphe Formen, und somit die Möglichkeit der Aktivität¹³¹⁾ (Fig. 8).

Die Unterschiede zwischen geometrisch Isomeren sind wesentlich andere und wesentlich grössere als die zwischen Spiegelbildisomeren. Während optische Antipoden zufolge der Gleichheit aller molekularer Dimensionen in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, von der Krystallform und der optischen Drehungsrichtung abgesehen, übereinstimmen, zeigen geometrisch Isomere wegen der verschiedenen gegenseitigen Lage der Atome zu einander in chemischer wie physikalischer Hinsicht ein völlig verschiedenes Verhalten.

Das klassische Beispiel für die geometrische Isomerie bildet die Äthylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} = \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in ihren beiden Formen: der Maleinsäure (I) und der Fumarsäure (II).



Die Maleinsäure wird als „plansymmetrische“, die Fumarsäure als „centrisch symmetrische“ Form bezeichnet. Die relative Stellung der unter einander gleichen Substituenten (z. B. der CO_2H -Gruppen) kommt zum Ausdruck in der Benennung der Maleinsäure als cis-, der Fumarsäure als trans-Modifikation.

Charakteristisch für geometrisch Isomere ist ihre verschiedene Stabilität; diese ist abhängig von der mehr oder weniger grossen Anziehung, die die in Nachbarstellung befindlichen Gruppen (in diesem Falle CO_2H und CO_2H resp. CO_2H und H) auf einander ausüben. Im engsten Zusammenhange hiermit steht die Überführbarkeit der einen Modifikation in die andere, der labilen in die stabile. Im vorliegenden Falle stellt die cis-Form, die Maleinsäure, die labile, die trans-Form, die Fumarsäure, die stabile Modifikation dar.

37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer¹³²⁾. Für die Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer sind im wesentlichen zwei Prinzipien massgebend, der Additionsmechanismus und

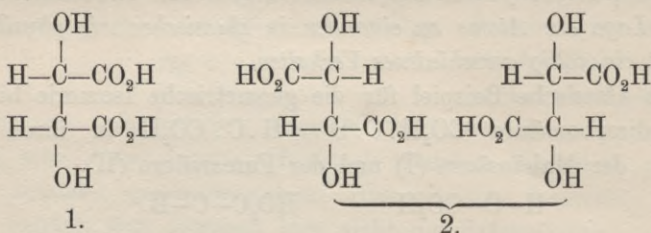
131) Das von Erlenmeyer l. c. untersuchte Äthylenderivat entspricht dem Typus $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_1\text{R}_3$.

132) Vgl. Wislicenus, Abhandl. d. Königl. Sächs. Ges. 1887; van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 77.

die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen innerhalb des Moleküls. Die auf dem Additionsmechanismus basierende Methode macht die Voraussetzung, „dass bei einem chemischen Vorgange, in diesem Falle einer Addition, die atomistische Struktur soweit als möglich unverändert bleibt“. Wenn nun bei der Anlagerung von zwei OH-Gruppen an Malein- und Fumarsäure (unter gleichzeitiger Umwandlung der

Kohlenstoffdoppelbindung \parallel in eine einfache $|$) im ersteren Falle

Mesoweinsäure (1.) im zweiten Traubensäure (2.) entsteht, so folgt hieraus für Maleinsäure die obige Formel I, für Fumarsäure Formel II.



In welcher Weise die wechselseitige Beeinflussung zweier Gruppen im Molekül eine Konfigurationsbestimmung ermöglicht, zeigt gleichfalls das Beispiel der Malein- und Fumarsäure. Beide Verbindungen verdanken ihren Säurecharakter den CO_2H -Gruppen. Da nun erfahrungsgemäss zwei benachbarte CO_2H -Gruppen sich in ihrer Wirkung verstärken, so dürfen wir schliessen, dass in der stärkeren Säure, der Maleinsäure, die beiden CO_2H -Gruppen in Nachbarstellung vorhanden sind, während sich in der schwächeren Fumarsäure die CO_2H -Gruppen in Gegenstellung befinden. Massgebend für diese Auffassung der Konfiguration beider Körper ist ferner der Umstand, dass in der Maleinsäure die beiden CO_2H -Gruppen leicht mit einander in Reaktion treten, nicht dagegen in der Fumarsäure.

f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen. Mit Hilfe der Tetraedertheorie gelingt es leicht, die merkwürdigen Verhältnisse der Bildung und Stabilität ringförmiger Kohlenstoffverbindungen zu erklären.

Bei Verbindungen von mehreren Kohlenstoffatomen, sogenannten Kohlenstoffketten, ist sehr häufig die Beobachtung gemacht worden, dass gerade solche Gruppen, die an scheinbar entfernten Kohlenstoffatomen (z. B. dem ersten und vierten) haften, mit besonderer Leichtigkeit in chemische Wechselwirkung mit einander treten.

Stellen wir uns nun auf Grund der Tetraedertheorie eine Verbindung von vier Kohlenstoffatomen dar, so erkennen wir, dass unter Wahrung des Prinzips der freien Drehbarkeit der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsaxe eine Stellung möglich ist, bei der die Gruppen *A* und *B* an den Kohlenstoffatomen 1. und 4. sich sehr nahe stehen (Fig. 9). Noch geringer ist die Entfernung zweier end-

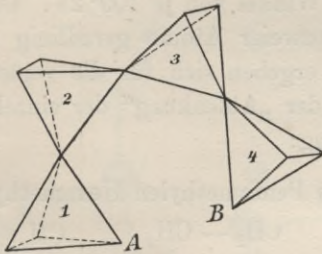


Fig. 9.

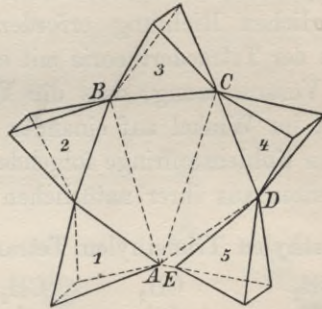


Fig. 10.

ständiger Gruppen bei fünf, grösser dagegen bei drei Kohlenstoffatomen. Zahlenmässig verhalten sich in den aus 2, 3, 4 und 5 Kohlenstoffatomen bestehenden Systemen die Entfernungen der korrespondierenden Bindestellen $AB : AC : AD : AE$ wie:

$$1,000 : 1,022 : 0,667 : 0,068.^{133)} \text{ (Fig. 10.)}$$

Denken wir uns nun die Kohlenstoffringe cyclisch geschlossen, wie es Fig. 11 für den Dreiring, Fig. 12 für den Vierring, Fig. 13 für

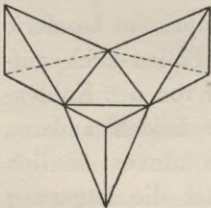


Fig. 11.

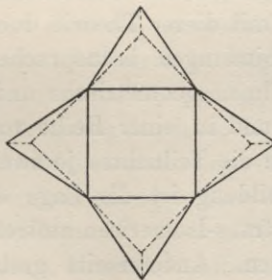


Fig. 12.

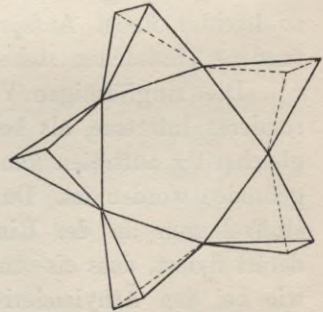


Fig. 13.

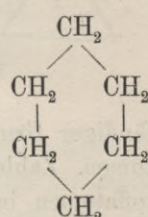
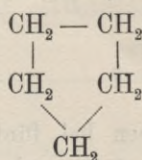
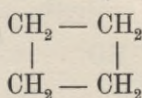
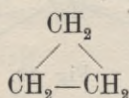
den Fünfring zeigt. Dann erkennen wir, dass es zur Bildung eines Fünfrings einer wesentlich geringeren Ablenkung bedarf, als zur

133) *Wislicenus*, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen etc., Leipzig 1887, p. 72.

Bildung eines Vierrings, und zu der des Vierrings wieder einer geringeren Ablenkung, als zu der des Dreirings. In Übereinstimmung mit einer solchen Darstellung steht z. B. die Thatsache, dass die Bildung eines Vierrings erheblich leichter erfolgt als die eines Dreirings.

Zum Zustandekommen eines solchen Ringes ist, wie ersichtlich, eine jeweils verschiedene Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer natürlichen Richtung erforderlich. Die Kohlenstoffvalenzen bilden nach der Tetraedertheorie mit einander Winkel von je $109^{\circ} 28'$. Unter der Voraussetzung, dass die Valenzen zweier Atome geradlinig und nicht im Winkel auf einander wirken, ergeben sich für die verschiedenen Kohlenstoffringe folgende Werte der „Ablenkung“ der einzelnen Valenzen aus ihrer natürlichen Richtung:

Dimethylen Trimethylen Tetramethylen Pentamethylen Hexamethylen



$+ 54^{\circ} 44'$

$+ 24^{\circ} 44'$

$+ 9^{\circ} 44'$

$+ 0^{\circ} 44'$

$- 5^{\circ} 16'$

Die durch die Ablenkung der Valenzen bewirkte Spannung bietet nach von Baeyer's „Spannungstheorie“¹³⁴⁾ ein Mass für die Stabilität des Ringes; je grösser die in einem Ringe vorhandene Spannung, um so leichter findet Aufspaltung statt. Zahlreiche experimentell gefundene Thatsachen stehen mit dieser Theorie durchaus im Einklang.

Die ringförmigen Verbindungen beanspruchen insofern ein besonderes Interesse, als bei ihnen geometrische und optische Isomerie gleichzeitig auftreten kann und in einer Reihe von Fällen auch aufgefunden worden ist. Durch die Teilnahme je zweier von den Kohlenstoffvalenzen an der Ringbildung ist die Lage der beiden anderen derart fixiert, dass cis- und trans-Isomerieen auftreten können, ähnlich wie bei den Äthylenderivaten. Andererseits gestattet die Lagerung der Atome in verschiedenen Ebenen das Auftreten enantiomorpher Formen, d. h. optischer Antipoden.

Unter den hierher gehörigen Untersuchungen sind in allererster Linie die von von Baeyer über den Sechsring zu nennen.

134) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), p. 2278.

39. Die Stereochemie des Kamphers. Spezielle Erwähnung möge von den cyclischen Verbindungen seiner eigenartigen stereochemischen Verhältnisse wegen der Kampher finden. Der Kampher ist in zwei optisch aktiven, enantiomorphen Formen bekannt, als d-Kampher (Japankampher) und als l-Kampher (Matricariakampher), deren Formeln nach *Bredt*¹³⁵⁾ die folgenden sind (Fig. 14):

Hiernach enthält der Kampher zwei asymmetrische Kohlenstoffatome mit ungleichen Substituenten (1 u. 4). Nach der Regel von *van't*

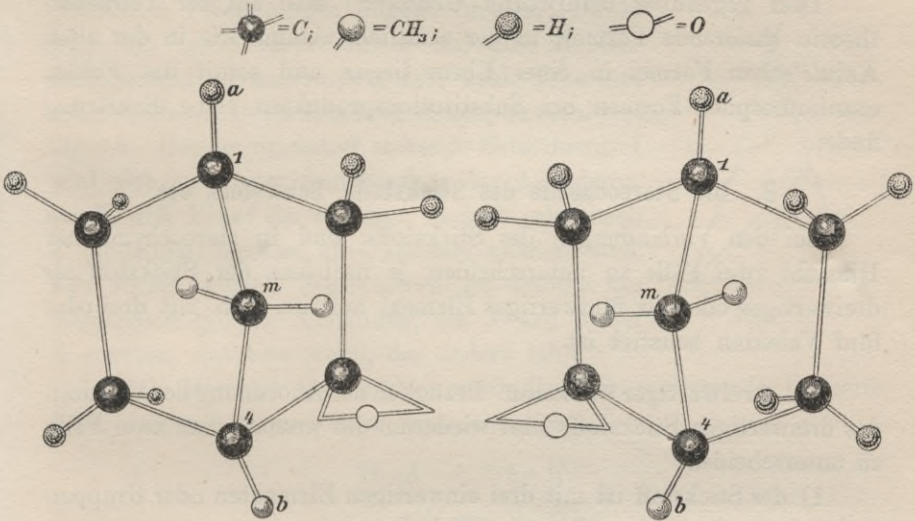


Fig. 14.

Hoff sollte man also vier optische Isomere erwarten, nämlich zwei Racemverbindungen, die mit einander geometrisch isomer sind. Die Betrachtung der Bindungsverhältnisse in obigen Formeln führt indessen, in Übereinstimmung mit den Thatsachen, nur zu zwei optisch Isomeren. Sie zeigt nämlich, dass durch das Vorhandensein eines Brückenkohlenstoffatoms *m* im Sechsring die Lage der für das Zustandekommen von geometrischer Isomerie massgebenden Atome resp. Gruppen *a* und *b* in einer Weise festgelegt ist, dass neben den beiden optisch Isomeren keine geometrisch Isomeren auftreten können¹³⁶⁾.

40. Die Stereochemie des Benzols. Entsprechend seiner Bedeutung für die organische Chemie sei ferner unter den cyclischen Verbindungen das Benzol erwähnt.

135) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26 (1893), p. 3047.

136) Vgl. hierzu *Jacobson*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), p. 3984.

Die *Kekulé'sche* Benzolformel wurde p. 341 mitgeteilt. Unter den später vorgeschlagenen Formeln befinden sich zahlreiche, in denen eine räumliche Verteilung der Atome angenommen wird. Allein alle Versuche, „die Atome des Benzolmoleküls anders als in einer Ebene gelagert darzustellen“, sind zu verwerfen¹³⁷⁾, denn solche Formeln lassen bei gewissen Substitutionsprodukten das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen erwarten¹³⁸⁾, was mit den bisherigen Versuchsergebnissen in Widerspruch steht.

Dem gegenüber befürwortet *Graebe*¹³⁹⁾ eine auf der Tetraedertheorie basierende Formel, in der sämtliche Atome wie in der alten *Kekulé'schen* Formel in einer Ebene liegen und somit das Fehlen enantiomorpher Formen bei Substitutionsprodukten seine Erklärung findet.

B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels, etc.

Bei den Verbindungen des Stickstoffs sind in stereochemischer Hinsicht zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Stickstoff als dreiwertiges oder als fünfwertiges Element auftritt, d. h. mit drei oder fünf Valenzen behaftet ist.

41. Dreiwertiger Stickstoff. Bezüglich der Anordnung der Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs sind wiederum im wesentlichen zwei Fälle zu unterscheiden:

1) der Stickstoff ist mit drei einwertigen Elementen oder Gruppen verbunden, wie in dem Typus: $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$;

2) der Stickstoff ist einerseits an ein Element (z. B. Kohlenstoff) doppelt gebunden, während die dritte Valenz durch ein einwertiges Radikal oder Element gesättigt ist: $=\text{C}=\text{N}-\text{R}$.

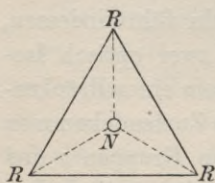


Fig. 15.

Im Falle 1) darf man annehmen, dass alle drei Valenzen in einer Ebene liegen¹⁴⁰⁾. Die Annahme einer Lagerung in zwei Ebenen würde nämlich bei Verbindungen dieses Typus Spiegelbildisomerie resp. optische Aktivität erwarten lassen, eine Vorhersagung, die durch das Experiment bisher nicht bestätigt worden ist¹⁴¹⁾. Man kann sich

137) *van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie 1887; vgl. auch *Marckwald*, Die Benzoltheorie, Stuttgart 1897, p. 14.

138) Vgl. dagegen *Vaubel*, Stereochemische Forschungen, München 1898, p. 66.

139) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), p. 526.

140) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 128.

141) *Hantzsch* u. *Kraft*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 2780; *Behrend*, Liebig's Ann. d. Chem. 257 (1890), p. 203.

demnach das dreiwertige Stickstoffatom im Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks vorstellen, an dessen Ecken die Substituenten stehen (Fig. 15). Bei Gleichheit der drei Substituenten wird die entstehende Konfiguration die Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks haben, bei Verschiedenheit diejenige eines ungleichseitigen Dreiecks. Hiernach sind räumlich Isomere nicht denkbar.

Fall 2) dagegen giebt Veranlassung zu Isomerie. Man erklärt diese Isomerie nach *Hantzsch* und *Werner*¹⁴²⁾ unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen folgendermassen: Denkt man sich das Stickstoffdreieck mit dem Kohlenstofftetraeder so kombiniert, dass beide Elemente mit einander in Doppelbindung stehen, so resultiert Fig. 16. Der am Stickstoff stehende Substituent *A* wird sich nun unter dem Einfluss der Anziehung, die *X* und *Y* auf ihn ausüben, nach *X* oder nach *Y* hinneigen, so dass zwei Isomere möglich sind. Von diesen beiden Stereoisomeren ist zufolge der verschieden grossen Anziehung, die *X* und *Y* auf *A* ausüben, das eine stabil, das andere labil.

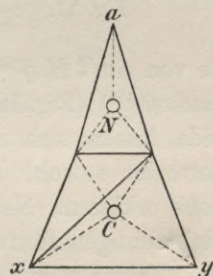
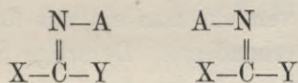
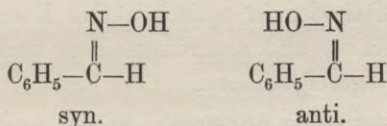


Fig. 16.

Nach *Hantzsch* und *Werner* wird die hier vorliegende Isomerie durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Man unterscheidet solche Isomeren als syn- und anti-Körper. Als Beispiel seien die beiden „Benzaloxime“ genannt:



42. Fünfwertiger Stickstoff. Beim fünfwertigen Stickstoffatom sind räumliche Vorstellungen von der Anordnung der Valenzen gerade in neuester Zeit zur Erklärung der Bildungs-, Stabilitäts- und Isomerieverhältnisse mit grossem Erfolge angewandt worden.

Von den für das fünfwertige Stickstoffatom vorgeschlagenen Raumformeln seien folgende genannt:

142) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 11.

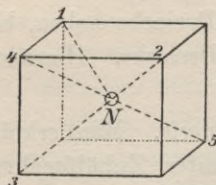


Fig. 17.

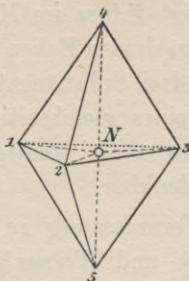


Fig. 18.

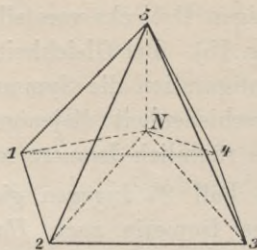


Fig. 19.

die von *van't Hoff*¹⁴³⁾ (Fig. 17), von *Willgerodt*¹⁴⁴⁾ (Fig. 18), und von *Bischoff*¹⁴⁵⁾ (Fig. 19) herrühren. Auf Grund der *Bischoff*'schen Pyramide lassen sich nach *Wedekind*¹⁴⁶⁾ Modelle konstruieren, die die Isomerien sowohl des dreiwertigen als auch des fünfwertigen Stickstoffs erklären. Nach *Wedekind*'s Annahme ist der Stickstoff in allen Verbindungen fünfwertig, nur vermag er nicht in allen Fällen seine fünf Valenzen zu äussern. So können von den fünf Valenzen der *Bischoff*'schen Pyramide zwei, z. B. N_4 und N_5 , latent werden, wobei die in den stereomeren Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs angenommene Valenz-Gruppierung resultiert.

43. Das asymmetrische Stickstoffatom. Unter einem asymmetrischen Stickstoffatom versteht man ein mit fünf verschiedenen Elementen oder Gruppen verbundenes. Derartige Stickstoffverbindungen können, wie *Wedekind*¹⁴⁷⁾ gefunden hat, in stereomeren Formen erhalten werden, wenn man die mit dem Stickstoff zu verbindenden Gruppen in verschiedener Reihenfolge einführt.

Die so erhaltenen optisch inaktiven Verbindungen lassen sich nach den üblichen Methoden in optisch aktive Komponenten spalten, wie dies zuerst *Le Bel*¹⁴⁸⁾ und neuerdings *Pope* und *Peachey*¹⁴⁹⁾ und *Pope* und *Harvey*¹⁵⁰⁾ gezeigt haben.

44. Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom. Das Schwefelatom tritt in gewissen Verbindungen als vierwertiges Element auf, entsprechend dem Typus $SR_1R_2R_3R_4$.

143) Ansichten über die organische Chemie, Braunschweig 1881.

144) J. f. prakt. Chemie 37 (1888), p. 450.

145) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 1970.

146) Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1899, p. 124.

147) l. c. (Anm. 146), p. 32.

148) Paris C. R. 112 (1891), p. 725.

149) Paris C. R. 129 (1899), p. 767; J. chem. soc. 75 (1899), p. 1127.

150) Proc. chem. soc. 17 (1901), p. 120.

Es schien a priori möglich, dass hier die vier Gruppen in ähnlicher Weise räumlich angeordnet sind, wie beim Kohlenstoffatom. Danach hätte man sich also auch das vierwertige Schwefelatom als Mittelpunkt eines Tetraeders zu denken, an dessen Eckpunkten die vier Gruppen stehen. Bei Verschiedenheit aller vier Gruppen sollten dann solche Verbindungen, genau wie die des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, in zwei enantiomorphen Formen auftreten, d. h. in optisch aktive Komponenten spaltbar sein.

Die Versuche von *Pope* und *Peachey*¹⁵¹⁾ und *Smiles*¹⁵²⁾ haben nun in der That die Spaltbarkeit solcher Verbindungen ergeben und damit die Berechtigung der Annahme einer räumlichen Atomgruppierung erwiesen.

Genau das Gleiche gilt, wie *Pope* und *Neville*¹⁵³⁾ gezeigt haben, für die Verbindungen des vierwertigen asymmetrischen Selenatoms.

Schliesslich sei bemerkt, dass *Pope* und *Peachey*¹⁵⁴⁾ auch bei einer Verbindung des vierwertigen asymmetrischen Zinnatoms durch Spaltung zu einem optisch aktiven Produkt gelangten. Die genannten Autoren knüpfen hieran die Vermutung, dass ebenso wie das Zinn, auch die übrigen der Kohlenstoffgruppe des periodischen Systems angehörenden Elemente zur Bildung optisch aktiver Verbindungen befähigt sind.

III. Anhang. Von E. Study.

45. Spekulationen über die Atomgewichte. Die auffallende Annäherung der kleineren auf $H = 1$ oder $O = 16$ bezogenen Atomgewichte an ganze Zahlen (vgl. Nr. 10) und deren Anordnung im periodischen System mussten den Gedanken nahe legen, die Atomgewichte durch ein mathematisches Gesetz darzustellen. Es ist das eine Frage von der grössten theoretischen Bedeutung, und von nicht geringerem praktischem Wert. Gelänge es, von den vorhandenen Daten aus ein solches Gesetz wahrscheinlich zu machen, so hätte man in der Ausgleichsrechnung ein Mittel, sämtliche Atomgewichte mit einem bisher nicht erhörten Grade von Genauigkeit zu bestimmen und jede neue stöchiometrische Messung würde diese Genauigkeit bei allen Elementen zugleich steigern. Man würde auch ein Mittel haben, konstante sog. Verunreinigungen zweifelhafter Elemente zu entdecken,

151) J. chem. soc. 77 (1900), p. 1072.

152) J. chem. soc. 77 (1900), p. 1174.

153) Proc. chem. soc. 18 (1902), p. 198; J. chem. soc. 81 (1902), p. 1552.

154) Proc. chem. soc. 16 (1900), p. 42.

wie sie z. B. beim Tellur schon vermutet worden sind, und würde überhaupt den schwierigen Elementen ganz anders gegenüberstehen als gegenwärtig. Nach bisherigen Untersuchungen kann indessen nur die Existenz eines solchen Gesetzes als gesichert gelten, während dessen Form noch unbekannt ist. Es ist schwer, die Grenzen zu beurteilen, innerhalb deren die Spekulation sich bewegen darf. Von der Ausgleichsrechnung ist bei Bestimmung der Atomgewichte bis jetzt nur wenig Gebrauch gemacht worden, und zum Teil wohl mit Recht, da die konstanten Fehler, die sicher in einer grösseren Zahl von Beobachtungen stecken, die veränderlichen Beobachtungsfehler öfter bei weitem übersteigen werden¹⁵⁵). — Die Tafeln der internationalen Atomgewichts-Kommission bieten nur eine Anzahl von Dezimalen, womit Unsicherheiten sehr verschiedener Grössenordnungen in eine Klasse geworfen werden, und sie geben überdies bei mehreren Elementen verschiedene Dezimalstellen je nach der Wahl der Basis $H = 1$ oder $O = 16$, lassen also bei einem und demselben Element die Schätzung des Fehlers im Verhältnis von 1 : 10 variieren!

*R. J. Strutt*¹⁵⁶) geht von acht der bestbekanntesten Atomgewichte aus und findet, unter Benutzung einer von *Laplace* angegebenen Formel der Wahrscheinlichkeitsrechnung und unter der Annahme $O = 16$ die Wahrscheinlichkeit der beobachteten Annäherung an ganze Zahlen — wenn sie auf Zufall beruhen sollte — kleiner als 0,0012.

Umfassendere Überlegungen ähnlicher Art hatte zuvor schon *J. R. Rydberg*¹⁵⁷) angestellt, um darauf eine weitere Ausgestaltung des periodischen Systems zu gründen. Er findet bei Berücksichtigung einer grösseren Zahl von Elementen noch sehr viel kleinere Wahrscheinlichkeiten. Die Atomgewichte werden in der Form $P = N + D$ geschrieben ($O = 16$), wobei N eine ganze Zahl bedeutet, und D bei kleineren Werten von P stark hinter der Einheit zurückbleibt. Bei grösseren Werten von P geschieht die Bestimmung von N unter vor-

155) Bearbeitungen der *Stas'schen* — und zum Teil auch anderer — Experimente haben vorgenommen *W. Ostwald*, *van der Plaats*, *J. Thomsen*, *F. W. Clarke* (Zusammenstellung und Litteratur bei *Rudorf*, *Periodisches System*, p. 316), ferner *F. W. Clarke*, *The Calculation of Atomic Weights*, *Chem. News* 86 (1902), p. 78—79, wo 30 sieben Elemente involvierende Messungen ausgeglichen werden. Vgl. auch *Jul. Meyer*, *Ztschr. f. anorg. Chem.* 43 (1905), p. 242—250, wo noch einige weitere Litteratur angeführt wird. — Einen Bericht über — grösstenteils dilettantische — Versuche, Gesetzmässigkeiten in den Atomgewichtszahlen zu finden, giebt *Rudorf* a. a. O.

156) *Phil. Mag.* (6) 1 (1901), p. 311.

157) Seit 1886. Die Hauptarbeit: *Studien über Atomgewichtszahlen*, *Ztschr. f. anorg. Chem.* 14 (1897), p. 66—102.

sichtiger Anlehnung an das periodische Gesetz. D kann dann den Betrag von mehreren Einheiten erreichen. N hat bei den Elementen ungerader Valenz im allgemeinen die Form $4n - 1$, und bei denen gerader Valenz die Form $4n$, wo n wieder eine ganze Zahl ist. Ausgenommen sind in der Reihe H...Fe nur die Elemente H, N, Se, sowie Be, diese Ausnahmen sind also so wenig zahlreich, dass die ganze Anordnung nicht auf Zufall beruhen kann¹⁵⁸). Ausserdem treten Gesetzmässigkeiten hervor, wenn die Elemente nach Werten von N in eine Reihe geordnet werden, und der Gang der D -Werte lässt in jeder der grossen Perioden (44 in den N -Werten) bei den Elementen gerader wie ungerader Valenz zwei Maxima und zwei Minima erkennen.

Der Wasserstoff nimmt, wie auch im periodischen System, eine Sonderstellung ein, und zwischen H und He würde ein hypothetisches Element (Coronium?) einzuschieben sein. Die sonstigen Lücken sind mit dem periodischen System wenigstens nicht unvereinbar.

Die einfach der Grösse nach geordneten Atomgewichte hat *J. H. Vincent* unter der Annahme $H = 1$ durch die Formel N^q , wo N eine ganze Zahl und q eine Konstante ist ($= 1,21$) angenähert darzustellen gesucht¹⁵⁹). Es muss dann eine Lücke zwischen H und He, und eine zweite zwischen He und Li angenommen werden, die folgende Reihe wird lückenlos bis zu den seltenen Erden hin. Die Abweichungen, die in extremen Fällen (Jod) bis zu vier Einheiten, und bis zu 4% des Atomgewichts (He, C, S u. s. w.) betragen, lassen ein deutliches Gesetz nicht hervortreten.

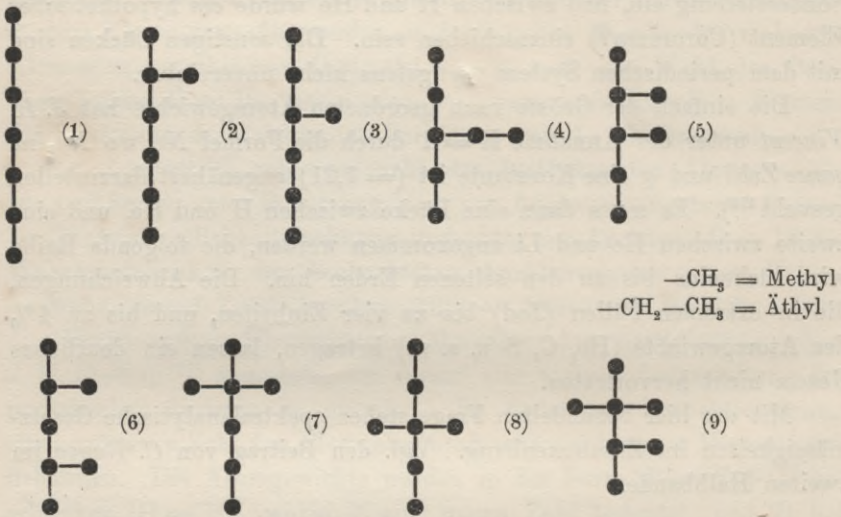
Mit der hier behandelten Frage stehen spektralanalytische Gesetzmässigkeiten im Zusammenhang. Vgl. den Beitrag von *C. Runge* im zweiten Halbbande.

46. Kombinatorische Fragen. Nimmt man für jedes Element eine bestimmte Maximalvalenz an, setzt man voraus, dass jedes mit jedem sich verbinden kann, und sieht man von stereometrischen Überlegungen ab, so wird die Bestimmung der formal-denkbaren Verbindungen und Radikale aus n Atomen eine rein kombinatorische Aufgabe (vgl. Nr. 9). Der Wert solcher Betrachtungen ist indessen im allgemeinen gering angesichts der Unwahrscheinlichkeit schon so ein-

158) *B.* giebt an, dass die Wahrscheinlichkeit der thatsächlichen Verteilung der N -Werte auf die vier Gruppen $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$ über sieben Millionen mal kleiner sei als „die wahrscheinlichste Verteilung“ derselben Werte.

159) *Phil. Mag.* (6) 4 (1902), p. 103—115. Dasselbst auch ein Referat über einige ältere Versuche angenäherter Darstellung der Atomgewichte.

facher Verbindungen wie $C \equiv C$ ¹⁶⁰⁾ und der Thatsache, dass stereochemische Isomere eben nicht als äquivalent erachtet werden dürfen. Indessen sind bei Ketten- und Ringbildungen der organischen Chemie die Voraussetzungen für die Anwendung der reinen Kombinatorik zum Teil günstiger. Als Beispiel betrachten wir kurz die Paraffine. Ein Kohlenwasserstoff der Formel C_nH_{2n+2} ist, wenn Stereomere (die von $n = 7$ an auftreten können) nicht unterschieden werden, völlig bestimmt durch die Verkettung seiner Kohlenstoffatome. Von diesen ist jedes an ein, zwei, drei oder vier andere einfach gebunden, und zwar so, dass die ganze Figur keinen Ring enthält. Alle sog. Heptane C_7H_{16} z. B. werden durch die folgenden Figuren erschöpft:



- (1) Normales Heptan.
- (2) Methyl-2-hexan.
- (3) Methyl-3-hexan.
- (4) Äthyl-3-pentan.
- (5) Dimethyl-2, 3-pentan.
- (6) Dimethyl-2, 4-pentan.
- (7) Dimethyl-2, 2-pentan.
- (8) Dimethyl-3, 3-pentan.
- (9) Trimethyl-2, 2, 3-butan.

160) Wie weit das wirklich Gefundene hinter solchem Phantasiespiel zurückbleibt, zeigt bei aller seiner Reichhaltigkeit das grosse Werk von *M. M. Richter*, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (Hamburg u. Leipzig, 1900—1901).

(3) und (5) sind in je zwei enantiomorphen Formen anzunehmen (s. Nr. 18). Bekannt sind bis jetzt die Heptane (1), (2), (3) — dieses als racemisches Gemisch, vgl. Nr. 19 — (4), (7), (8); ausserdem ist noch ein Heptan von unbekannter Struktur dargestellt worden. Dagegen kennt man alle Paraffine, die Werten $n < 7$ entsprechen. (Vgl. das in Anm. 160 citierte Lexikon von *M. M. Richter*.)

Die Anzahl N der einem gegebenen Werte von n entsprechenden Figuren der bezeichneten Art, die „Bäume“ (trees) genannt werden, hat *A. Cayley* behandelt¹⁶¹). Entsprechende Werte von n und N sind

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, \dots$$

$$N = 1, 1, 1, 2, 3, 5, 9, 18, 35, 75, 159, 355, 802, \dots$$

Die Anzahlen der entsprechenden Alkohole $C_nH_{2n+1}(OH)$ sind¹⁶²)

$$N_1 = 1, 1, 2, 4, 8, 17, 39, 89, 211, 507, 1238, 3057, 7638$$

(wobei wieder die hier von $n = 5$ an auftretenden Stereoisomeren nicht unterschieden sind).

Es liegt in der Natur der Sache, dass solche kombinatorische Aufgaben auch in ganz anderem Zusammenhang sich darbieten können; so ist *Cayley* thatsächlich durch rein-mathematische Spekulationen zur Betrachtung der „Bäume“ veranlasst worden. Formale Analogieen zu den chemischen Strukturformeln, die in der Theorie der Invarianten binärer (und anderer) algebraischer Formen (Art. I B, 2) auftreten, haben zu der phantastischen Hoffnung Anlass gegeben, die Chemie könne aus diesem Zweige der Algebra Gewinn ziehen¹⁶³). Mit Recht hat indessen schon *M. Noether* in einem Referate über solche Bemühungen¹⁶⁴) auf das Äusserliche des ganzen Zusammenhanges und auf das Fehlen einer wirklichen Analogie aufmerksam gemacht. Gleichwohl ist der erwähnte Gedanke neuerdings wieder aufgetaucht. Ein Fortschritt in der Chemie soll angeblich dadurch herbeigeführt werden, dass man

161) Die Hauptarbeit: On the Analytical Forms called Trees, with Application to the Theory of Chemical Combinations, Rep. Brit. Assoc. 1875, p. 257 — 305 = Coll. Math. Papers 9, Nr. 610. (Vgl. ebenda Nr. 586.) Dazu — insbesondere wegen der Fälle $n = 12, 13$: *F. Herrmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13 (1880), p. 792; *Delannoy*, Bull. Soc. chim. Paris (3) 11 (1894), p. 239—248; ferner *S. M. Losanitzsch*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), p. 2423.

162) *A. Cayley*, Coll. Pap. 9, Nr. 621; *F. Flavitzy*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9 (1876), p. 267. S. ferner *R. Anschütz*, ebenda 35 (1902), p. 3457, u. a. m.

163) *J. J. Sylvester*, On an Application of the New Atomic Theory etc., Amer. Journal of Math. 1 (1878), p. 64; *Clifford*, ebenda p. 126.

164) Fortschr. d. Math. 10 (1878, Berlin 1880), p. 91.

die graphischen Strukturformeln durch verwickeltere Zeichen ersetzt, z. B. die Strukturformel HOOH in der Form schreibt: $(oo')(oh)(o'h)$.¹⁶⁵

165) *P. Gordan* und *W. Alexejeff*, Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie, Sitzgsber. der phys.-med. Societät zu Erlangen 1900 = *Ztschr. phys. Chem.* 35 (1900), p. 610—633. Referat darüber *Beibl. Ann. Phys.* 25 (1901), p. 87; *Alexejeff*, *Ztschr. phys. Chem.* 36 (1901), p. 740; *E. Study*, ebenda 37 (1901), p. 546. Erwiderung von *Alexejeff*, ebenda 38 (1901), p. 750.

(Abgeschlossen im März 1905.)

V 7. KRYSTALLOGRAPHIE.

VON

TH. LIEBISCH, **A. SCHÖNFLIES** UND **O. MÜGGE**
 IN GÖTTINGEN. IN KÖNIGSBERG. IN KÖNIGSBERG.

Inhaltsübersicht.

A. Das krystallographische Grundgesetz und seine Anwendung auf die Berechnung und Zeichnung der Krystalle. Von **Th. Liebisch** in Göttingen.

1. Einfache konvexe Polyeder.
2. Gesetz der Zonen.
3. Raumgitter.
4. Polfiguren.
5. Projektionen.
6. Ableitung des Gesetzes der rationalen Indices aus dem Gesetz der Zonen.
7. Tropische Parameter.
8. Transformation der Indices.
9. Koordinaten von Flächen und Kanten.
10. Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse.
11. Allgemeine Beziehungen zwischen Winkeln, Axeneinheiten und Indices.
12. Eigenschaften der Büschel von Flächen oder Kanten.
13. Flächendichte von Netzebenen.
14. Einfallswinkel einer Kante in Bezug auf eine Fläche.
15. Aufeinander senkrechte Flächen und Kanten.
16. Krystallberechnung.
17. Berechnung der Axenelemente.
18. Berechnung der Indices.
19. Berechnung der Flächenwinkel.
20. Berechnung der wahrscheinlichsten Werte der Axenelemente.
21. Anwendung mehrkreisiger Reflexionsgoniometer.
22. Rechtwinklige Hilfsaxensysteme.
23. Perspektivische Krystallzeichnungen.
24. Homogene Deformationen.

B. Symmetrie und Struktur der Krystalle. Von **A. Schönflies** in Königsberg.

25. Einleitende Erläuterungen insbesondere, zum krystallographischen Grundgesetz.

I. Die Symmetriegesetze und die 32 Symmetriegruppen.

26. Formulierung der mathematischen Probleme.
27. Die Symmetrieeigenschaften und ihre Gesetze.
28. Historische Entstehung der Krystalssysteme.
29. Die Deckoperationen und ihre Zusammensetzung.
30. Der Gruppenbegriff.
31. Mathematische Ableitung aller Symmetriegruppen.
32. Gruppentheoretische Systematik der Krystalle.
33. Die Unterabteilungen der Krystalssysteme.
34. Die Symmetrie der einzelnen physikalischen Erscheinungen.

II. Die Strukturtheorien und die 230 Strukturgruppen.

35. Die Raumgitter und die Gruppen von Translationen.
36. Einteilung der Raumgitter nach der Symmetrie.
37. Die *Bravais'sche* Theorie.
38. Ableitung der krystallographischen Grundgesetze aus der *Bravais'schen* Theorie.
39. Die *Bravais'sche* Grenzbedingung und die *Mallard'sche* Struktur Auffassung.
40. Die Verallgemeinerung der *Bravais'schen* Strukturhypothese.
41. Die Deckoperationen und Symmetrieeigenschaften der allgemeinsten regelmässigen Strukturen.
42. Die Bewegungsgruppen und die Gruppen zweiter Art.
43. Die reine Strukturtheorie.
44. Reguläre Raumteilungen von gitterartiger Struktur.
45. Allgemeinsten Begriff der regulären Raumteilung und der Fundamentalbereich.
46. Die Struktur Auffassung von *E. v. Fedorow*.
47. Die Kugelpackungen.
48. Beziehungen der verschiedenen Strukturtheorien zueinander.

C. Zur Prüfung der Strukturtheorien an der Erfahrung.

Von O. Mügge in Königsberg.

49. Einleitung.
50. Formen der Krystalle.
51. Spaltung.
52. Translationsvermögen.
53. Einfache Schiebungen.
54. Zirkularpolarisation.
55. Schlusswort.

Litteratur.

Lehrbücher zu Teil A.

- R. J. Haüy*, *Traité de Minéralogie*, 4 Bde., Paris 1801; 2. Aufl. 1822. Übersetzt von *D. L. G. Karsten* und *Chr. S. Weiss*. 4 Bde., Paris und Leipzig, 1804—1810.
- J. Fr. L. Hausmann*, *Handbuch der Mineralogie*, 3 Bde., Göttingen 1813; 2. Aufl. 1828—1847.

- R. J. Haüy*, Traité de cristallographie, 2 Bde., Paris 1822.
- Fr. Mohs*, Grundriss der Mineralogie, 2 Bde., Dresden 1822—1824. Ins Englische übersetzt von *W. Haidinger*, 3 Bde., Edinburgh 1825.
- C. Fr. Naumann*, Lehrbuch der reinen und angewandten Krystallographie, 2 Bde., Leipzig 1829. 1830
- G. Rose*, Elemente der Krystallographie, Berlin 1830; 3. Aufl. 1873.
- A. T. Kupffer*, Handbuch der rechnenden Krystallographie, Petersburg 1831.
- W. H. Miller*, A treatise on crystallography, Cambridge 1839. Übersetzt und erweitert von *H. de Senarmont*, Paris 1842, und *J. Grailich*, Wien 1856.
- H. Kopp*, Einleitung in die Krystallographie, Braunschweig 1849; 2. Aufl. 1862.
- F. A. Schröder*, Elemente der rechnenden Krystallographie, Clausthal 1852.
- W. Philipps*, An elementary introduction to mineralogy. New edit. by *H. J. Brooke* and *W. H. Miller*, London 1852.
- Fr. Pfaff*, Grundriss der mathematischen Verhältnisse der Krystalle, Nördlingen 1853.
- Fr. A. Quenstedt*, Handbuch der Mineralogie, Tübingen 1854; 3. Aufl. 1877.
- C. Fr. Naumann*, Elemente der theoretischen Krystallographie, Leipzig 1856.
- H. Karsten*, Lehrbuch der Krystallographie, Leipzig 1861 (Encykl. d. Phys., Bd. 2).
- A. Des Cloizeaux*, Leçons de cristallographie, lith., Paris 1861.
- W. H. Miller*, A tract on crystallography, Cambridge 1863. Übersetzt von *P. Joerres*, Bonn 1864.
- A. Schrauf*, Lehrbuch der physikalischen Mineralogie, 2 Bde., Wien 1866, 1868.
- V. v. Lang*, Lehrbuch der Krystallographie, Wien 1866.
- Qu. Sella*, Lezioni di cristallografia, Torino 1867; 2. Aufl. 1877.
- Fr. A. Quenstedt*, Grundriss der bestimmenden und rechnenden Krystallographie, Tübingen 1873.
- C. Klein*, Einleitung in die Krystallberechnung, Stuttgart 1876.
- A. Sadebeck*, Angewandte Krystallographie, Berlin 1876.
- P. Groth*, Physikalische Krystallographie, Leipzig 1876; 4. Aufl. 1905.
- E. Mallard*, Traité de cristallographie géométrique et physique, I, Paris 1879.
- Th. Liebisch*, Geometrische Krystallographie, Leipzig 1881.
- A. Brezina*, Methodik der Krystallbestimmung, Wien 1884.
- F. Henrich*, Lehrbuch der Krystallberechnung, Stuttgart 1886.
- M. Websky*, Anwendung der Linearprojektion zum Berechnen der Krystalle, Berlin 1887.
- G. Wyrouboff*, Manuel pratique de cristallographie, Paris 1889.
- G. H. Williams*, Elements of crystallography, New York 1890.
- B. Hecht*, Anleitung zur Krystallberechnung, Leipzig 1893.
- Ch. Sorêt*, Eléments de cristallographie physique, Genève, Paris 1893.
- N. St. Maskelyne*, Crystallography. A Treatise on the morphology of crystals, Oxford 1895.
- A. Nies*, Allgemeine Krystallbeschreibung auf Grund einer vereinfachten Methode des Krystallzeichnens, Stuttgart 1895.
- Th. Liebisch*, Grundriss der physikalischen Krystallographie, Leipzig 1896.
- G. Link*, Grundriss der Krystallographie, Jena 1896.
- G. La Valle*, Corso di cristallografia teoretica con applicazione al calcolo dei cristalli, Messina 1896.
- E. v. Fedorow*, Cursus der Krystallographie, Petersburg 1897. (Russisch.)
- W. J. Lewis*, Treatise on crystallography, Cambridge 1899.

- W. J. Vernadsky*, Grundlagen der Krystallographie, I, 1, Moskau 1903. (Russisch.)
C. M. Viola, Grundzüge der Krystallographie, Leipzig 1904.
G. Wulff, Grundzüge der Krystallographie, Warschau 1904. (Russisch.)
E. Sommerfeld, Geometrische Krystallographie, Leipzig 1906.

Lehrbücher zu Teil B und C (vgl. auch die unter A genannten).¹⁾

- L. Sohncke*, Entwicklung einer Theorie der Krystalstruktur, Leipzig 1879.
*E. v. Fedorow*²⁾, Elemente der Lehre von den Figuren, St. Petersburg 1885 (russisch).
Th. Liebisch, Physikalische Krystallographie, Leipzig 1891.
A. Schönflies, Krystalssysteme und Krystalstruktur, Leipzig 1891.
H. Hilton, Mathematical crystallography and the theory of groups of movements, Oxford 1903.

Monographien zu Teil A.

- F. E. Neumann*, Beiträge zur Krystallogonomie, Heft I, Berlin u. Posen 1823.
J. G. Grassmann, Zur physischen Krystallogonomie und geometrischen Kombinationslehre, I, Stettin 1829.
H. Grassmann, Ableitung der Krystalgestalten aus dem allgemeinen Gesetz der Krystalbildung. Progr. Otto-Schule in Stettin, 1839. (Ges. math. u. phys. Werke, II, 2, p. 115, Leipzig 1902.)
Fr. A. Quenstedt, Methode der Krystallographie, Tübingen 1840.
 — Beiträge zur rechnenden Krystallographie, Tübingen 1848.
J. Weisbach, Anleitung zum axonometrischen Zeichnen, Freiberg 1857.
Fr. v. Kobell, Zur Berechnung der Krystalformen, München 1867.
A. Knop, Molekularconstitution und Wachstum der Krystalle, Leipzig 1867.
G. Uzielli, Studi di cristallografia teorica, Roma 1877.
E. Reusch, Die stereographische Projektion, Leipzig 1881.
Qu. Sella, Memorie di cristallografia, Roma 1885.
V. Goldschmidt, Über Projektion und graphische Krystalberechnung, Berlin 1887.
 — Krystallographische Projektionsbilder, Berlin 1887
 — Einleitung in die formbeschreibende Krystallographie. Abdruck aus: Index der Krystalformen der Mineralien, 3 Bde., Berlin 1886—1891.
 — Krystallographische Winkeltabellen, Berlin 1897.

Monographien zu Teil B und C (vgl. auch die unter A genannten).

- R. J. Hawy*, Essai d'une théorie de la structure des cristaux, Paris 1784.
*J. Fr. Chr. Hessel*³⁾, Krystallogometrie oder Krystallogonomie und Krystallographie, Leipzig 1831.
 — Über gewisse merkwürdige statische und dynamische Eigenschaften des Raumes, Universitätsschrift, Marburg 1862.

1) Eine ausführliche historische Darstellung der Entwicklung der Krystalstruktur findet sich in dem oben genannten Buch von *Sohncke*.

2) *Fedorow* hat eine kurze Inhaltsangabe dieser Schrift in der Zeitschr. f. Krystallographie 21 (1895), p. 679 veröffentlicht.

3) Abdruck eines Artikels über Krystallographie aus Gehlers physikalischem Wörterbuch 5 (1830), p. 1062 ff.

- M. L. Frankenheim*, System der Krystalle, Nova Acta Leopoldina 19, 2 (1842), p. 471 ff.
- G. Delafosse*, Recherches sur la cristallisation considérée sous les rapports physiques et mathématiques, Mém. Sav. étrang. Paris 8 (1843).
- A. Bravais*⁴⁾, Mémoire sur les polyèdres de forme symétrique, Journ. de math. 14 (1849), p. 141 ff.
- Mémoire sur les systèmes de points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace, Journ. éc. polyt. Heft 33 (1850), p. 1 ff.
- Études crystallographiques, Journ. éc. polyt. Heft 34 (1851), p. 229 ff.
- A. F. Möbius*, Über das Gesetz der Symmetrie der Krystalle, Sächs. Ber. Leipzig 1 (1849), p. 65.
- C. Jordan*, Mémoire sur les groupes de mouvements, Ann. di mat. (2) 2 (1868/9), p. 167 u. 322.
- Chr. Wiener*, Grundzüge der Weltordnung, 2. Aufl. Leipzig 1869.
- A. Gadolin*, Mémoire sur la déduction d'un seul principe de tous les systèmes crystallographiques, Acta soc. fenn. Helsingfors 9 (1871), p. 1.
- P. Curie*, Sur les questions d'ordre, Bull. soc. min. de France 7 (1884), p. 89 u. 418.
- B. Minnigerode*, Untersuchungen über die Symmetrieverhältnisse und die Elasticität der Krystalle, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen (1884), p. 195, 374, 488.
- Untersuchungen über die Symmetrieverhältnisse der Krystalle, Neues Jahrb. f. Min. Beilageband 5 (1887), p. 145.
- E. v. Fedorow*²⁾, Symmetrie der regelmässigen Systeme von Figuren, St. Petersburg 1890 (russisch).
- H. Fletcher*, Recent progress in mineralogy and crystallography, Report of the British Assoc. Oxford 1894.
- Lord Kelvin*, The molecular Tactics of a Crystal. Second Boyle Lecture Oxford 1894.
- W. Barlow*, A mechanical cause of homogeneity of structure and symmetry, geometrically investigated, Proc. Roy. Soc. Dublin 8 (N. S.) 1898, p. 527.
- *H. A. Miers* and *Herbert Smith*, The structure of crystals, Report Brit. Assoc. Glasgow 1901. Sect. C. London 1901.
- G. Friedel*, Études sur les groupements cristallins, Bull. soc. de l'industrie minérale (4) 3 u. 4. Saint-Étienne 1904.

A. Das kristallographische Grundgesetz und seine Anwendung auf die Berechnung und Zeichnung der Krystalle.

Von **Th. Liebisch** in Göttingen.

Einheitliche und schwebend gebildete Krystalle bieten polyedrische Formen dar, deren charakteristische geometrische Eigenschaft ausgesprochen wird in dem durch die Erfahrung gegebenen *kristallographischen Grundgesetz* — Gesetz der Zonen, der rationalen Indices oder der rationalen Doppelverhältnisse. (Vgl. hierzu Teil B, Nr. 25.)

4) Die Arbeiten von *Bravais* erschienen 1866 in Paris als *Études crystallographiques*.

1. Einfache konvexe Polyeder. Ist die Einwirkung äusserer Agentien, die eine Störung der natürlichen homogenen Beschaffenheit der Krystalle erzeugen können, ausgeschlossen, und bleiben die Temperatur und der äussere allseitig gleiche Druck konstant, so sind die *Richtungen* der Begrenzungsebenen eines Krystallpolyeders unveränderlich. Daher ist ein solches Polyeder durch seine *Flächenwinkel* vollständig bestimmt.

Erfahrungsgemäss bilden die Begrenzungsebenen (Krystallflächen) ein einfaches, im gewöhnlichen Sinne konvexes Polyeder. Jede Krystallfläche besitzt also in Bezug auf das Polyeder, zu dem sie gehört, eine äussere und eine innere Seite. Werden von einem Punkte im Innern des Polyeders Normalen auf die Flächen gefällt, so sollen die nach aussen zeigenden Richtungen als positiv angesehen werden. Unter einem Flächenwinkel soll der am Reflexionsgoniometer messbare Aussenwinkel verstanden werden. Er wird beschrieben, wenn eine der beiden Flächen aus ihrer ursprünglichen Lage um die Schnittgerade gedreht wird, bis sie, ohne dabei das Innere des Polyeders zu bestreichen, in die Verlängerung der anderen Fläche fällt. Einen gleichen Winkel beschreibt die Normale der Fläche.

Als positive Richtung einer Kante in Beziehung auf eine Fläche, in der sie nicht enthalten ist, soll die Richtung verstanden werden, die mit der positiven Richtung der Flächennormale einen Winkel $< \pi/2$ einschliesst. Dieser Winkel soll der Einfallswinkel der Kante in Beziehung auf die Fläche genannt werden.

2. Gesetz der Zonen. Eine auffallende Eigenschaft der Krystallpolyeder besteht darin, dass an ihnen Scharen von Kanten auftreten, die untereinander parallel laufen. *Chr. S. Weiss*, der zuerst die Bedeutung dieser Thatsache für die geometrische Krystallographie erkannt hat, nannte die Gesamtheit der Flächen, die sich in parallelen Kanten schneiden, eine *Zone* von Flächen.

Häufig werden Flächen beobachtet, die gleichzeitig in zwei oder mehr Zonen liegen. Zur Bestimmung ihrer Lage gegen die übrigen Flächen sind Winkelmessungen nicht erforderlich. Denn eine Ebene ist ihrer Richtung nach bestimmt, wenn sie gleichzeitig zwei Kanten von verschiedenen Richtungen parallel laufen soll.

Gehen wir nun dazu über, aus je zwei Zonen schon vorhandener Flächen eines Krystallpolyeders eine neue Flächenrichtung abzuleiten, die beiden Zonen angehört, so erhebt sich die Frage, ob stets die auf solche Weise mit beobachteten Flächen in Beziehung stehenden Ebenen mögliche Krystallflächen sind. Die Erfahrung hat gelehrt, dass dieses Ableitungsverfahren in der That berechtigt ist. Da zur geometrischen

Ableitung einer unbegrenzten Zahl von Flächen aus Zonen vier Flächen, die ein im allgemeinen unregelmässiges Tetraeder bilden, notwendig und ausreichend sind, so können wir die charakteristische geometrische Eigenschaft der Gesamtheit von Flächen, die als Begrenzungsebenen der polyedrischen Formen eines krystallisierten Körpers auftreten können, durch folgenden Satz aussprechen: *Aus vier Flächen eines Krystallflächenkomplexes, die ein Tetraeder bilden, lassen sich alle übrigen Flächen der Reihe nach dadurch ableiten, dass parallel zu jedem Paare von Durchschnittslinien der bereits vorhandenen Flächen eine neue Fläche gelegt wird*¹⁾.

Da krystallographische Begrenzungselemente nur ihrer Richtung nach völlig bestimmt sind, so können wir durch ein Zentrum C das Bündel der Ebenen und Geraden gelegt denken, die den Flächen und Kanten eines Krystallflächenkomplexes parallel gehen. Dann ist nach dem Gesetz der Zonen jede Gerade der Träger eines Büschels von möglichen Flächen und jede Ebene der Träger eines Büschels von möglichen Kanten. Flächen- und Kantenrichtungen stehen sich *dualistisch* gegenüber²⁾.

Vier der Ableitung zu Grunde liegende Flächen $e_0 e_1 e_2 e_3$ bilden ein vollständiges Vierflach mit drei Paaren von Gegenkanten (Fig. 1, 5):

$$e_2 e_3 = \varepsilon_1; e_3 e_1 = \varepsilon_2; e_1 e_2 = \varepsilon_3$$

$$e_0 e_1 = \varepsilon_4; e_0 e_2 = \varepsilon_5; e_0 e_3 = \varepsilon_6.$$

Je zwei einander gegenüberliegende Kanten werden durch eine Diagonalfäche verbunden:

$$\varepsilon_1 \varepsilon_4 = b_1; \varepsilon_2 \varepsilon_5 = b_2; \varepsilon_3 \varepsilon_6 = b_3.$$

Diese drei Flächen schneiden sich in den drei Diagonalkanten des Vierflaches:

$$b_2 b_3 = \beta_1; b_3 b_1 = \beta_2; b_1 b_2 = \beta_3.$$

Durch jede Diagonalkante kann ein Paar Gegenflächen nach den beiden mit ihr noch nicht verbundenen Gegenkanten gelegt werden:

Vier der Ableitung zu Grunde liegende Kanten $\delta_0 \delta_1 \delta_2 \delta_3$ bilden ein vollständiges Vierkant mit drei Paaren von Gegenflächen (Fig. 1, 5):

$$\delta_2 \delta_3 = d_4; \delta_3 \delta_1 = d_5; \delta_1 \delta_2 = d_6$$

$$\delta_0 \delta_1 = d_1; \delta_0 \delta_2 = d_2; \delta_0 \delta_3 = d_3.$$

Diese sechs Flächen schneiden sich ausser in den vier Kanten δ noch in den drei Diagonalkanten:

$$d_1 d_4 = \beta_1; d_2 d_5 = \beta_2; d_3 d_6 = \beta_3.$$

Durch je zwei dieser Kanten geht eine Diagonalfäche des Vierkants:

$$\beta_2 \beta_3 = b_1; \beta_3 \beta_1 = b_2; \beta_1 \beta_2 = b_3.$$

Auf jeder Diagonalfäche erzeugen die drei Paare von Gegenflächen ausser den Diagonalkanten noch ein Paar Gegenkanten:

1) *F. E. Neumann*, Beitr. z. Krystallon. 1823. De lege zonarum 1826; *A. F. Möbius*, Der barycentrische Calcül 1827, p. 266; Ber. Verh. sächs. Ges. d. Wiss. Math. phys. Cl. 1849, p. 45; *F. Blasius*, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 538.

2) *H. Grassmann*, Ausdehnungslehre von 1844, § 171; *Liebisch*, Zeitschr. d. geol. Ges. 1877, p. 515.

$$\beta_1 \varepsilon_1 = d_1; \beta_2 \varepsilon_2 = d_2; \beta_3 \varepsilon_3 = d_3$$

$$\beta_1 \varepsilon_4 = d_4; \beta_2 \varepsilon_5 = d_5; \beta_3 \varepsilon_6 = d_6.$$

Diese sechs Flächen schneiden sich zu je dreien in vier Kanten:

$$d_1 d_2 d_3 = \delta_0$$

$$d_1 d_5 d_6 = \delta_1$$

$$d_2 d_6 d_4 = \delta_2$$

$$d_3 d_4 d_5 = \delta_3,$$

welche ein vollständiges Vierkant bilden.

In jeder Diagonalfäche b bilden die auf ihr liegenden Gegenkanten ε und Diagonalkanten β ein harmonisches Büschel:

$$(\beta_2 \beta_3 \varepsilon_1 \varepsilon_4) = -1$$

$$(\beta_3 \beta_1 \varepsilon_5 \varepsilon_2) = -1$$

$$(\beta_1 \beta_2 \varepsilon_6 \varepsilon_3) = -1.$$

Die Fläche e_i und die Kante δ_i , $i = 1, 2, 3, 4$, werden an allen Kanten des Dreikants $\beta_1 \beta_2 \beta_3$ und auf allen Flächen des Dreiflachs $b_1 b_2 b_3$ voneinander harmonisch getrennt.

Auf diese Weise kann die geometrische Ableitung neuer Flächen und Kanten unbegrenzt fortschreiten.

3. Raumgitter. Der Zonenzusammenhang der Flächen eines krystallisierten Körpers wird veranschaulicht durch das geometrische Bild der Struktur einheitlicher Krystalle, das durch die weitere Entwicklung der *Hauyschen* Hypothese über die Krystallstruktur entstanden ist. (Näheres hierüber in Teil B, Art. *Schönflies*.)

In einem unbegrenzt gedachten einheitlichen Krystall sind unzählige Punkte vorhanden von der Beschaffenheit, dass um jeden Punkt die Massenverteilung nach parallelen Richtungen dieselbe ist, wie um jeden anderen Punkt. Diese Stellen müssen angeordnet sein nach Raumgittern, d. h. nach den Schnittpunkten dreier Scharen von parallelen äquidistanten Ebenen. Jede durch irgend zwei Punkte des Gitters gelegte Gerade (Punktreihe) ist mit unendlich vielen Gitterpunkten äquidistant besetzt; der Abstand zweier benachbarter Punkte wird der Parameter dieser Punktreihe und der zu ihr parallelen Punktreihen genannt. Legt man durch irgend drei Punkte des Gitters, die nicht einer Geraden angehören, eine Ebene (Netzebene), so ist sie mit unendlichen vielen Punkten parallelogrammatisch besetzt.

$$b_1 d_1 = \varepsilon_1; b_2 d_2 = \varepsilon_2; b_3 d_3 = \varepsilon_3$$

$$b_1 d_4 = \varepsilon_4; b_2 d_5 = \varepsilon_5; b_3 d_6 = \varepsilon_6.$$

Diese sechs Kanten liegen zu je dreien auf vier Flächen:

$$\varepsilon_4 \varepsilon_5 \varepsilon_6 = e_0$$

$$\varepsilon_4 \varepsilon_2 \varepsilon_3 = e_1$$

$$\varepsilon_5 \varepsilon_3 \varepsilon_1 = e_2$$

$$\varepsilon_6 \varepsilon_1 \varepsilon_2 = e_3,$$

welche ein vollständiges Vierflach bilden.

Die in einer Diagonalkante β sich schneidenden Gegenflächen d und Diagonalfächen b bilden ein harmonisches Büschel:

$$(b_2 b_3 d_4 d_1) = -1$$

$$(b_3 b_1 d_5 d_2) = -1$$

$$(b_1 b_2 d_6 d_3) = -1.$$

Die Raumgitterstruktur veranschaulicht das Gesetz der Zonen, wenn die Annahme hinzugefügt wird, dass als Krystallflächen nur Netzebenen des Gitters auftreten können.

4. Polfiguren. Wir stellen uns vor, dass die Flächen eines Krystallpolyeders um die Strecke r von einem Punkte C im Innern entfernt seien. Dann kann dem Polyeder eine Kugel um C mit dem Radius r eingeschrieben werden. Der Berührungspunkt einer Fläche mit der Kugel wird der Pol dieser Fläche, die Gesamtheit der Flächenpole die Polfigur des Polyeders genannt. Die Flächen einer Zone liefern Pole, die in einem Hauptkreise (Zonenkreise) liegen; die durch den Mittelpunkt gelegte Kantenrichtung der Zone schneidet die Kugel in den Polen des Zonenkreises.

Da der sphärische Abstand zweier Flächenpole ein Mass ist für den äusseren Winkel der zugehörigen Flächen, so gewährt die Polfigur eine auf anderem Wege nicht erreichbare Übersicht der Flächenwinkel und damit die zweckmässigste Grundlage für die Ermittlung der zur Beschreibung der Krystallpolyeder erforderlichen Grössen.

In der Polfigur sind einer Fläche und ihrer parallelen Gegenfläche verschiedene (diametral gegenüberliegende) Punkte zugeordnet. Soll die entsprechende Unterscheidung auch in dem Bündel der von C ausgehenden Flächennormalen, das die Kugel in den Polen der Fläche schneidet, festgehalten werden, so müssen wir den Flächennormalen die auf S. 396 eingeführten positiven Richtungssinne beilegen. In der Untersuchung projektivischer Beziehungen zwischen einem Krystallflächenkomplex und seiner Polfigur wird hierauf verzichtet; dann entspricht einer Flächenrichtung ein Polpaar³⁾.

5. Projektionen. Hilfsmittel für die geometrische Untersuchung der Krystallpolyeder bieten die von *F. E. Neumann* 1823 eingeführten Verfahren zur übersichtlichen Darstellung des Zonenverbandes in einer Ebene dar⁴⁾. Man gewinnt diese Darstellungen, indem man I. das durch ein Zentrum C gelegte Bündel von Ebenen eines Krystallflächenkomplexes mit einer nicht durch C gehenden Ebene \mathcal{E} schneidet

3) Über die Einführung der Normalen der Krystallflächen und der Polfiguren vgl. *F. E. Neumann*, Beiträge zur Krystallonomie 1 (1823), p. 5, 55; *Ann. Phys. Chem.* 4 (1825), p. 63; *J. G. Grassmann*, Zur physischen Krystallonomie 1 (1829), p. X, 5, 50; *J. F. Chr. Hessel*, Krystallometrie 1831, p. 223.

4) *F. E. Neumann*, Beiträge zur Krystallonomie 1 (1823). Wesentlich kompliziertere graphische Methoden sind von *L. Ditscheiner* vorgeschlagen worden *Sitz.-Ber. Wien. Akad. Math. Kl.* 26 (1857), p. 279. 28 (1858), p. 93, 134, 201. 32 (1858), p. 3.

oder II. das Bündel der Flächennormalen a) mit einer nicht durch C gehenden Ebene \mathcal{E}' oder b) mit einer konzentrischen Kugel schneidet.

I. *Linienprojektion eines Flächenbündels.* Da in dem Bündel jedem Paare einer Fläche und ihrer parallelen Gegenfläche eine einzige Ebene entspricht, so ist deren Schnittgerade mit der Projektionsebene \mathcal{E} einer Flächenrichtung zugeordnet. Die Spuren der Flächenrichtungen einer Zone bilden ein Büschel von Geraden durch die Spur der gemeinsamen Kante (Zonenpunkt). Jeder Kantenrichtung des Krystals ist also ein Punkt in \mathcal{E} zugeordnet. Aus der perspektivischen Lage des Bündels und seiner Projektion folgt die Gleichheit der Doppelverhältnisse von vier Elementen eines Büschels im Bündel und der vier entsprechenden Elemente in der Projektion.

Die Linienprojektion (Fig. 1) veranschaulicht den Zonenverband der auf S. 397—398 genannten Flächen $e_0 \dots d_6$.

Linienprojektionen wurden von *Fr. A. Quenstedt*, *F. H. Schröder* und *M. Websky* in umfassender Weise für die Zwecke der geometrischen Krystallographie verwertet⁵⁾.

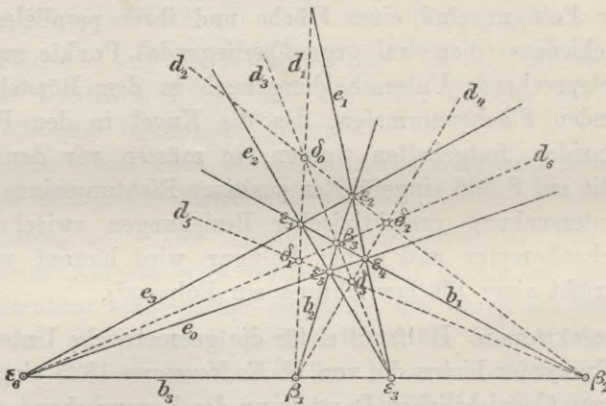


Fig. 1. Linienprojektion.

II a. *Punktprojektion eines Bündels von Flächennormalen; gnomonische Projektion einer Polfigur.* In der Projektionsebene \mathcal{E}' erzeugen die Flächennormalen ein System von Schnittpunkten. Hierdurch wird jeder Flächenrichtung des Krystals ein Punkt (Flächenort) in \mathcal{E}' zu-

5) *Fr. A. Quenstedt*, Ann. Phys. Chem. 34 (1835), p. 503, 561; 36 (1835), p. 245, 379; Methode der Krystallographie 1840, Beiträge zur rechn. Krystallogr. 1848, Handbuch der Min. 1855, Grundriss d. bestimm. u. rechn. Krystallogr. 1873; *F. H. Schröder*, Elemente d. rechn. Krystallogr. 1852; *M. Websky*, Ann. Phys. Chem. 118 (1863), p. 240; Anwendung d. Linearprojektion z. Berechn. d. Krystalle 1887.

geordnet. Den Flächenrichtungen einer Zone entsprechen Punkte einer Geraden; jeder Kantenrichtung des Krystalls ist also eine Gerade (Zonenlinie) in \mathcal{E}' zugeordnet.

Betrachtet man in Fig. 1 die Punkte $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \delta_3$ als Flächenorte eines vollständigen Vierflachs, so wird der Zonenverband der abgeleiteten Flächen $\beta_1 \dots \varepsilon_6$ veranschaulicht.

Die Projektion eines Bündels von Flächennormalen ist identisch mit der *gnomonischen Projektion* der zu dem Bündel der Flächen gehörigen Polfigur auf die Ebene \mathcal{E}' , wenn man den Radius der Kugel gleich dem Abstand des Zentrums C von \mathcal{E}' wählt⁶⁾.

Den Hauptkreis, in welchem die Kugel von der parallel \mathcal{E}' gelegten Diametralebene geschnitten wird, nennen wir Grundkreis. Den Berührungspunkt O' von \mathcal{E}' mit der Kugel, der im allgemeinen nicht

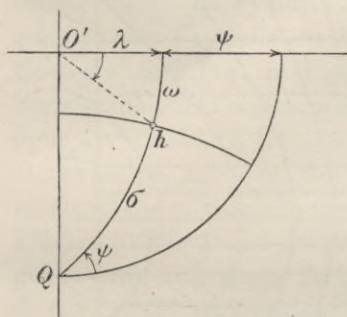


Fig. 2. Polarkoordinaten σ, ψ des Poles h .

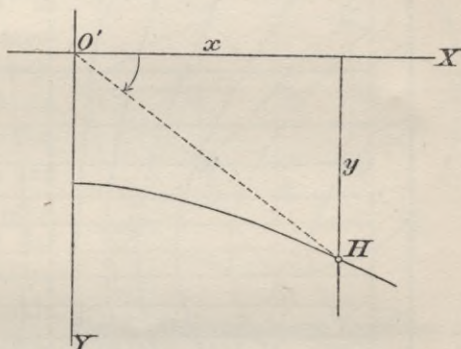


Fig. 3. Gnomonische Projektion H des Poles h .

mit dem Pol einer Krystallfläche zusammenfällt, bezeichnen wir als Projektionszentrum. Zu Polarkoordinaten eines Poles h seien gewählt der sphärische Abstand $(Qh) = \sigma$ von dem im Grundkreise gelegenen Pole Q und das Azimut ψ der Zone Qh in Bezug auf diesen Kreis (Fig. 2). Dann hat das Projektionszentrum O' die Koordinaten $\sigma = \psi = 90^\circ$.

Die Kugel sei mit einem Netz von Längenkreisen und Breiten-

6) Nach dem Vorgange von *F. E. Neumann* wurde die gnomonische Projektion verwertet von: *J. Fr. Chr. Hessel*, *Krystallometrie* (1831), p. 225 f. (Lehre von der Zeigerfläche); *W. H. Miller*, *Phil. Mag.* (4) 18 (1859), p. 37; *M. Websky*, *Monatsber. Berlin. Akad.* 1876, p. 3, 1879, p. 124; *E. Mallard*, *Traité de crist.* 1 (1879); *H. A. Miers*, *Min. Mag.* 7 (1887), p. 145; *V. Goldschmidt*, in den auf p. 394 genannten Schriften und *Zeitschr. f. Kryst.* 17 (1890), p. 97, 191; 19 (1891), p. 35, 352; 20 (1892), p. 143; 21 (1893), p. 210; 22 (1894), p. 20; 25 (1896), p. 538; 30 (1899), p. 346; *E. v. Fedorow*, *Zeitschr. f. Kryst.* 21 (1893), p. 574; *G. F. H. Smith*, *Min. Mag.* 13 (1903), p. 309; *H. Hilton*, *Min. Mag.* 14 (1904), p. 18.

kreisen in der Weise bedeckt, dass die Längenkreise durch Q hindurchgehen und O' der Nullpunkt der Länge λ ist. Die Breite sei bezeichnet mit ω . Es ist $\lambda + \psi = \omega + \sigma = 90^\circ$. Wählt man jetzt in der Projektionsebene \mathcal{E}' (Fig. 3) die Schnittgeraden mit der Äquator-ebene und der Ebene des Längenkreises QO' zu Koordinatenachsen X, Y , so gilt für die Projektion H des Poles h :

$$x = r \cdot \cotg \psi,$$

$$y = r \cdot \frac{\cotg \sigma}{\sin \psi}.$$

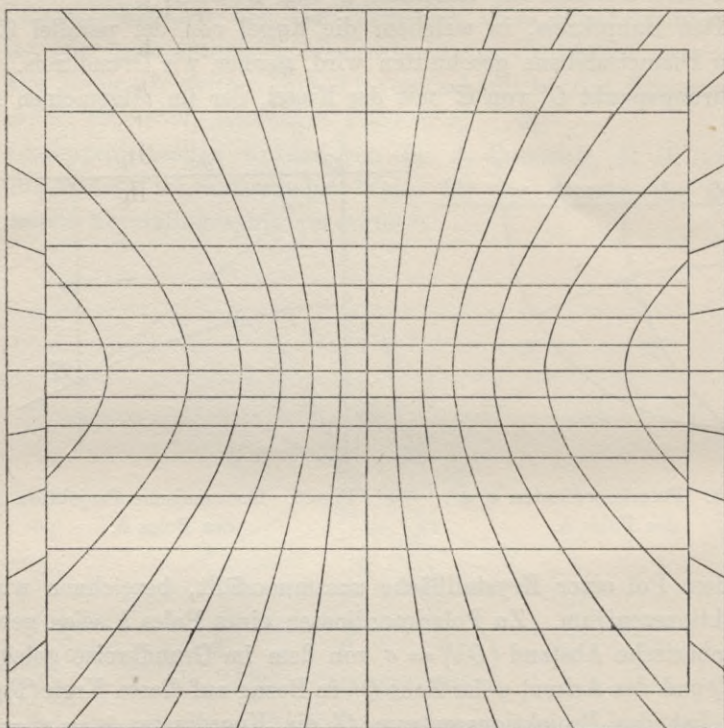


Fig. 4. Gnomonisches Netz.

Um die Herstellung gnomonischer Projektionen mit Hilfe dieser Koordinaten zu erleichtern, hat *G. T. H. Smith*⁷⁾ eine Tabelle der mit 10 multiplizierten Werte von $\cotg \sigma / \sin \psi$ in dem Gebiete von 90° bis 25° angelegt. Umgekehrt findet man mit der Tabelle und einem Transporteur aus der Projektion den Winkel zwischen zwei Flächen-polen oder zwei Zonenkreisen.

7) *G. F. H. Smith*, Min. Mag. 13 (1903), p. 309.

Zu demselben Zweck kann das von *H. Hilton*⁸⁾ entworfene *gnomonische Netz* (Fig. 4) benutzt werden, worin die Längenkreise abgebildet sind durch die Schar der zu *Y* parallelen Geraden:

$$x = r \cdot \text{tang } \lambda$$

und die Breitenkreise durch die Hyperbeln:

$$-x^2 + y^2 \cotg^2 \omega = r^2.$$

II b. *Stereographische Projektion einer Polfigur*. Zur Abbildung einer Polfigur auf eine Ebene ist besonders geeignet die stereographische Projektion der Kugeloberfläche. Es ist zweckmässig die Projektionsebene \mathcal{C}' durch den Mittelpunkt *C* der Kugel und in einen Zonenkreis (Grundkreis) zu legen, wobei die Symmetrieeigenschaften der Krystalle zu berücksichtigen sind (vgl. in Fig. 5 die stereographische Projektion der Polfigur des Oktaeders, Hexaeders und Dodekaeders mit den der Fig. 1 entsprechenden Bezeichnungen der Flächen).

Die Projektionsstrahlen gehen dann von einem Endpunkte *O* des zu \mathcal{C}' senkrechten Durchmessers aus. Im allgemeinen genügt die Abbildung der dem Punkte *O* gegenüberliegenden Halbkugel, die das Innere des Grundkreises erfüllt. Indessen ist es z. B. bei der Untersuchung von Symmetrieeigenschaften nützlich, die Projektion auf das benachbarte Gebiet ausserhalb des Grundkreises zu erweitern⁹⁾.

Die stereographische Projektion einer Polfigur kann mit Zirkel und Lineal konstruiert werden, wenn der Zonenverband und die Flächenwinkel des Polyeders gegeben sind. Dabei werden folgende Eigenschaften der Projektion benutzt. Bezeichnet man mit *O'* den

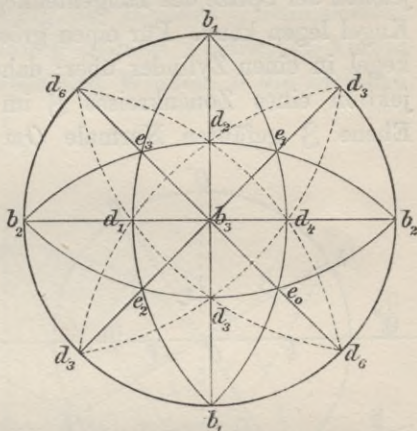


Fig. 5. Stereographische Projektion der Polfigur des Oktaeders, Hexaeders und Dodekaeders.

8) *H. Hilton*, *Min. Mag.* 14 (1904), p. 18.

9) Über die Verwertung der stereographischen Projektionen von Polfiguren vgl. *W. H. Miller*, *A Treatise on Cryst.* 1839; *Phil. Mag.* (4) 19 (1860), p. 325; *V. v. Lang*, *Lehrb. d. Kryst.* 1866, p. 299; *E. Reusch*, *Ann. Phys. Chem.* 142 (1871), p. 46; 147 (1872), p. 569; *Die stereogr. Proj.* 1881; *Th. Liebisch*, *Geom. Kryst.* 1881; *A. Brezina*, *Methodik d. Krystallbestimmung* 1884; *St. Jolles*, *Zeitschr. f. Kryst.* 18 (1891), p. 24; *G. Wulff*, *Zeitschr. f. Kryst.* 21 (1893), p. 249; 36 (1902),

Gegenpunkt von O , mit h die Projektion des Flächenpoles h , mit r den Radius der Kugel und mit u den Winkel ($O'Ch$), so ist (Fig. 6):

$$(1) \quad C'h = r \cdot \tan \frac{u}{2}.$$

Die Projektionen aller Kugelkreise sind wieder Kreise. Die Projektion eines grössten Kugelkreises schneidet den Grundkreis in zwei einander diametral gegenüberliegenden Punkten; geht der Kreis durch O , so wird er abgebildet durch die Schnittlinie seiner Ebene mit der Projektionsebene. Der Mittelpunkt der Projektion eines Kugelkreises ist die Projektion der Spitze des Tangentenkegels, den man in diesem Kreise an die Kugel legen kann. Für einen grössten Kugelkreis geht der Tangentenkegel in einen Zylinder über; daher liegt der Mittelpunkt m der Projektion eines Zonenkreises \mathfrak{Z} im Schnittpunkt der von O auf die Ebene \mathfrak{Z} gefälltten Normale Om mit der Projektionsebene \mathfrak{E}'' . In

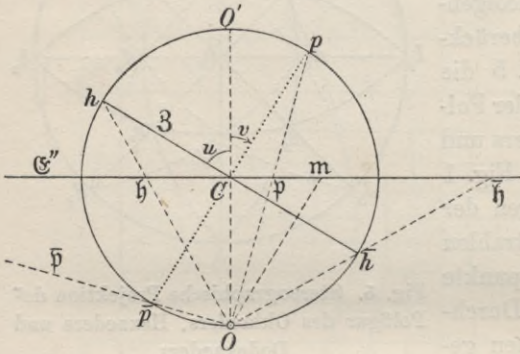


Fig. 6. Stereographische Projektionen h, \bar{h}, p der Pole h, \bar{h}, p .

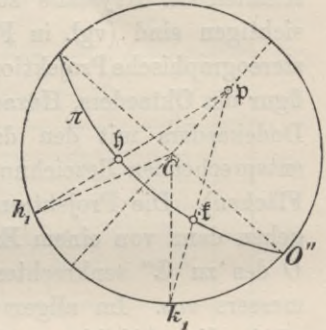


Fig. 7. Konstruktion der sphärischen Entfernung zweier Punkte hf der Kugeloberfläche.

Fig. 6 bedeutet $p\bar{p}$ den auf \mathfrak{Z} senkrechten Durchmesser; der durch O' und p gelegte Meridian schneidet \mathfrak{Z} in h und \bar{h} , deren Projektionen h und \bar{h} sind. Bezeichnet man den Radius der Projektion von \mathfrak{Z} mit r und den Winkel ($O' Cp$) mit v , so ist:

$$(2) \quad r = hm = m\bar{h} = Om = \frac{r}{\cos v}$$

$$Cm = r \cdot \tan v.$$

Von den Endpunkten des Durchmessers $p\bar{p}$ wird der auf der Halb-

p. 14; E. v. Fedorow, Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 357; 21 (1893), p. 617; 29 (1898), p. 639; 33 (1900), p. 589; 37 (1903), p. 138; V. Goldschmidt, Zeitschr. f. Kryst. 30 (1899), p. 260; S. L. Penfield, Amer. J. of Sc. (4) 11 (1901), p. 2, 115; 14 (1902), p. 249; H. Hilton, Phil. Mag. (6) 6 (1903), p. 66; E. Sommerfeldt, Zeitschr. f. Kryst. 41 (1905), p. 164.

kugel um O' gelegene Punkt p der Pol des Zonenkreises \mathfrak{Z} genannt; seine Projektion besitzt folgende Eigenschaft: Sind h, k die Projektionen der Flächenpole h, k , so bestimmen die Verbindungslinien ph und pk auf dem Grundkreise einen Bogen h_1k_1 , der gleich dem Bogen hk ist (Fig. 7).

Die Ausführung einer Projektion wird wesentlich erleichtert durch eine Hilfsprojektion, die man gewinnt, indem man ein Netz von Längenkreisen und Breitenkreisen in der Weise stereographisch projiziert, dass ein Längenkreis mit dem Grundkreise zusammenfällt (stereographische Meridianprojektion Fig. 8). *B. Hecht*¹⁰⁾ benutzt Netze auf Pauspapier, die über der Zeichnung gedreht werden, in Verbindung mit einer Tabelle, in der neben den Winkeln u die Strecken:

$$r \cdot \tan \frac{u}{2}, \quad \frac{r}{\sin u}, \quad r \cdot \sin u$$

angegeben sind.

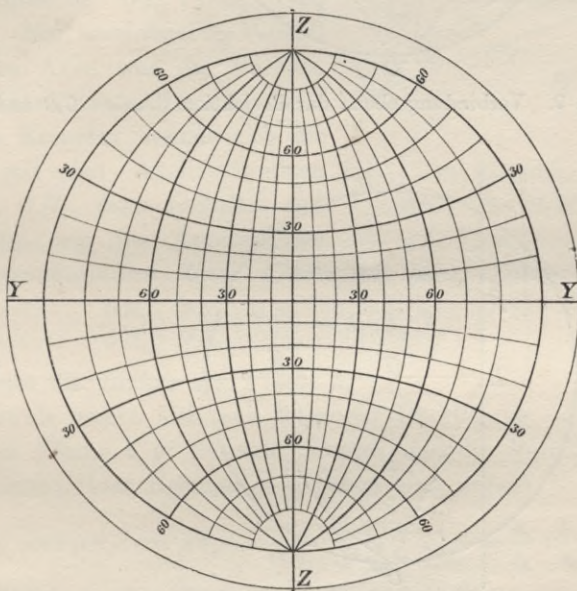


Fig. 8. Stereographische Meridianprojektion.

Zwischen den drei Projektionen bestehen einfache *Beziehungen*, wenn wir voraussetzen, dass die Projektionsebenen \mathfrak{E} der Linienprojektion eines Flächenbündels und \mathfrak{E}' der Punktprojektion des Normalenbündels zusammenfallen und parallel zur Projektionsebene \mathfrak{E}'' der stereographischen Projektion der Polfigur liegen, derart dass sie

10) *B. Hecht*, Anleitung zur Krystallberechnung, 1893, p. 64.

die Kugel im Gegenpunkte O' von O berühren (Fig. 9, 10). Es bedeute \mathfrak{B} eine Flächenrichtung, β ihre Linienprojektion, b ihren Pol, B die Punktprojektion der Flächennormale (oder die gnomonische Projektion des Poles b), \flat die stereographische Projektion dieses Poles,

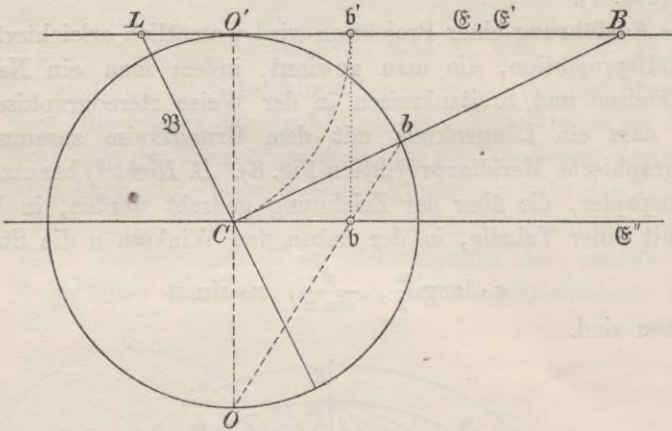


Fig. 9. Verbindungsebene der Projektionsstrahlen CB und Ob .

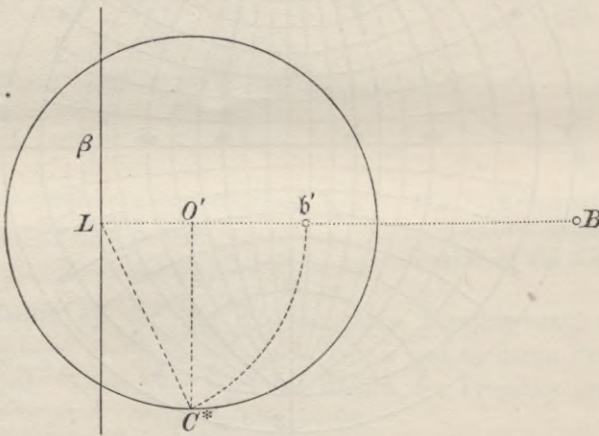


Fig. 10. Projektionsebene der Linienprojektion und der gnomonischen Projektion.

Fig. 9, 10. Zusammenhang zwischen der Linienprojektion β einer Flächenrichtung \mathfrak{B} , der stereographischen Projektion \flat und der gnomonischen Projektion B ihres Poles b .

\flat' die senkrechte Projektion von \flat auf \mathfrak{C} . Dann steht die Gerade $Bb'O'$ senkrecht auf β in L und es ist $LC = Lb'$. Denken wir uns nun \mathfrak{C}'' nach \mathfrak{C} verschoben, und beschreiben wir um O' den Distanz-

kreis mit dem Radius r , so ist die *Linienprojektion* β der *Flächenrichtung* \mathfrak{B} die *Polare* der *gnomonischen Projektion* B des *Poles* b in Bezug auf den *imaginären Kreis* mit dem Radius $-r$ und die *stereographische Projektion* β' des *Poles* b liegt auf dem zu β senkrechten *Durchmesser* des *Distanzkreises* im *Abstande* $LC = LC^*$ von β .

6. *Ableitung des Gesetzes der rationalen Indices aus dem Gesetz der Zonen*¹¹⁾. Von den Flächen p_1, p_2, p_3, e eines Tetraeders, das zur Ableitung eines *Krystallflächenkomplexes* nach dem *Gesetz der Zonen* dient, sollen p_1, p_2, p_3 zu *Axenebenen* gewählt werden (Fig. 11). Ihre *Schnittgeraden* π_1, π_2, π_3 bilden ein im *allgemeinen schiefwinkliges Axensystem*. Die *Fläche* e bestimme die *Verhältnisse der Axeneinheiten* $OE_1 : OE_2 : OE_3 = a_1 : a_2 : a_3$. Man bezeichnet die *Winkel* zwischen den *Axen* und die *Verhältnisse der Einheiten* als *Axenelemente*.

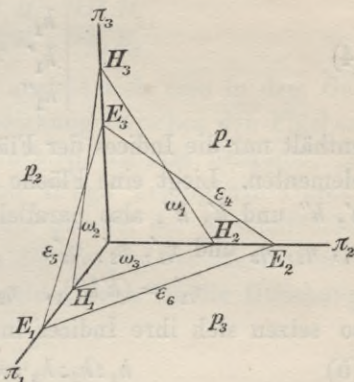


Fig. 11. Zur Definition der Indices der Fläche $H_1H_2H_3$.

In dem *Komplex* befinde sich die *Fläche* h mit den *Axenabschnitten* OH_1, OH_2, OH_3 , dann *verhalten sich die Quotienten aus den Axeneinheiten und den Axenabschnitten dieser Fläche* wie *ganze Zahlen* h_1, h_2, h_3 :

$$(1) \quad \frac{OE_1}{OH_1} : \frac{OE_2}{OH_2} : \frac{OE_3}{OH_3} = h_1 : h_2 : h_3.$$

Man nennt sie die *Indices der Fläche* h .

Der *Beweis* ergibt sich aus folgender *Überlegung*. Da nur die *Richtung* der *Fläche* h in *Betracht* kommt und die *Verhältnisse der Richtungscosinus* ihrer *Normale* μ gegeben sind durch:

$$\cos \mu \pi_1 : \cos \mu \pi_2 : \cos \mu \pi_3 = \frac{1}{OH_1} : \frac{1}{OH_2} : \frac{1}{OH_3} = \frac{h_1}{a_1} : \frac{h_2}{a_2} : \frac{h_3}{a_3},$$

so ist die *Gleichung* der *Fläche* h in *Punktkoordinaten*:

$$(2) \quad x_1 \cdot \frac{h_1}{a_1} + x_2 \cdot \frac{h_2}{a_2} + x_3 \cdot \frac{h_3}{a_3} = 0.$$

Die *Koordinaten* eines *Punktes* der *Schnittgeraden* η zweier *Flächen* h' und h'' *verhalten sich* wie:

11) F. E. Neumann, De lege zonarum 1826; A. F. Möbius, Der barycentrische Calcul, 1827, p. 266; Ber. Verh. sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. 1849, p. 45; W. v. Bezold, Sitz.-Ber. Akad. München, math.-phys. Kl. 1863, p. 350.

$$(3) \quad x_1 : x_2 : x_3 = a_1 \eta_1 : a_2 \eta_2 : a_3 \eta_3$$

$$\eta_1 = \begin{vmatrix} h_2' & h_3' \\ h_2'' & h_3'' \end{vmatrix} = (h'h'')_1, \quad \eta_2 = \begin{vmatrix} h_3' & h_1' \\ h_3'' & h_1'' \end{vmatrix} = (h'h'')_2$$

$$\eta_3 = \begin{vmatrix} h_1' & h_2' \\ h_1'' & h_2'' \end{vmatrix} = (h'h'')_3.$$

Man nennt die Zahlen η_1, η_2, η_3 die *Indices der Kante* η . Die Bedingung dafür, dass die Flächen h, h', h'' einer Zone angehören:

$$(4) \quad \begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h_1' & h_2' & h_3' \\ h_1'' & h_2'' & h_3'' \end{vmatrix} = 0$$

enthält nur die Indices der Flächen und ist unabhängig von den Axenelementen. Liegt eine Fläche h gleichzeitig in den Zonen der Flächen h', h'' und k', k'' , also parallel den Kanten η und η' mit den Indices η_1, η_2, η_3 und $\eta_1', \eta_2', \eta_3'$:

$$\eta_1' = (k'k'')_1, \quad \eta_2' = (k'k'')_2, \quad \eta_3' = (k'k'')_3,$$

so setzen sich ihre Indices in folgender Weise zusammen:

$$(5) \quad h_1 : h_2 : h_3 = (\eta\eta')_1 : (\eta\eta')_2 : (\eta\eta')_3.$$

Mit Hülfe von (3) und (5) können die Indices aller Flächen h berechnet werden, die sich nach dem Gesetz der Zonen aus den vier zu Grunde liegenden Flächen ableiten lassen. Nun sind die Indices dieser vier Flächen:

$$\begin{array}{cccc} p_1 & p_2 & p_3 & e \\ 100 & 010 & 001 & 111. \end{array}$$

Hieraus sind die Indices aller übrigen Flächen durch die Operationen der Multiplikation und Subtraktion zu bilden. Auf solche Weise können aber nur *ganze Zahlen* entstehen: Die *Indices der in einem Krystallflächenkomplex möglichen Flächen und Kanten verhalten sich wie ganze Zahlen, wenn die Richtungen der Koordinatenachsen und die Verhältnisse der Axeneinheiten durch vier Flächen des Komplexes bestimmt werden.*

Zur geometrischen Beschreibung eines Krystallpolyeders sind also notwendig: 1. die Axenelemente, 2. die Indices der Flächen. Diese Grössen müssen aus Messungen der Flächenwinkel berechnet werden.

Die Zusammenstellung der Indices h_1, h_2, h_3 wird nach einem Vorschlage von W. Whewell¹²⁾ (1825) zur *Bezeichnung* der Fläche h benutzt und das Symbol von h genannt. Dieselbe Methode der Flächen-

12) W. Whewell, London Phil. Trans. 1825, p. 87.

bezeichnung haben *J. G. Grassmann*¹³⁾ und *L. Frankenheim*¹⁴⁾ im Jahre 1829 und bald darauf auch *C. Fr. Gauss*¹⁵⁾ ersonnen und angewandt; eine weitere Verbreitung erlangte sie erst durch die krystallographischen und mineralogischen Schriften von *W. H. Miller*¹⁶⁾.

Aus Fig. 11 ist ersichtlich, dass die Indices einer Fläche h auch definiert werden können als Verhältnisse der Dreiecke, die von der Fläche h und der Einheitsfläche e auf den Axenebenen bestimmt werden¹⁷⁾:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \frac{OH_2H_3}{OE_2E_3} : \frac{OH_3H_1}{OE_3E_1} : \frac{OH_1H_2}{OE_1E_2}.$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) ergibt sich eine in dem Gesetz der rationalen Indices enthaltene Beziehung zwischen den Flächen und den Kanten eines Krystals. Betrachten wir das Ellipsoid, in welchem π_1, π_2, π_3 nach Richtung und Länge konjugierte Durchmesser sind. Zu der Diametralebene, die parallel der Krystallfläche mit den Indices h_1, h_2, h_3 liegt, gehöre der konjugierte Durchmesser nach dem Punkte y_1', y_2', y_3' des Ellipsoids; dann ist die Gleichung dieser Ebene:

$$\frac{y_1 y_1'}{a_1^2} + \frac{y_2 y_2'}{a_2^2} + \frac{y_3 y_3'}{a_3^2} = 0.$$

Demnach verhalten sich nach (2) die Indices der Krystallfläche wie:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \frac{y_1'}{a_1} : \frac{y_2'}{a_2} : \frac{y_3'}{a_3}.$$

13) *J. G. Grassmann*, Zur physischen Krystallogonomie u. geometr. Kombinationslehre 1 (1829). Vgl. Ann. Phys. Chem. 30 (1833), p. 1.

14) *M. L. Frankenheim*, De crystallorum cohaesione, Vratisl. 1829.

15) *C. Fr. Gauss*, Werke 2 (1863), p. 308.

16) *W. H. Miller*, Phil. Mag. (3) 6 (1835), p. 105; A treatise on crystallography 1839; A tract on crystallography 1863; An elementary introduction to mineralogy by *W. Philipps*; new edit. by *H. J. Brocke* and *W. H. Miller* 1852.

17) *H. Grassmann*, Ausdehnungslehre von 1844, § 171. [Vgl. *G. Junghann*, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 1 (1881), p. 334.] Die *H. Grassmann'sche* Fassung des Gesetzes der rationalen Indices lautet: „Wenn man vier Flächen eines Krystalles ohne Änderung ihrer Richtungen so legt, dass sie einen Raum einschliessen, und die Stücke, welche dadurch von dreien derselben abgeschnitten werden, zu Richtmassen macht, so lässt sich jede andere Fläche des Krystalles als Vielfachensumme dieser Richtmasse rational ausdrücken.“ Oder: „Wenn man drei Kanten eines Krystalles, welche nicht in derselben Ebene liegen, ohne Änderung ihrer Richtung an einen gemeinschaftlichen Anfangspunkt legt, und als ihre Endpunkte ihre Durchschnitte mit irgend einer Krystallfläche setzt, so lässt sich jede andere Kante des Krystalles als Vielfachensumme dieser Strecken rational ausdrücken.“ Wie sich diese Fassung aus dem Gesetz der Zonen ergibt mit Hilfe der Regeln über die Multiplikation von Strecken und Flächenräumen hat *Fr. Engel* gezeigt in: *H. Grassmann*, Ges. math. u. phys. Werke 1, 1 (1894), p. 411.

Andererseits verhalten sich nach (3) die Koordinaten des konjugierten Durchmessers mit den Indices η_1, η_2, η_3 wie:

$$y_1' : y_2' : y_3' = a_1 \eta_1 : a_2 \eta_2 : a_3 \eta_3.$$

Daraus folgt:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \eta_1 : \eta_2 : \eta_3,$$

d. h. in einem Ellipsoid, in welchem die Krystallachsen nach Richtung und Länge konjugierte Durchmesser sind, gehört zu jeder Diametralebene, die einer Krystallfläche parallel liegt, ein konjugierter Durchmesser, der die Richtung einer Krystallkante und dieselben Indices wie jene Fläche besitzt¹⁸⁾.

7. Topische Parameter. Setzt man das Volumen des Elementarparallelepipeds eines triklinen Raumgitters gleich dem Molekularvolumen V des Stoffes, so werden die Kantenlängen χ, ψ, ω des Parallelepipeds *topische Parameter* genannt. Sie dienen zur Vergleichung der Krystallformen verschiedener Stoffe¹⁹⁾. Bezeichnet man das Verhältnis der Axeneinheiten:

$$\frac{a_1}{a_2} = a, \quad \frac{a_3}{a_2} = c,$$

die Winkel $\pi_3 \pi_1 = \beta$, $\pi_1 \pi_2 = \gamma$ und den inneren Winkel der Ebenen $\pi_3 \pi_1, \pi_1 \pi_2$ an π_1 mit A , so ist:

$$\begin{aligned} a : 1 : c &= \chi : \psi : \omega, \\ V &= \chi \psi \omega \sin \beta \sin \gamma \sin A, \\ \chi^3 &= a^3 \psi^3 = \frac{a^2 V}{c \sin \beta \sin \gamma \sin A}, \\ \psi^3 &= \frac{V}{a c \sin \beta \sin \gamma \sin A}, \\ \omega^3 &= c^3 \psi^3 = \frac{c^2 V}{a \sin \beta \sin \gamma \sin A}. \end{aligned}$$

8. Transformation der Indices. Eine Veränderung der Axenebenen und der Einheitsfläche führt wieder auf rationale Indices, wie aus folgenden Relationen hervorgeht²⁰⁾.

Erteilt man den Flächen f^1, f^2, f^3, k mit den ursprünglichen Indices:

18) *Qu. Sella*, Nuovo Cimento 4 (1856), p. 93.

19) *F. Becke*, Anzeiger Wien. Akad. 30 (1893), p. 204; *W. Muthmann*, Zeitschr. f. Kryst. 22 (1894), p. 497; *A. E. Tutton*, Zeitschr. f. Kryst. 24 (1895), p. 1; 27 (1897), p. 113, 266; 29 (1898), p. 54.

20) *A. T. Kupffer*, Ann. Phys. Chem. 8 (1826), p. 61, 215; Handb. d. rechn. Krystallon. 1831, p. 497; *J. F. Chr. Hessel*, Krystallometrie 1831, p. 214; *H. Grassmann*, Ausdehnungslehre von 1844, § 171; *Th. Liebisch*, Geom. Kryst. 1881, p. 48.

$$f_1^1 f_2^1 f_3^1, \quad f_1^2 f_2^2 f_3^2, \quad f_1^3 f_2^3 f_3^3, \quad k_1 k_2 k_3$$

die neuen Indices

$$100, \quad 010, \quad 001, \quad 111$$

so erhält eine beliebige Fläche h jetzt folgende Indices:

$$(1) \quad t_1 : t_2 : t_3 = \frac{|hf^2 f^3|}{K_1} : \frac{|f^1 h f^3|}{K_2} : \frac{|f^1 f^2 h|}{K_3},$$

worin z. B. $|hf^2 f^3|$ gesetzt ist für:

$$\begin{vmatrix} h_1 & f_1^2 & f_1^3 \\ h_2 & f_2^2 & f_2^3 \\ h_3 & f_3^2 & f_3^3 \end{vmatrix}$$

und:

$$K_1 = |kf^2 f^3|, \quad K_2 = |f^1 k f^3|, \quad K_3 = |f^1 f^2 k|.$$

Eine Kante η ist nun zu bezeichnen durch:

$$(2) \quad \begin{cases} t_1 = K_1 K_1 (f_1^1 \eta_1 + f_2^1 \eta_2 + f_3^1 \eta_3) \\ t_2 = K_2 K_2 (f_1^2 \eta_1 + f_2^2 \eta_2 + f_3^2 \eta_3) \\ t_3 = K_3 K_3 (f_1^3 \eta_1 + f_2^3 \eta_2 + f_3^3 \eta_3). \end{cases}$$

Die Relation (1) ist ein spezieller Fall von (3).

Sollen die Flächen f^1, f^2, f^3, k die Indices:

$$q_1^1 q_2^1 q_3^1, \quad q_1^2 q_2^2 q_3^2, \quad q_1^3 q_2^3 q_3^3, \quad r_1 r_2 r_3$$

annehmen, so ergeben sich die neuen Indices m_1, m_2, m_3 der Fläche h aus:

$$(3) \quad \begin{cases} m_1 = \frac{|r q^2 q^3| \cdot |h f^2 f^3|}{|k f^2 f^3|} q_1^1 + \frac{|q_1^1 r q_3^3| \cdot |f_1^1 h f^3|}{|f^1 k f^3|} q_1^2 + \frac{|q^1 q^2 r| \cdot |f^1 f^2 h|}{|f_1^1 f_2^2 k|} q_1^3 \\ m_2 = \frac{|r q^2 q^3| \cdot |h f^2 f^3|}{|k f^2 f^3|} q_2^1 + \frac{|q^1 r q^3| \cdot |f^1 h f^3|}{|f^1 k f^3|} q_2^2 + \frac{|q^1 q^2 r| \cdot |f^1 f^2 h|}{|f_1^1 f_2^2 k|} q_2^3 \\ m_3 = \frac{|r q^2 q^3| \cdot |h f^2 f^3|}{|k f^2 f^3|} q_3^1 + \frac{|q^1 r q^3| \cdot |f^1 h f^3|}{|f^1 k f^3|} q_3^2 + \frac{|q^1 q^2 r| \cdot |f^1 f^2 h|}{|f^1 f^2 k|} q_3^3. \end{cases}$$

9. Koordinaten von Flächen und Kanten. In einem krystallographischen Ebenenbündel mit dem Zentrum C seien π_1, π_2, π_3 die zu Koordinatenachsen gewählten Kanten, ν_1, ν_2, ν_3 die Normalen der Axenebenen p_1, p_2, p_3 . Nach der Definition der Flächenwinkel (S. 396) sind die Aussenwinkel (π_i) der Ecke $\pi_1 \pi_2 \pi_3$ und (ν_i) der Ecke $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ gleich folgenden Winkeln²¹⁾ (Fig. 12):

$$\begin{aligned} (\pi_1) &= \nu_2 \nu_3, & (\pi_2) &= \nu_3 \nu_1, & (\pi_3) &= \nu_1 \nu_2, \\ (\nu_1) &= \pi_2 \pi_3, & (\nu_2) &= \pi_3 \pi_1, & (\nu_3) &= \pi_1 \pi_2, \end{aligned}$$

21) H. Grassmann, Lehrbuch d. Trigonometrie 1865, p. 100.

und es gilt:

$$\frac{1}{\cos \pi_1 \nu_1} : \frac{1}{\cos \pi_2 \nu_2} : \frac{1}{\cos \pi_3 \nu_3}$$

$$= \sin \pi_2 \pi_3 : \sin \pi_3 \pi_1 : \sin \pi_1 \pi_2 = \sin \nu_2 \nu_3 : \sin \nu_3 \nu_1 : \sin \nu_1 \nu_2.$$

Bezeichnet man die Cosinus der Einfallswinkel der Koordinatenachsen in Bezug auf die Fläche h oder die Richtungscosinus ihrer Normale

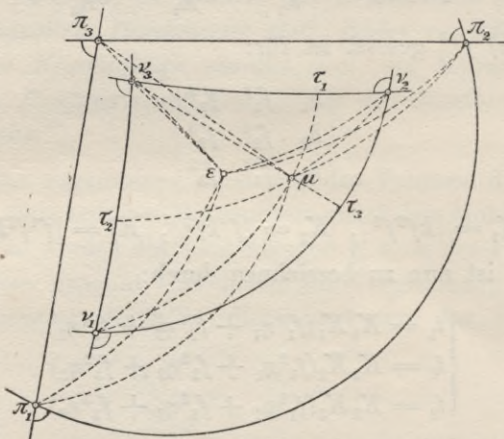


Fig. 12. Stereographische Projektion der Pole der Axenebenen, der Einheitsfläche und einer beliebigen Fläche.

μ als Koordinaten u_1, u_2, u_3 dieser Fläche, so besteht die Beziehung (S. 407):

$$u_1 : u_2 : u_3 = \cos \mu \pi_1 : \cos \mu \pi_2 : \cos \mu \pi_3 = \frac{h_1}{a_1} : \frac{h_2}{a_2} : \frac{h_3}{a_3}.$$

Die durch einen Punkt P einer Kante η parallel zu den Axenebenen gelegten Ebenen mögen die Koordinatenachsen schneiden in Π_1, Π_2, Π_3 und die Normalen der Axenebenen in N_1, N_2, N_3 . Dann ist:

$$CN_i = C\Pi_i \cdot \cos \pi_i \nu_i = CP \cdot \cos \eta \nu_i.$$

Bezeichnet man jetzt die Koordinaten $C\Pi_1, C\Pi_2, C\Pi_3$ des Punktes P mit ξ_1, ξ_2, ξ_3 , so folgt mit Rücksicht auf (3) S. 408:

$$\xi_1 : \xi_2 : \xi_3 = \sin \pi_2 \pi_3 \cdot \cos \eta \nu_1 : \sin \pi_3 \pi_1 \cdot \cos \eta \nu_2 : \sin \pi_1 \pi_2 \cdot \cos \eta \nu_3$$

$$= a_1 \eta_1 : a_2 \eta_2 : a_3 \eta_3.$$

Die Koordinaten einer Kante verhalten sich also wie die Cosinus der Einfallswinkel der Kante in Bezug auf die Axenebenen, jeder Cosinus multipliziert mit dem Sinus des in der Axenebene gelegenen Axenwinkels²²⁾.

22) Th. Liebisch, Zeitschr. f. Kryst. 1 (1877), p. 133.

Hiernach verhalten sich die Quotienten entsprechender Indices zweier Flächen h, h' wie die Quotienten aus den Cosinus der Einfallswinkel der Koordinatenaxen in Bezug auf diese Flächen:

$$\frac{h_1}{h_1'} : \frac{h_2}{h_2'} : \frac{h_3}{h_3'} = \frac{\cos \mu \pi_1}{\cos \mu' \pi_1} : \frac{\cos \mu \pi_2}{\cos \mu' \pi_2} : \frac{\cos \mu \pi_3}{\cos \mu' \pi_3}$$

und die Quotienten entsprechender Indices zweier Kanten η, η' wie die Quotienten aus den Cosinus der Einfallswinkel dieser Kanten in Bezug auf die Axenebenen:

$$\frac{\eta_1}{\eta_1'} : \frac{\eta_2}{\eta_2'} : \frac{\eta_3}{\eta_3'} = \frac{\cos \eta v_1}{\cos \eta' v_1} : \frac{\cos \eta v_2}{\cos \eta' v_2} : \frac{\cos \eta v_3}{\cos \eta' v_3}$$

Wählt man nach *J. G. Grassmann*²³⁾ die Normalen v_1, v_2, v_3 der ursprünglichen Axenebenen zu Koordinatenaxen, so verhalten sich die Koordinaten m_1, m_2, m_3 der Normale μ einer Fläche h wie:

$$m_1 : m_2 : m_3 = \sin v_2 v_3 \cdot \cos \mu \pi_1 : \sin v_3 v_1 \cdot \cos \mu \pi_2 : \sin v_1 v_2 \cdot \cos \mu \pi_3$$

oder, wenn die Abschnitte von h auf den ursprünglichen Koordinatenaxen nach S. 407 eingeführt werden:

$$m_1 : m_2 : m_3 = \frac{\sin v_2 v_3}{OH_1} : \frac{\sin v_3 v_1}{OH_2} : \frac{\sin v_1 v_2}{OH_3}$$

oder, wenn:

$$\frac{\sin v_2 v_3}{a_1} = \alpha_1, \quad \frac{\sin v_3 v_1}{a_2} = \alpha_2, \quad \frac{\sin v_1 v_2}{a_3} = \alpha_3$$

als Längeneinheiten auf den Normalen v_1, v_2, v_3 eingeführt werden:

$$m_1 : m_2 : m_3 = \alpha_1 h_1 : \alpha_2 h_2 : \alpha_3 h_3.$$

Demnach erhält in dem *J. G. Grassmann'schen* Koordinatensystem die Normale μ einer Fläche h dieselben Indices h_1, h_2, h_3 , die in dem ursprünglichen Koordinatensystem der Fläche gegeben werden.

10. Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse. Die Lage der Einheitsfläche gegen die Axenebenen p_1, p_2, p_3 kann beschrieben werden durch Angabe der Sinusverhältnisse, nach denen die von e auf den Axenebenen erzeugten Kanten $\varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$ die Axenwinkel teilen. Wird in analoger Weise die Lage einer beliebigen Fläche h bestimmt, welche mit den Axenebenen die Kanten $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ bildet (Fig. 11), so ist das Doppelverhältnis:

$$\begin{aligned} (\pi_3 \pi_2 \varepsilon_4 \omega_1) &= \frac{\sin \pi_3 \varepsilon_4}{\sin \pi_2 \varepsilon_4} : \frac{\sin \pi_3 \omega_1}{\sin \pi_2 \omega_1} = \frac{OE_2}{OE_3} : \frac{OH_2}{OH_3} = h_2 : h_3 \\ (\pi_1 \pi_3 \varepsilon_5 \omega_2) &= h_3 : h_1 \\ (\pi_2 \pi_1 \varepsilon_6 \omega_3) &= h_1 : h_2. \end{aligned}$$

23) *J. G. Grassmann*, Zur physischen Krystallonomie 1 (1829), p. X, 5, 50; *J. Fr. Chr. Hessel*, Krystallometrie 1831, p. 223; *M. L. Frankenheim*, J. f. Math. 8 (1832), p. 172; *W. H. Miller*, Proc. Cambridge Phil. Soc. 5 (1868), § 5.

Die projektivischen Koordinaten²⁴⁾ einer Krystallfläche sind also identisch mit deren Indices²⁵⁾.

Setzt man an Stelle der Geraden, die in diesen Doppelverhältnissen auftreten, die zu ihnen senkrechten Ebenen, so erhält man das Grundgesetz in der Form, in der es von C. Fr. Gauss 1831 ausgesprochen wurde²⁶⁾. Zur direkten Ableitung dient die Polfigur (Fig. 12), in der ε den Pol der Einheitsfläche e und μ den Pol der Fläche h bedeutet. Die rechtseitigen Dreiecke $\mu \pi_1 \nu_2$, $\mu \pi_1 \nu_3$, u. s. w., die den Eckpunkt μ gemein haben, liefern:

$$\begin{aligned} \cos \mu \pi_1 &= \sin \nu_2 \mu \sin \mu \nu_2 \nu_3 = \sin \nu_3 \mu \sin \mu \nu_3 \nu_2 \\ (1) \quad \cos \mu \pi_2 &= \sin \nu_3 \mu \sin \mu \nu_3 \nu_1 = \sin \nu_1 \mu \sin \mu \nu_1 \nu_3 \\ \cos \mu \pi_3 &= \sin \nu_1 \mu \sin \mu \nu_1 \nu_2 = \sin \nu_2 \mu \sin \mu \nu_2 \nu_1. \end{aligned}$$

Hieraus folgt z. B.

$$(2) \quad \frac{h_2}{h_3} \cdot \frac{a_3}{a_2} = \frac{\cos \mu \pi_2}{\cos \mu \pi_3} = \frac{\sin \mu \nu_1 \nu_3}{\sin \mu \nu_1 \nu_2}.$$

Für die Einheitsfläche gilt:

$$(3) \quad \frac{a_3}{a_2} = \frac{\cos \varepsilon \pi_2}{\cos \varepsilon \pi_3} = \frac{\sin \varepsilon \nu_1 \nu_3}{\sin \varepsilon \nu_1 \nu_2}.$$

Demnach ist:

$$(4) \quad \frac{h_2}{h_3} = \frac{\sin \varepsilon \nu_1 \nu_2}{\sin \varepsilon \nu_1 \nu_3} \cdot \frac{\sin \mu \nu_1 \nu_2}{\sin \mu \nu_1 \nu_3}.$$

Der rechtsstehende Quotient ist das Doppelverhältnis der vier Zonenkreise $\nu_1 \nu_2$, $\nu_1 \nu_3$, $\nu_1 \varepsilon$, $\nu_1 \mu$, die durch den Pol ν_1 der Axenebene p_1 gehen²⁷⁾.

Den allgemeinen Ausdruck für das Doppelverhältnis von vier Flächen h , h' , h'' , h''' einer Zone als Funktion ihrer Indices hat W. H. Miller 1839 angegeben²⁸⁾. Bedeuten 1, 2, 3, 4 vier Punkte einer Kugeloberfläche, von denen 1, 2, 3 auf einem Hauptkreise liegen, so besteht die Beziehung:

$$\cos 41 \cdot \sin 23 + \cos 42 \cdot \sin 31 + \cos 43 \cdot \sin 12 = 0.$$

Wendet man sie der Reihe nach an auf die Pole h , h' , h'' und den Schnittpunkt der Kugel der Polfigur mit je einer der Axen π_1 , π_2 , π_3 , so erhält man für die Koordinaten u_2 , u_2' , u_2'' ($\lambda = 1, 2, 3$) die Gleichungen:

24) W. Fiedler, Vierteljahrsschr. naturf. Ges. zu Zürich 15 (1870), p. 152; Darstellende Geometrie, 3. Aufl. 3 (1888), p. 69, 642.

25) Liebisch, Geom. Krystallogr. 1881, p. 16.

26) C. Fr. Gauss, Werke 2 (1863), p. 308; aus dem Nachlass d. J. 1831.

Vgl. Liebisch, Zeitschr. f. Kryst. 3 (1878), p. 28.

27) W. H. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1866—67, p. 75.

28) W. H. Miller, A treatise on crystallography, 1839, p. 14.

$$u_2 \cdot \sin h'k'' + u_2' \cdot \sin k''h + u_2'' \cdot \sin hk' = 0,$$

aus denen sich ergibt ($\alpha = 1, 2, 3$):

$$\sin h'k'' : \sin k''h : \sin hk' = (u'u'')_\alpha : (u''u)_\alpha : (uu')_\alpha.$$

Analog gilt für die Flächen h, h', h'' ($\beta = 1, 2, 3$):

$$\sin h'k''' : \sin k'''h : \sin hk' = (u'u''')_\beta : (u'''u)_\beta : (uu')_\beta.$$

Bezeichnen wir mit $\varrho, \varrho', \varrho'', \varrho'''$ Proportionalitätsfaktoren, so können wir nun die Koordinaten ersetzen durch die entsprechenden Indices und Axeneinheiten:

$$u_2 = \varrho \cdot \frac{h_2}{a_2}, \quad u_2' = \varrho' \cdot \frac{h_2'}{a_2}, \quad u_2'' = \varrho'' \cdot \frac{h_2''}{a_2}, \quad u_2''' = \varrho''' \cdot \frac{h_2'''}{a_2}.$$

Dann drückt sich das Doppelverhältnis der vier Flächen in folgender Weise durch deren Indices aus:

$$(hk'h''k''') = \frac{\sin hk''}{\sin h'k''} : \frac{\sin hk'''}{\sin h'k'''} = \frac{(hk'')_\alpha}{(h'k'')_\alpha} : \frac{(hk''')_\beta}{(h'k''')_\beta}.$$

Das Doppelverhältnis von vier Flächen einer Zone ist also eine rationale Zahl.

Hieraus ergibt sich, dass eine Zone bekannt ist, wenn man in ihr zwei aufeinanderfolgende Winkel kennt.

Das Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse enthält die Lösungen der folgenden fundamentalen Aufgaben (*W. H. Miller* 1839).

I. Wenn die Winkel zwischen vier Flächen h, h', h'', h''' einer Zone und die Indices von drei Flächen h, h', h'' gegeben sind, so berechnet man die Indices der vierten Fläche aus:

$$h_1''' : h_2''' : h_3''' = \mathfrak{G}h_1 - h_1' : \mathfrak{G}h_2 - h_2' : \mathfrak{G}h_3 - h_3' \\ \mathfrak{G} = \frac{1}{2}(hk'h''k''') \cdot \frac{(h'k'')_\alpha}{(h'k''')_\alpha}.$$

II. Wenn die Indices der vier Flächen und zwei ihrer Winkel, z. B. hk' und hk'' gegeben sind, so findet man den Winkel hk''' aus:

$$\cotg hk''' = (1 - \mathfrak{A}) \cotg hk' + \mathfrak{A} \cotg hk'' \\ \mathfrak{A} = (hk'h''k''').$$

Zur logarithmischen Berechnung bequemer ist:

$$\text{tang}(hk'' - \frac{1}{2}hk') = \text{tang} \frac{1}{2}hk' \cdot \text{tang}(45^\circ + \Theta) \\ \text{tang} \Theta = \mathfrak{A} \cdot \frac{\sin(h'h + hk'')}{\sin hk''}.$$

Zwischen den Winkeln von vier harmonischen Flächen ($\mathfrak{A} = -1$) besteht die Relation:

$$2 \cotg hk' - \cotg hk'' - \cotg hk''' = 0.$$

Ist $hh''' = 90^\circ$ und $h'h''$ bekannt, so ergibt sich hh' aus:

$$\frac{\sin(2hh' + h'h'')}{\sin h'h''} = \frac{\mathfrak{A} + 1}{\mathfrak{A} - 1}$$

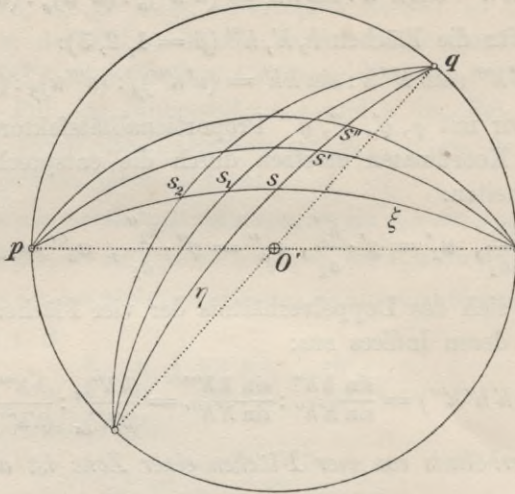


Fig. 13. Stereographische Projektion.

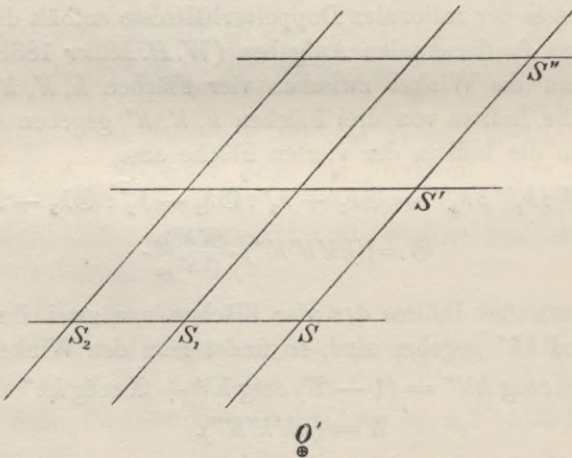


Fig. 14. Gnomonische Projektion.

Aus dem Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse folgt, dass die gnomonische Projektion einer Polfigur auf unendlich viele Arten in ein Netz von kongruenten Parallelogrammen geteilt werden kann²⁹⁾. Es seien ξ , η zwei Zonenkreise durch den Pol s (Fig. 13).

29) G. F. H. Smith, Min. Mag. 13 (1903), p. 314.

In ξ seien p der Pol, der gleichzeitig dem Grundkreis angehört, und s_1, s_2 zwei beliebig gewählte Pole. Die gnomonischen Projektionen von s, s_1, s_2 seien bezeichnet mit S, S_1, S_2 (Fig. 14). Dann wird das Doppelverhältnis $(s_2 s_1 s p)$ durch die Projektion auf das einfache Verhältniß der Strecken $S_2 S$ und $S_1 S$ zurückgeführt:

$$(s_2 s_1 s p) = (S_2 S_1 S \infty) = \frac{S_2 S}{S_1 S}.$$

Da sein Wert eine rationale Zahl sein muss, so können wir die Strecke $S_1 S$ zur Einheit wählen und auf der Zonenlinie die Pole S_2 markieren, für die das Verhältniß $S_2 S : S_1 S$ eine ganze Zahl ist. In analoger Weise verfahren wir in der Zone η :

$$(s'' s' s q) = (S'' S' S \infty) = \frac{S'' S}{S' S}.$$

Nun kann durch p und q je ein Büschel von Zonenkreisen gelegt werden, deren Projektionen zwei zu den Kugeldurchmessern nach p und q parallele Büschel von Zonenlinien sind. Da die Zonenlinien jedes Büschels äquidistant sind, so ergibt sich der oben angeführte Satz.

11. Allgemeine Beziehungen zwischen Winkeln, Axeneinheiten und Indices³⁰⁾. Sie ergeben sich aus der Relation zwischen den Winkeln, die von fünf Geraden oder Ebenen eingeschlossen werden:

$$(1) \quad \begin{vmatrix} \cos 45 & \cos 41 & \cos 42 & \cos 43 \\ \cos 15 & 1 & \cos 12 & \cos 13 \\ \cos 25 & \cos 21 & 1 & \cos 23 \\ \cos 35 & \cos 31 & \cos 32 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

oder wenn:

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos 12 & \cos 13 \\ \cos 21 & 1 & \cos 23 \\ \cos 31 & \cos 32 & 1 \end{vmatrix} = \Delta$$

gesetzt wird und die Unterdeterminanten von Δ mit Δ_{ik} bezeichnet werden,

$$(2) \quad \Delta \cos 45 = \sum_{ik=1}^3 \Delta_{ik} \cos 4i \cos 5k.$$

Fällt 4 mit 5 zusammen, so erhält man eine Beziehung zwischen den

³⁰⁾ *H. de Senarmont* in: *Traité de cristallographie par W. H. Miller*, 1842, Note p. 198; *Th. Liebisch*, *Zeitschr. f. Kryst.* 1 (1877), p. 132; 4 (1880), p. 263; *Geometr. Krystallogr.* 1881, p. 63—98.

sechs Flächenwinkeln eines vollständigen Vierflachs oder den sechs Kantenwinkeln eines vollständigen Vierkants:

$$(3) \quad \Delta = \sum_{ik=1}^3 \Delta_{ik} \cos 4i \cos 4k.$$

Es seien 1, 2, 3 die Axen π_1, π_2, π_3 und 4, 5 die Normalen μ, μ' der Flächen h, h' . Dann sind die Koordinaten dieser Flächen nach (S. 412):

$$\cos \mu \pi_i = \rho \cdot \frac{h_i}{a_i}, \quad \cos \mu' \pi_i = \rho' \cdot \frac{h'_i}{a_i},$$

worin ρ und ρ' Proportionalitätsfaktoren bedeuten. Führen wir noch die Bezeichnungen:

$$\sum_{ik=1}^3 \frac{\Delta_{ik}}{a_i a_k} h_i h_k = \varphi(h), \quad \sum_{ik=1}^3 \frac{\Delta_{ik}}{a_i a_k} h_i h'_k = \varphi(h, h')$$

ein, so ergibt sich aus (2) und (3):

$$(4) \quad \begin{aligned} \Delta \cos hh' &= \rho \rho' \cdot \varphi(h, h') \\ \Delta &= \rho \rho \cdot \varphi(h) = \rho' \rho' \cdot \varphi(h'). \end{aligned}$$

Demnach erhalten wir folgenden Wert für den *Cosinus eines Flächenwinkels* hh' ausgedrückt durch die Axenelemente und die Indices der Flächen h und h' :

$$(5) \quad \cos hh' = \frac{\varphi(h, h')}{\sqrt{\varphi(h) \cdot \varphi(h')}}.$$

Es seien 1, 2, 3 die Normalen p_1, p_2, p_3 der Axenebenen und 4, 5 die Kanten η, η' . Multipliziert man in (1) die zweite, dritte, vierte Zeile und die zweite, dritte, vierte Reihe mit

$$\sin \pi_2 \pi_3, \quad \sin \pi_3 \pi_1, \quad \sin \pi_1 \pi_2,$$

so ergibt sich:

$$(6) \quad \begin{vmatrix} \cos \eta \eta' & \sin \pi_2 \pi_3 \cos \eta v_1 & \sin \pi_3 \pi_1 \cos \eta v_2 & \sin \pi_1 \pi_2 \cos \eta v_3 \\ \sin \pi_2 \pi_3 \cos v_1 \eta' & \Delta_{11} & \Delta_{12} & \Delta_{13} \\ \sin \pi_3 \pi_1 \cos v_2 \eta' & \Delta_{21} & \Delta_{22} & \Delta_{23} \\ \sin \pi_1 \pi_2 \cos v_3 \eta' & \Delta_{31} & \Delta_{32} & \Delta_{33} \end{vmatrix} = 0$$

oder, wenn $\cos \pi_i \pi_k$ mit c_{ik} bezeichnet wird:

$$(7) \quad \Delta \cos \eta \eta' = \sum_{ik=1}^3 c_{ik} \sin(v_i) \sin(v_k) \cos \eta v_i \cos \eta' v_k.$$

Die Koordinaten der Kanten η, η' sind nach S. 412:

$$\begin{aligned} \sin(v_i) \cos \eta v_i &= \sigma \cdot a_i \eta_i \\ \sin(v_k) \cos \eta' v_k &= \sigma' \cdot a_k \eta'_k, \end{aligned}$$

worin σ und σ' Proportionalitätsfaktoren bedeuten. Führen wir noch die Bezeichnungen:

$$\sum_{ik=1}^3 c_{ik} a_i a_k \eta_i \eta_k = f(\eta), \quad \sum_{ik=1}^3 c_{ik} a_i a_k \eta_i \eta'_k = f(\eta, \eta')$$

ein, so ergibt sich aus (7):

$$(8) \quad \begin{aligned} \Delta \cos \eta \eta' &= \sigma \sigma' \cdot f(\eta, \eta') \\ \Delta &= \sigma \sigma \cdot f(\eta) = \sigma' \sigma' \cdot f(\eta'). \end{aligned}$$

Demnach erhalten wir für den *Cosinus eines Kantenwinkels* $\eta \eta'$, ausgedrückt durch die Axenelemente und die Indices der Kanten η und η' :

$$(9) \quad \cos \eta \eta' = \frac{f(\eta, \eta')}{\sqrt{f(\eta) \cdot f(\eta')}}.$$

Die Identitäten, zu denen eine quadratische Form und die zu ihr adjungierte Form Anlass geben, lauten in dem vorliegenden Falle:

$$(10) \quad \begin{aligned} f(\eta) f(\eta') - f(\eta, \eta) f(\eta, \eta') &= a_1^2 a_2^2 a_3^2 \cdot \varphi((\eta \eta')) \\ \varphi(h) \varphi(h') - \varphi(h, h) \varphi(h, h') &= \frac{\Delta}{a_1^2 a_2^2 a_3^2} \cdot f((hh')). \end{aligned}$$

Mit ihrer Hülfe bildet man die Ausdrücke für den *Sinus* und die *Tangente* eines Flächenwinkels:

$$(11) \quad \begin{aligned} \sin hh' &= \frac{\sqrt{\Delta}}{a_1 a_2 a_3} \cdot \sqrt{\frac{f((hh'))}{\varphi(h) \cdot \varphi(h')}} \\ \tan hh' &= \frac{\sqrt{\Delta}}{a_1 a_2 a_3} \cdot \frac{\sqrt{f((hh'))}}{\varphi(h, h')} \end{aligned}$$

und eines Kantenwinkels:

$$(12) \quad \begin{aligned} \sin \eta \eta' &= a_1 a_2 a_3 \cdot \sqrt{\frac{\varphi((\eta \eta'))}{f(\eta) \cdot f(\eta')}} \\ \tan \eta \eta' &= a_1 a_2 a_3 \cdot \frac{\sqrt{\varphi((\eta \eta'))}}{f(\eta, \eta')}. \end{aligned}$$

Mit den Werten von ϱ aus (4) und σ aus (8) erhalten wir für die *Koordinaten einer Fläche* h :

$$(13) \quad \cos \mu \pi_i = \frac{\sqrt{\Delta}}{a_i} \cdot \frac{h_i}{\sqrt{\varphi(h)}},$$

und für die *Koordinaten einer Kante* η :

$$(14) \quad \sin(\nu_i) \cos \eta \nu_i = \frac{\sqrt{\Delta} \cdot a_i \eta_i}{\sqrt{f(\eta)}}.$$

12. Eigenschaften der Büschel von Flächen oder Kanten. Sind h, h', h'' die Flächen einer Zone, so kann man nach (4) S. 408 die Verhältnisse der Indices von h'' darstellen durch die Indices der Flächen h, h' und eine *rationale Zahl* τ , die mit h'' variiert:

$$(15) \quad h_1'' : h_2'' : h_3'' = h_1 + \tau h_1' : h_2 + \tau h_2' : h_3 + \tau h_3'$$

$$\tau = - \frac{(hh'')_\alpha}{(h'h'')_\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

Gehen wir zu den Koordinaten der Fläche über, so ergibt sich mit Rücksicht auf S. 415:

$$u_1'' : u_2'' : u_3'' = u_1 + t u_1' : u_2 + t u_2' : u_3 + t u_3'$$

$$t = \frac{\varrho}{\varrho'} \cdot \tau = - \frac{(u u'')_\alpha}{(u' u'')_\alpha} = - \frac{\sin h h''}{\sin h' h''}.$$

t ist das *negative Teilungsverhältnis*, das die Lage der Fläche h'' in der Zone der Flächen h, h' bestimmt durch Angabe des Sinusverhältnisses, nach welchem h'' den Winkel hh' teilt. Wir können jetzt t und τ auch ausdrücken durch die Indices der Flächen h, h', h'' und die Axenelemente, denn nach (4) ist³¹⁾:

$$(16) \quad t = - \frac{(hh')_\alpha}{(h'h')_\alpha} \cdot \sqrt{\frac{\varphi(h')}{\varphi(h)}}$$

$$\tau = - \frac{\sin h h''}{\sin h' h''} \cdot \sqrt{\frac{\varphi(h'')}{\varphi(h')}}.$$

In analoger Weise lassen sich die Indices einer Kante η'' , die mit η und η' in einem Büschel liegt, darstellen durch die Indices von η, η' und eine rationale Zahl d :

$$(17) \quad \eta_1'' : \eta_2'' : \eta_3'' = \eta_1 + d \eta_1' : \eta_2 + d \eta_2' : \eta_3 + d \eta_3'$$

$$d = - \frac{(\eta \eta'')_\alpha}{(\eta' \eta'')_\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

Hieraus folgt für die Koordinaten dieser Kante nach S. 412, 415:

$$\xi_1'' : \xi_2'' : \xi_3'' = \xi_1 + \delta \xi_1' : \xi_2 + \delta \xi_2' : \xi_3 + \delta \xi_3'$$

$$\delta = \frac{\sigma}{\sigma'} \cdot d = - \frac{(\xi \xi'')_\alpha}{(\xi' \xi'')_\alpha} = - \frac{\sin \eta \eta''}{\sin \eta' \eta''},$$

worin nach (8):

$$(18) \quad \delta = - \frac{(\eta \eta'')_\alpha}{(\eta' \eta'')_\alpha} \cdot \sqrt{\frac{f(\eta'')}{f(\eta)}}, \quad d = - \frac{\sin \eta \eta''}{\sin \eta' \eta''} \cdot \sqrt{\frac{f(\eta'')}{f(\eta')}}.$$

Sind gegeben die Axenelemente des Krystals, die Indices der Flächen h, h' und deren Winkel, so findet man in der Zone dieser Flächen diejenige Fläche h'' , für welche τ den Wert ± 1 hat, aus:

$$(19) \quad h_1'' : h_2'' : h_3'' = h_1 \pm h_1' : h_2 \pm h_2' : h_3 \pm h_3'$$

und den Winkel zwischen h'' und h oder h' aus:

$$(20) \quad \frac{\sin h h''}{\sin h' h''} = \frac{\sin h h' + h' h''}{\sin h' h''} = \frac{\sin h h''}{\sin h h + h h''} = \mp \sqrt{\frac{\varphi(h'')}{\varphi(h)}}.$$

31) Th. Liebisch, Zeitschr. f. Kryst. 1 (1877), p. 149; Geom. Kryst. 1881, p. 32, 75, 77, 85.

Zur logarithmischen Berechnung führt man den Hülfswinkel Θ ein durch:

$$\tan \Theta = \mp \sqrt{\frac{\varphi(h')}{\varphi(h)}}.$$

Dann ergibt sich der Winkel $h'h''$ aus:

$$\tan(h'h'' - \frac{1}{2}h'h) = \tan \frac{1}{2}h'h \cdot \tan(\Theta + 45^\circ).$$

Ein analoger Satz gilt für Kantenbüschel.

Auf die Beziehungen (19) und (20) gründet sich die *krystallographische Entwicklung* von Flächen oder Kanten eines Büschels aus zwei gegebenen Flächen oder Kanten durch fortgesetzte Addition gleichstelliger Indices³²⁾. Sie lässt sich veranschaulichen mit Hülfe der Raumgitterstruktur (Nr. 3). Denn in einem Raumgitter³³⁾ ist der Abstand \mathfrak{B} benachbarter Punkte auf einer Punktreihe η gegeben durch:

$$(21) \quad \mathfrak{B} = \sqrt{f(\eta)}$$

und der Flächeninhalt \mathfrak{S} des Elementarparallelogramms einer Netzebene η durch:

$$(22) \quad \mathfrak{S} = a_1 a_2 a_3 \sqrt{\varphi(h)}.$$

13. Flächendichte von Netzebenen. Der Flächeninhalt \mathfrak{S} und der Abstand der Ebene h von der nächsten benachbarten Netzebene sind umgekehrt proportional; denn das Produkt beider ist das konstante Volumen \mathfrak{B} des Elementarparallelepipeds des Raumgitters:

$$(23) \quad \mathfrak{B} = a_1 a_2 a_3 \sqrt{\Delta}.$$

Der Abstand benachbarter Netzebenen ist um so grösser, je dichter sie mit Gitterpunkten besetzt sind; die Flächendichte r ist gleich dem reziproken Werte des Flächeninhaltes \mathfrak{S} :

$$(24) \quad r \cdot \mathfrak{S} = 1.$$

Nach einer Hypothese von *A. Bravais* und *E. Mallard* treten die

32) *J. F. Chr. Hessel*, *Krystallographie* 1831, p. 210; *H. Grassmann*, *Ableitung der Krystalgestalten aus dem allg. Gesetz der Krystalbildung*, Progr. Otto-schule in Stettin 1839; *Ges. math. u. phys. Werke* 2³ (1902), p. 115; *Fr. A. Quenstedt*, *Beitr. z. rechn. Kryst.* 1848; *Grundr. d. best. u. rechn. Kryst.* 1873; *E. Weiss*, *Über die kryst. Entwicklung des Quarzsystems u. über kryst. Entw. im allgemeinen*, *Abh. naturf. Ges. Halle* 5 (1860); *G. Junghann*, *Ann. Phys. Chem.* 152 (1874), p. 68; *V. Goldschmidt*, *Zeitschr. f. Kryst.* 28 (1897), p. 1, 414; 29 (1898), p. 38; *E. v. Fedorow*, *Zeitschr. f. Kryst.* 35 (1902), p. 25; *H. Baumhauer*, *Zeitschr. f. Kryst.* 38 (1904), p. 628; *E. Sommerfeldt*, *Zentralblatt f. Min.* 1903, p. 537; 1905, p. 427.

33) *A. Bravais*, *J. éc. polyt.* 19 (1850), cah. 33; 20 (1851) cah. 34; wieder abgedruckt in: *Études cristallogr.* 1866; *E. Mallard*, *Traité de crist.* 1 (1879), p. 12, 298.

Netzebenen in dem Masse seltener als Krystallflächen auf, als sie weniger dicht besetzt sind. Diese Annahme dient dazu, das Raumgitter zu bestimmen, nach dem wahrscheinlich die Molekelschwerpunkte angeordnet sind³⁴). (Näheres hierüber in Teil C, Art. Mügge.)

14. Einfallswinkel einer Kante in Bezug auf eine Fläche.

Aus (2) ist der Zusammenhang der Indices $h_1 h_2 h_3$ einer Fläche h mit den Indices $\mu_1 \mu_2 \mu_3$ ihrer Normale μ zu entnehmen. Wir verstehen jetzt unter den Geraden 1 bis 5 die Axen $\pi_1 \pi_2 \pi_3$, die Normale μ und die Normale ν_i einer Axenebene; dann folgt mit Rücksicht auf:

$$\cos \nu_k \pi_k \sin (\nu_k) = \sqrt{\Delta}$$

aus (2) die Relation:

(25) $\sqrt{\Delta} \sin (\nu_k) \cos \mu \nu_k = \Delta_{k1} \cos \mu \pi_1 + \Delta_{k2} \cos \mu \pi_2 + \Delta_{k3} \cos \mu \pi_3$
oder wenn nach (13) und (14) die Indices der Fläche h und ihrer Normale μ eingeführt werden:

$$(26) \quad \text{P} \cdot a_k \mu_k = \Delta_{k1} \frac{h_1}{a_1} + \Delta_{k2} \frac{h_2}{a_2} + \Delta_{k3} \frac{h_3}{a_3}$$

$$\text{P} = \sqrt{\frac{\Delta \cdot \varphi(h)}{f(\mu)}}.$$

Wir können nun den *Cosinus des Einfallswinkels* $\eta \mu$ einer Kante η in Bezug auf die Fläche h durch die Axenelemente und die Indices von h und η ausdrücken. Denn die Formel (7):

$$\Delta \cos \eta \mu = \sum_{i=1}^3 c_{ik} \sin (\nu_i) \cos (\eta \nu_i) \sin (\nu_k) \cos (\mu \nu_k)$$

geht nach (14) und (25) über in:

$$\sqrt{\Delta \cdot f(\eta) \varphi(h)} \cdot \cos \eta \mu = \sum_{\lambda, i=1}^3 a_i \eta_i \frac{h_i}{a_i} \sum_{k=1}^3 c_{ik} \Delta_{k\lambda}.$$

Die letzte Summe ist gleich 0 für $i \geq \lambda$ und gleich Δ für $i = \lambda$; demnach bleibt:

$$(27) \quad \cos \eta \mu = \sqrt{\frac{\Delta}{f(\eta) \varphi(h)}} (\eta_1 h_1 + \eta_2 h_2 + \eta_3 h_3).$$

Diese Beziehung gestattet, bei einer *Transformation* der Indices die *neuen Axeneinheiten* b_1, b_2, b_3 zu berechnen. Bezeichnet man die Schnittgeraden der auf S. 410 eingeführten Axenebenen f^1, f^2, f^3 mit ψ_1, ψ_2, ψ_3 und die Normale der Einheitsfläche k mit π , so verhalten sich die Axeneinheiten:

$$b_1 : b_2 : b_3 = \frac{1}{\cos \pi \psi_1} : \frac{1}{\cos \pi \psi_2} : \frac{1}{\cos \pi \psi_3}.$$

34) L. Sohncke, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1887), p. 209, 214.

Nun ist nach (27):

$$\cos \alpha \psi_1 = \sqrt{\frac{\Delta}{f(\psi_1) \cdot \varphi(\alpha)}} \cdot |\alpha f^2 f^3|$$

u. s. w., demnach³⁵⁾:

$$(28) \quad b_1 : b_2 : b_3 = \frac{\sqrt{f(\psi_1)}}{|\alpha f^2 f^3|} : \frac{\sqrt{f(\psi_2)}}{|f^1 \alpha f^2|} : \frac{\sqrt{f(\psi_3)}}{|f^1 f^2 \alpha|}.$$

15. Aufeinander senkrechte Flächen und Kanten. Besitzt ein Krystall zwei aufeinander senkrechte Flächenrichtungen h, h' , so besteht nach (5) die Gleichung:

$$(29) \quad \sum_{i,k=1}^3 \frac{\Delta_{ik}}{a_i a_k} h_i h'_k = 0,$$

d. h. die sechs Grössen:

$$z_{ik} = \frac{\Delta_{ik}}{a_i a_k}$$

sind verbunden durch eine lineare homogene Gleichung mit ganzzahligen Koeffizienten r_{ik} :

$$(30) \quad \sum_{i,k=1}^3 z_{ik} r_{ik} = 0$$

$$2r_{ik} = h_i h'_k + h_k h'_i.$$

Umgekehrt ist das Bestehen einer solchen Relation zwar eine notwendige, nicht aber eine hinreichende Bedingung für das Vorhandensein von zwei aufeinander senkrechten Flächenrichtungen, denn die Zahlen r_{ik} sind der *Bedingung* unterworfen, dass die aus ihnen gebildete Determinante verschwindet und die den Koeffizienten r_{11}, r_{22}, r_{33} adjungierten Unterdeterminanten vollständige Quadrate sind. Ein analoger Satz gilt für zwei aufeinander senkrechte Kanten³⁶⁾.

16. Krystallberechnung. Um die zur Beschreibung eines Krystallpolyeders notwendigen und ausreichenden Grössen zu gewinnen, muss ein der Symmetrie des Krystalls entsprechendes Axensystem gewählt werden. Dann reduziert sich die Beschreibung auf die Angabe der Symmetrieeigenschaften, der Axenelemente und der Indices je einer Fläche der vorhandenen einfachen Krystallformen. Im Folgenden sind zur Erläuterung der Berechnung nur trikliner Krystalle berück-

35) *A. T. Kupffer*, Handb. d. rechn. Krystallonomie 1831, p. 494.; *H. de Senarmont* in: *Traité de crist.* par *W. H. Miller*, 1842, Note p. 198.

36) *H. St. Smith*, *Proc. Math. Soc. London* 8 (1877), p. 83. Hier sind auch die Fälle, in denen die Grössen z_{ik} durch zwei, drei, vier oder fünf homogene Gleichungen des ersten Grades mit ganzzahligen Koeffizienten verknüpft sind, ausführlich behandelt.

sichtigt, in denen zu Axen irgend drei in einer Ecke zusammenstossende Kantenrichtungen gewählt werden können³⁷⁾.

Da es sich bei der geometrischen Untersuchung der Krystallpolyeder um Beziehungen zwischen Axenelementen, Indices und Winkeln handelt, so ordnen sich die Aufgaben der Krystallberechnung in drei Gruppen.

17. Berechnung der Axenelemente. Zur Berechnung der fünf *Axenelemente* eines triklinen Krystalls: der drei Winkel zwischen den Axen und der beiden Verhältnisse der Axeneinheiten, sind mindestens fünf von einander unabhängige Winkel zu messen. Hierzu können benutzt werden:

A. vier Flächen, von denen nicht drei einer Zone angehören, oder

B. fünf Flächen, von denen die eine zugleich eine der Diagonalfächen des vollständigen Vierflachs ist, das von den anderen bestimmt wird.

Die *einfachsten* Fälle (A) und (B) liegen vor, wenn drei dieser Flächen, die eine Ecke bilden, zu Axenebenen p_1, p_2, p_3 gewählt werden³⁸⁾. Dann ergeben sich die Winkel zwischen den Axen π_1, π_2, π_3 aus dem sphärischen Dreieck der Pole ν_1, ν_2, ν_3 der Axenebenen (Fig. 12).

(A) Werden nun die Verhältnisse der Axeneinheiten $a_1 : a_2 : a_3$ dadurch definiert, dass einer Fläche h , welche die Axen in endlichen Entfernungen schneidet, die Indices h_1, h_2, h_3 erteilt werden, so dienen zur Berechnung jener Verhältnisse nach (2) S. 414:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{h_1}{h_2} \cdot \frac{\sin \mu \nu_3 \nu_1}{\sin \mu \nu_3 \nu_2}, \quad \frac{a_2}{a_3} = \frac{h_2}{h_3} \cdot \frac{\sin \mu \nu_1 \nu_2}{\sin \mu \nu_1 \nu_3}, \quad \frac{a_3}{a_1} = \frac{h_3}{h_1} \cdot \frac{\sin \mu \nu_2 \nu_3}{\sin \mu \nu_2 \nu_1}.$$

Sind z. B. die Winkel $\mu \nu_2$ und $\mu \nu_3$ gemessen, so findet man aus dem Dreieck $\mu \nu_2 \nu_3$, dessen Seiten gegeben sind, die Winkel $\mu \nu_2 \nu_3$ und $\mu \nu_3 \nu_2$. Daher sind auch die Winkel $\mu \nu_2 \nu_1$ und $\mu \nu_3 \nu_1$ bekannt.

(B) Werden die Axeneinheiten definiert mit Hilfe von zwei Flächen, von denen jede in die Zone einer Axe fällt, so benutzt man zu ihrer Berechnung die Relationen (1) auf S. 414. Es ist z. B. für eine Fläche t_1 aus der Zone der Axe π_1 mit den Indices $0h_2h_3$ und dem Pol τ_1 (Fig. 12):

$$\frac{h_2 a_3}{h_3 a_2} = \frac{\cos \tau_1 \pi_2}{\cos \tau_2 \pi_3} = \frac{\sin \nu_3 \tau_1 \cdot \sin \tau_1 \nu_3 \nu_1}{\sin \nu_2 \tau_1 \cdot \sin \tau_1 \nu_2 \nu_1} = \frac{\sin \nu_3 \tau_1 \cdot \sin(\nu_3)}{\sin \nu_2 \tau_1 \cdot \sin(\nu_2)}$$

oder:

$$\frac{a_2}{a_3} = \frac{h_2}{h_3} \cdot \frac{\sin \pi_3 \pi_1}{\sin \pi_1 \pi_2} \cdot \frac{\sin \nu_2 \tau_1}{\sin [\nu_2 \nu_3 - \nu_3 \tau_1]}.$$

37) Über die Vereinfachungen, die in der Berechnung höher symmetrischer Krystalle eintreten, geben die Lehrbücher der Krystallographie Auskunft.

38) W. H. Miller, Treatise 1839, chapt. VII.

Diese Beziehung und die analogen Gleichungen ergeben sich auch aus dem allgemeinen Ausdruck (11) S. 419 für die Tangente eines Flächenwinkels; zugleich ist ersichtlich, dass durch Auflösung von (11) *einwertige* Verhältnisse der Axeneinheiten nur in dem hier vorliegenden besonderen Falle zu erhalten sind.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem geht die letzte Formel über in:

$$\frac{a_2}{a_3} = \frac{h_2}{h_3} \cdot \tan \tau_1 \nu_2.$$

A. Die Axenelemente eines triklinen Krystalls können allgemein dadurch definiert werden, dass vier Flächen, von denen nicht drei einer Zone angehören, beliebige ganze Zahlen als Indices erhalten; dabei ist zu beachten, dass die Determinante der Indices von drei Flächen in ihrem Vorzeichen mit dem Drehungssinn der von den Flächennormalen gebildeten Ecke übereinstimmen muss³⁹). Hierdurch sind, da es nur auf die Verhältnisse der Indices ankommt, acht Grössen willkürlich gewählt. In der That erfordern die Richtungen der drei Axen und die Verhältnisse der Axeneinheiten zu ihrer Bestimmung je zwei Grössen.

Sind von den sechs Winkeln zwischen vier derartigen Flächen fünf gegeben, so liefert die Relation (3) S. 418 zur Bestimmung des sechsten Winkels eine quadratische Gleichung; die Entscheidung über die beiden möglichen Fälle ist erst mit Hilfe des sechsten Winkels herbeizuführen.

Zur Berechnung der Axenelemente aus den sechs Winkeln dient nun der Ausdruck (5) S. 418 für den Cosinus eines Flächenwinkels, der mit Benutzung der Bezeichnung z_{ik} (S. 423) lautet:

$$\cos hh' = \frac{\sum_{i,k=1}^3 z_{ik} h_i h'_k}{\sqrt{\sum_{i,k=1}^3 z_{ik} h_i h_k \cdot \sum_{i,k=1}^3 z_{ik} h'_i h'_k}}.$$

Man findet also zunächst die sechs Grössen z_{ik} , auf deren Verhältnisse es allein ankommt, und darauf aus ihnen die Axenelemente⁴⁰).

Diese Berechnung ist von *B. Hecht* allgemein in der Weise durch-

39) *B. Hecht*, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 5 (1887), p. 587, 589, 590.

40) Eine ausführliche Darstellung spezieller Fälle gab *H. Dufet*, Bull. soc. franç. de min. 26 (1903), p. 190.

geführt worden, dass die Winkel und die Indices der Ausgangsflächen in den Endformeln symmetrisch auftreten⁴¹⁾.

M. Websky hat gezeigt, wie der Fall A mit Hülfe der Gesetze der Zonen und der rationalen Doppelverhältnisse trigonometrisch auf (B) zurückgeführt werden kann⁴²⁾.

B. Das soeben erwähnte Verfahren von M. Websky gestattet auch in diesem Falle, auf trigonometrischem Wege die Bedingungen von (B) zu erfüllen.

18. Berechnung der Indices. Zur Berechnung der *Indices* einer Krystallfläche ist die Kenntnis der Axenelemente nicht erforderlich in den folgenden Fällen:

Liegt eine Fläche h in zwei bekannten Zonen η, η' , so ergeben sich ihre Indices nach (5) S. 408 aus:

$$h_1 : h_2 : h_3 = (\eta\eta')_1 : (\eta\eta')_2 : (\eta\eta')_3.$$

Fällt eine Fläche h'' in die Zone von drei bekannten Flächen, an die sie durch einen gemessenen Winkel angeschlossen ist, so ist das Doppelverhältnis der vier Flächen bekannt. Daher gelten die Beziehungen unter I, S. 415:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \mathfrak{G}h_1' - h_1'' : \mathfrak{G}h_2' - h_2'' : \mathfrak{G}h_3' - h_3'',$$

$$\mathfrak{G} = (h'h''k''h) \cdot \frac{(h''k'')_\alpha}{(h'k'')_\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

Auf die Benutzung dieser Beziehungen lässt sich auch die Lösung der Aufgabe zurückführen, die Indices einer Fläche h zu bestimmen, die mit den bekannten Flächen h', h'', h''' in einer Zone liegt und mit einer dieser Zone nicht angehörenden Fläche k einen gegebenen Winkel einschliesst⁴³⁾. Denn man findet z. B. den Winkel hh' mit Hülfe der Relation:

$$\cos kh \sin h'h'' + \cos kh' \sin h''h + \cos kh'' \sin hh' = 0,$$

oder:

$$\mathfrak{L} \sin hh' + \mathfrak{M} \cos hh' = \mathfrak{N},$$

worin:

$$\mathfrak{L} = \cos kh'' - \cos kh' \cos h''h',$$

$$\mathfrak{M} = \cos kh' \sin h''h',$$

$$\mathfrak{N} = \cos kh \sin h''h'$$

41) B. Hecht, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 7 (1891), p. 488; Anleitung zur Krystallberechnung 1893, p. 15—17.

42) M. Websky, Monatsber. Berlin. Akad. 1879, p. 339; Th. Liebisch, Geom. Kryst. 1881, p. 161.

43) Th. Liebisch, Geometr. Kryst. 1881, p. 176.

gesetzt ist, indem man die Zahl m und den Hülfswinkel ψ einführt durch:

$$\mathfrak{L} = m \cos \psi, \quad \mathfrak{M} = m \sin \psi,$$

so dass:

$$\sin(hh' + \psi) = \frac{\mathfrak{L} \sin \psi}{\mathfrak{M}} = \frac{\mathfrak{L} \cos \psi}{\mathfrak{L}}.$$

Hieraus ergeben sich zwei Werte für den gesuchten Winkel hh' ; der Anblick des Krystalls entscheidet, welcher von ihnen in Betracht kommt. —

Die Kenntnis der Axenelemente wird bei der Berechnung von Indices vorausgesetzt in folgenden Fällen.

Gehört eine Fläche h'' einer Zone an, in der nur zwei Flächen h, h' bekannt sind, und ist ihre Neigung gegen h oder h' gemessen, so kann man zunächst das Teilungsverhältnis jener Fläche (S. 420) und darauf ihre Indices ermitteln:

$$\tau = - \frac{\sin hh''}{\sin h'h''} \cdot \sqrt{\frac{\varphi(h)}{\varphi(h')}},$$

$$h_1'' : h_2'' : h_3'' = h_1 + \tau h_1' : h_2 + \tau h_2' : h_3 + \tau h_3'.$$

Um die Indices einer Fläche h zu berechnen, wenn zwei der Winkel bekannt sind, die sie mit den Axenebenen einschliesst (Fig. 12), beachte man die Beziehung S. 424:

$$\frac{h_2 a_3}{h_3 a_2} = \frac{\sin \mu v_1 v_3}{\sin \mu v_1 v_2} = \frac{\sin[(v_1) + \mu v_1 v_2]}{\sin \mu v_1 v_2}$$

und die analogen Gleichungen. Wird auf beiden Seiten die Einheit addiert und subtrahiert, so erhält man durch Division:

$$\tan\left[\mu v_1 v_2 + \frac{(v_1)}{2}\right] = \tan\left(\frac{(v_1)}{2}\right) \tan(135^\circ - \vartheta_1),$$

$$\tan \vartheta_1 = \frac{h_2 a_3}{h_3 a_2}.$$

Sind z. B. μv_2 und μv_3 gegeben, so findet man im Dreieck $\mu v_2 v_3$ die Winkel $\mu v_2 v_3, \mu v_3 v_1$ und darauf die Werte von ϑ_2, ϑ_3 , so dass für die gesuchten Indices gilt:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{a_1}{a_2} \tan \vartheta_3, \quad \frac{h_1}{h_3} = \frac{a_1}{a_3} \cotg \vartheta_2.$$

Bei dieser Berechnung ist auf den Sinn der mit ihren Scheiteln in v_2 und v_3 liegenden Winkel zu achten⁴⁴).

19. Berechnung der Flächenwinkel und Kantenwinkel. Die Berechnung der *Flächenwinkel* und *Kantenwinkel* eines Krystalls, von dem die Axenelemente und die Indices der Flächen gegeben sind,

44) Th. Liebisch, Geom. Kryst. 1881, p. 181.

kann immer ausgeführt werden mit Hilfe der allgemeinen Ausdrücke für die trigonometrischen Funktionen jener Winkel (5), (9), (11), (12) auf S. 418—419.

Wie eine nach Zonen vorschreitende Winkelberechnung durchgeführt werden kann, hat *M. Websky* dargelegt⁴⁵⁾.

20. Berechnung der wahrscheinlichsten Werte der Axenelemente. Zwischen den auf solche Weise berechneten Werten der Flächenwinkel und den durch Messung erhaltenen Werten bestehen Differenzen, die aus Störungen des Krystallisationsvorganges und aus Beobachtungsfehlern entspringen. Die berechneten Werte sind Funktionen der Näherungswerte der Axenelemente, die aus den fünf Fundamentalwinkeln nach Nr. 17 abgeleitet wurden. Es sollen nun mit Hilfe aller Winkelmessungen *die wahrscheinlichsten Werte der Axenelemente* berechnet werden, d. h. die Werte, für welche die Summe der mit den zugehörigen Gewichten p multiplizierten Quadrate der Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Flächenwinkeln ein Minimum ist. Diese Rechnung ist zuerst von *F. E. Neumann*⁴⁶⁾ durchgeführt worden. Ihre praktische Ausführung wurde vereinfacht von *B. Hecht*⁴⁷⁾, indem er an Stelle der Axenelemente die sechs Grössen (S. 423):

$$z_{ik} = \frac{\Delta_{ik}}{a_i a_k} = z_{ki} = \frac{\Delta_{ki}}{a_i a_k}$$

einführte, deren Verhältnisse allein in Betracht kommen.

Es seien z_{ik}^0 die aus fünf Fundamentalwinkeln abgeleiteten Näherungswerte von z_{ik} , ω^0 der mit ihrer Hilfe berechnete Wert des Winkels der Flächen h, h' , dessen gemessener Wert mit ω' bezeichnet sei; p bedeute das Gewicht der Beobachtung. Ferner seien dz_{ik} die zu berechnenden Korrekturen von z_{ik}^0 und ω der mit den korrigierten Werten $z_{ik}^0 + dz_{ik}$ berechnete Winkel. Bezeichnet man nun:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial z_{ik}} \right)^0 = Q_{ik},$$

so ist:

$$\omega = \omega^0 + Q_{11} dz_{11} + Q_{22} dz_{22} + Q_{33} dz_{33} + Q_{23} dz_{23} + Q_{31} dz_{31} + Q_{12} dz_{12}.$$

Die Grössen Q_{ik} findet man durch Differentiation von (5) S. 418:

$$\cos \omega = \frac{\varphi(h, h')}{\sqrt{\varphi(h)\varphi(h')}},$$

worin:

45) *M. Websky*, Berlin Ber. 1879, p. 339.

46) *F. E. Neumann*, Berlin Abhdl. 1830, p. 189 (Krystallsystem des Albites).

47) *B. Hecht*, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 5 (1887), p. 601, 614, 622, 627, 633, 637.

$$\varphi(h, h') = \sum_{ik=1}^3 z_{ik} h_i h_k', \quad \varphi(h) = \sum_{ik=1}^3 z_{ik} h_i h_k, \quad \varphi(h') = \sum_{ik=1}^3 z_{ik} h_i' h_k'.$$

Es ergibt sich:

$$-\frac{\sin \omega d\omega}{\cos \omega} = \frac{d\varphi(h, h')}{\varphi(h, h')} - \frac{1}{2} \frac{d\varphi(h)}{\varphi(h)} - \frac{1}{2} \frac{d\varphi(h')}{\varphi(h')},$$

oder:

$$d\omega = \frac{\cotg \omega}{2} \left[\frac{d\varphi(h)}{\varphi(h)} + \frac{d\varphi(h')}{\varphi(h')} - 2 \frac{d\varphi(h, h')}{\varphi(h, h')} \right].$$

Setzt man hierin:

$$d\varphi(h) = \sum_{ik=1}^3 h_i h_k dz_{ik}, \quad d\varphi(h') = \sum_{ik=1}^3 h_i' h_k' dz_{ik}, \quad d\varphi(h, h') = \sum_{ik=1}^3 h_i h_k' dz_{ik},$$

so erhält man für die Koeffizienten von dz_{ik} :

$$Q_{ii} = \left(\frac{\partial \omega}{\partial z_{ii}} \right)^0 = \frac{\cotg \omega^0}{2} \left[\frac{h_i^2}{\varphi^0(h)} + \frac{h_i'^2}{\varphi^0(h')} - 2 \frac{h_i h_i'}{\varphi^0(h, h')} \right],$$

$$Q_{ik} = \left(\frac{\partial \omega}{\partial z_{ik}} \right)^0 = \frac{\cotg \omega^0}{2} \left[\frac{h_i h_k}{\varphi^0(h)} + \frac{h_i' h_k'}{\varphi^0(h')} - \frac{h_i h_k' + h_k h_i'}{\varphi^0(h, h')} \right].$$

Es sind nun die Größen dz_{ik} so zu bestimmen, dass:

$$\sum p(\omega' - \omega)^2,$$

oder:

$$\sum p(\omega' - \omega^0 - Q_{11} dz_{11} - Q_{22} dz_{22} - Q_{33} dz_{33} - Q_{23} dz_{23} \\ - Q_{31} dz_{31} - Q_{12} dz_{12})^2$$

ein Minimum wird. Dabei kann eine der Grössen dz_{ik} gleich Null gesetzt werden. Ein bequemes Schema für die Rechnung hat *Hecht* a. a. O. mitgeteilt⁴⁸⁾.

21. Anwendung mehrkreisiger Reflexionsgoniometer. Abweichend gestaltet sich die Krystallberechnung, wenn die Flächenwinkel nicht mit *einkreisigen Reflexionsgoniometern*⁴⁹⁾, sondern mit *zweikreisigen Theodolithgoniometern*⁵⁰⁾ gemessen werden. Diese In-

48) Über Ausgleichungsmethoden in der Krystallberechnung vgl. *H. Dauber*, Sitzungsber. Wien Akad. 39 (1860), p. 685; *A. Schrauf*, Lehrb. d. physik. Min. 1 (1866), p. 223; *V. von Lang*, Lehrb. d. Kryst. 1866, p. 351; *J. Beckenkamp*, Zeitschr. f. Kryst. 5 (1881), p. 463; 22 (1893), p. 376; *A. Brezina*, Methodik der Krystallbestimmung 1884, p. 223; *A. Sella*, Riv. min. crist. 10 (1892), p. 33; *C. Viola*, Zeitschr. f. Kryst. 23 (1894), p. 333; *G. Wulff*, Zeitschr. f. Kryst. 38 (1903), p. 1.

49) Vgl. namentlich *M. Websky*, Zeitschr. f. Kryst. 4 (1880), p. 545.

50) *S. Czapski*, Zeitschr. f. Instr. 13 (1893), p. 1, 242; *V. Goldschmidt*, Zeitschr. f. Kryst. 21 (1893), p. 210; 24 (1895), p. 610; 29 (1898), p. 333; *E. v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 21 (1893), p. 574; 32 (1900), p. 464; *G. Wulff*, Zeitschr. f. Kryst. 37 (1903), p. 50. — Das erste zweikreisige Goniometer wurde von *W. H. Miller* konstruiert Proc. Cambr. Phil. Soc. 4 (1882), p. 236.

strumente gestatten die wiederholten Justierungen eines Krystalls, die bei jenen Apparaten für jede einzelne Zone erforderlich sind, zu vermeiden; sie bestimmen die Lage jeder Fläche durch zwei Winkel, die der geographischen Länge und Breite entsprechen (Polarkoordinaten Fig. 2). Die Vorzüge beider Messungsverfahren vereinigen die *dreikreisigen Reflexionsgoniometer*⁵¹⁾. Über den Gang der Berechnung, der durch geeignete Justierung der Krystalle bedeutend vereinfacht werden kann, handelt die unten angegebene Litteratur²⁾.

22. Rechtwinklige Hilfsaxensysteme. Zur Berechnung eines triklinen Krystalls kann an Stelle des schiefwinkligen Systems krystallographischer Axen π_1, π_2, π_3 ein Hilfsaxensystem $\pi_1^*, \pi_2^*, \pi_3^*$ von *rechtwinkligen gleich langen* Axen mit demselben Anfangspunkt eingeführt werden, dessen Vorteil darin besteht, dass wie bei den Krystallen des regulären Systems die Ausdrücke für die trigonometrischen Funktionen eines Winkels zwischen Flächen oder Kanten die einfachste Gestalt annehmen und die Indices einer Ebene und ihrer Normale einander gleich sind. Das Hilfsaxensystem ist so zu wählen, dass z. B. π_3 mit π_3^* und die Ebene $\pi_3\pi_1$ mit $\pi_3\pi_1^*$ zusammenfällt⁵³⁾. Die auf das Hilfsaxensystem bezogenen Werte der Indices von Flächen oder Kanten erhält man unter Berücksichtigung der Definition der Koordinaten in Nr. 9 mit Hilfe der Transformationsformeln, die den Übergang von einem schiefwinkligen Koordinatensystem in ein rechtwinkliges Koordinatensystem mit demselben Anfangspunkte vermitteln.

23. Perspektivische Krystallzeichnungen. Nach dem Gesetz der Zonen ist das Auftreten von Scharen paralleler Kanten charakteristisch für die Krystallpolyeder. Daher sind die perspektivischen Krystallzeichnungen stets Parallelprojektionen. Im Folgenden sollen orthogonale Projektionen benutzt werden. Zu ihrer Herstellung bieten sich zwei Verfahren dar.

I. Sind die Axenelemente und die Indices der Flächen eines Krystallpolyeders gegeben, so projiziert man zunächst das Axensystem auf die Bildebene \mathfrak{B} und findet dann die Projektionen der Kanten-

51) G. J. H. Smith, Min. Mag. 12 (1899), p. 175; 14 (1904), p. 1.

52) E. v. Fedorow, Zeitschr. f. Kryst. 32 (1900), p. 131, 446; G. Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 36 (1902), p. 29; A. J. Moses u. A. F. Rogers, Zeitschr. f. Kryst. 38 (1903), p. 209, 506; K. Stöckl, Zeitschr. f. Kryst. 39 (1904), p. 23; L. Borgström u. V. Goldschmidt, Zeitschr. f. Kryst. 41 (1906), p. 63.

53) C. Neumann, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 492; E. v. Fedorow, Zeitschr. f. Kryst. 21 (1893), p. 632, 709; G. Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 24 (1895), p. 505.

richtungen mit Hilfe einer, in einer Axenebene entworfenen, perspektivischen Linienprojektion des dem Polyeder entsprechenden Flächenbündels.

Die *indirekten* Projektionen der Axensysteme setzen voraus, dass eine Projektion von drei gleichen, aufeinander senkrechten Axen OA, OB, OC hergestellt sei. Wir nehmen an, dass in der Anfangslage die Ebene BOC in die Bildebene \mathfrak{B} falle und OC vertikal stehe. Darauf werde das System gedreht um OC um den Winkel ϱ im Sinne der Uhrzeigerbewegung und nach vorn geneigt, um die in \mathfrak{B} liegende Normale OE von OC um den Winkel σ . In dieser Stellung sind OF, OG, OH die senkrechten Projektionen der Axen auf \mathfrak{B} (Fig. 15). Bezeichnet man die Verkürzungsmassstäbe auf den Axen mit a, b, c und die Winkel $GOH = \varphi, HOF = \psi$, so bestehen folgende Beziehungen:

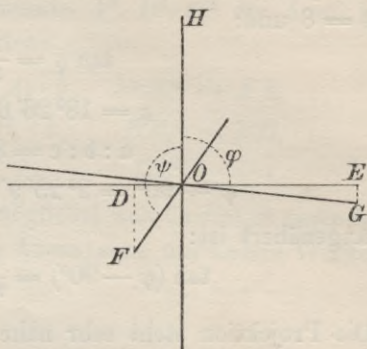


Fig. 15. Projektion von drei gleichen, aufeinander senkrechten Axen.

$$a : b : c = OF : OG : OH$$

$$= \sqrt{1 - \cos^2 \varrho \cos^2 \sigma} : \sqrt{1 - \sin^2 \varrho \cos^2 \sigma} : \cos \sigma.$$

$$\sin^2 \varrho = \frac{a^2 - b^2 + c^2}{2c^2}, \quad \sin^2 \sigma = \frac{a^2 + b^2 - c^2}{a^2 + b^2 + c^2}.$$

$$\tan(\varphi - 90^\circ) = \tan \varrho \sin \sigma = \sqrt{\frac{a^2 - b^2 + c^2}{-a^2 + b^2 + c^2} \cdot \frac{a^2 + b^2 - c^2}{a^2 + b^2 + c^2}}$$

$$\tan(\psi - 90^\circ) = \cot \varrho \sin \sigma = \sqrt{\frac{-a^2 + b^2 + c^2}{a^2 - b^2 + c^2} \cdot \frac{a^2 + b^2 - c^2}{a^2 + b^2 + c^2}}.$$

Soll nach der Drehung um ϱ die Projektion der vorderen Axe OA gleich $1/r$ der Projektion OE der seitlichen Axe OB und nach der Neigung um σ die Abweichung DF von A unter die horizontale Gerade gleich $1/\xi$ von OE sein, so finden die Beziehungen statt⁵⁴):

$$r = \frac{OE}{OD} = \cot \varrho, \quad \xi = \frac{OE}{OF} = \frac{1}{\sin \sigma}$$

$$a^2 : b^2 : c^2 = r^2 + \xi^2 : r^2 \xi^2 + 1 : (r^2 + 1) (\xi^2 - 1)$$

$$\tan(\varphi - 90^\circ) = \frac{1}{r\xi}, \quad \tan(\psi - 90^\circ) = \frac{r}{\xi}.$$

54) V. v. Lang, Lehrb. d. Krystallogr. 1866, § 71.

Die vielbenutzte *Mohs'sche* orthogonale Parallelprojektion⁵⁵⁾ fordert, dass in der Projektion des Hexaeders die rechte Seitenfläche $\frac{1}{3}$ so breit als die linke und die obere Endfläche, $\frac{1}{6}$ so hoch als die linke Seitenfläche breit oder, was dasselbe bedeutet, $\frac{1}{8}$ so hoch als das ganze Hexaeder breit erscheinen soll. In diesem Falle ist $r = 3$, $\bar{s} = 8$ und:

$$\begin{aligned}\tan \varrho &= \frac{1}{3}, & \sin \sigma &= \frac{1}{8}; \\ \varrho &= 18^\circ 26' 6'', & \sigma &= 7^\circ 10' 51''; \\ a : b : c &= 8,54 : 24,02 : 25,10. \\ \varphi - 90^\circ &= 2^\circ 23' 9'', & \psi - 90^\circ &= 20^\circ 33' 22''.\end{aligned}$$

Angenähert ist:

$$\tan(\varphi - 90^\circ) = \frac{1}{25}, \quad \tan(\psi - 90^\circ) = \frac{9}{25}.$$

Die Projektion steht sehr nahe der anisometrischen Projektion:

$$a : b : c = 8 : 23 : 24$$

und der monodimetrischen Projektion:

$$a : b : c = 1 : 3 : 3.$$

*Fr. Naumann*⁵⁶⁾ wählte $r = 3$, $\bar{s} = 9$, so dass:

$$\begin{aligned}\varrho &= 18^\circ 26' 6'', & \sigma &= 6^\circ 22' 46''; \\ a : b : c &= 7 : 19 : 20; \\ \varphi - 90^\circ &= 2^\circ 7' 16'', & \psi - 90^\circ &= 18^\circ 26' 6''.\end{aligned}$$

Die Projektion ungleich langer schiefwinkliger Axen π_1 , π_2 , π_3 mit den Axenelementen:

$$OA : OB : OC = a : b : c,$$

$$\pi_2 \pi_3 = \alpha, \quad \pi_3 \pi_1 = \beta, \quad \pi_1 \pi_2 = \gamma$$

ist nun in folgender Weise auszuführen:

Die Richtungen von OF , OG , OH in Fig. 15 seien bezeichnet mit X^* , Y^* , Z^* . π_3 falle mit Z^* zusammen und π_2 liege in der Ebene Y^*Z^* (Fig. 16). Bezeichnen wir noch den nach vorn rechts sich öffnenden Winkel der Ebenen $\pi_1 \pi_3$ und $\pi_2 \pi_3$ mit C :

$$\cos \frac{1}{2} C = \sqrt{\frac{\sin \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \gamma) \cdot \sin \frac{1}{2}(\alpha + \beta - \gamma)}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}},$$

so erhalten wir aus den rechtwinkligen Koordinaten der Punkte A , B , C :

55) *W. Haidinger*, Mem. of the Wernerian Nat. Hist. Soc. 1821—23. Frei übersetzt in Ann. Phys. Chem. 5 (1825), p. 507.

56) *Fr. Naumann*, Lehrb. d. rein. u. angew. Krystallogr. 2 (1830), p. 403.

$$\begin{aligned}
 OA_1 &= a \sin \beta \sin C, & A_1 A_3 &= -a \sin \beta \cos C, & AA_3 &= a \cdot \cos \beta, \\
 OB_1 &= b \sin \alpha, & & & BB_1 &= b \cdot \cos \alpha, \\
 & & & & OC &= c,
 \end{aligned}$$

durch Multiplikation mit den entsprechenden Verkürzungsmassstäben a, b, c die zur Konstruktion der Endpunkte A^*, B^*, C^* der Axen in der Bildebene erforderlichen Koordinaten:

$$\begin{aligned}
 OA_1^* &= OA_1 \cdot a, & A_1^* A_3^* &= A_1 A_3 \cdot b, & A^* A_3^* &= AA_3 \cdot c, \\
 OB_1^* &= OB_1 \cdot b, & & & BB_1^* &= BB_1 \cdot c, \\
 & & & & OC^* &= c \cdot c.
 \end{aligned}$$

Zuweilen ist es zur Gewinnung möglichst anschaulicher perspektivischer Zeichnungen zweckmässig, das Axensystem um andere Winkel

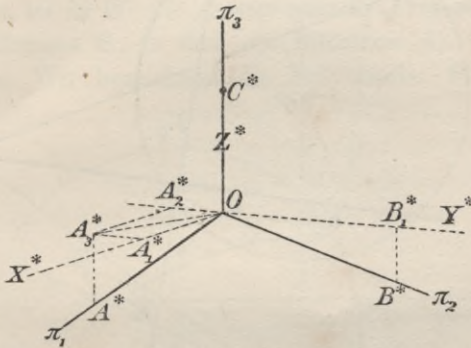


Fig. 16. Projektion ungleicher langer schiefwinkliger Axen.

gegen die Bildebene \mathfrak{B} zu drehen und ohne Vermittlung von drei gleichen, aufeinander senkrechten Axen *direkt* auf \mathfrak{B} zu projizieren. Eine Anleitung hierzu hat *St. Jolles* gegeben⁵⁷⁾. —

Es handelt sich nun um die *Konstruktion der Kantenrichtungen*⁵⁸⁾. Zu diesem Zwecke entwirft man in einer der Axenebenen eine perspektivische Linienprojektion des Flächenbündels, dessen Zentrum in den Endpunkt der gegenüberliegenden Axe gelegt wird. Die Verbindungsgeraden der Zonenpunkte der Linienprojektion mit dem Zentrum liefern die Gesamtheit der gesuchten Richtungen. Die Zeichnung des Kantennetzes eines Polyeders kann man an einem Eckpunkte beginnen, indem man der Reihe nach die Kanten parallel zu den entsprechenden Richtungen des Bündels aneinander fügt.

57) *St. Jolles*, Zeitschrift f. Kryst. 22 (1893), p. 1.

58) *F. H. Schröder*, Elem. d. rechn. Krystallographie 1852, p. 100.

Normale CB von \mathfrak{B} ; daher geht die Spur dieser Ebene in \mathfrak{E} durch B und K . Es sei F der Schnittpunkt von BK mit β . Wird nun die Bildebene in die Projektionsebene umgelegt, so bleibt F fest und C gelangt nach \mathfrak{b}' . Folglich giebt die Verbindungsgerade $\mathfrak{b}'F$ die Richtung der gesuchten Projektion⁵⁹⁾.

b) Gegeben sei in \mathfrak{E}' die *Punktprojektion der Flächennormalen*. Die Schnittpunkte der Normalen der Flächen h, h' seien bezeichnet mit H, H' (Fig. 17). In dem Bündel steht die Kante α senkrecht auf der Verbindungsebene von CH und CH' . Diese Ebene schneide die Bildebene in CG und β in G . Wird nun die Bildebene umgelegt in die Projektionsebene \mathfrak{E}' , so bleibt G fest und C gelangt nach \mathfrak{b}' . Daher gibt die Senkrechte auf $G\mathfrak{b}'$ in \mathfrak{b}' die Richtung der gesuchten Projektion⁶⁰⁾.

c) Gegeben sei in \mathfrak{E}'' die *stereographische Projektion der Polfigur* und des Hauptkreises \mathfrak{B} , in dem die Bildebene die Kugel der Polfigur schneidet. Wir bezeichnen die Pole zweier Flächen, die sich

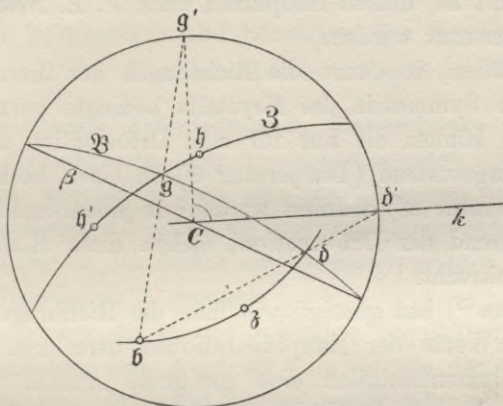


Fig. 18. Projektion der Kantenrichtungen mit Hilfe einer stereographischen Projektion der Polfigur.

in der Kante α schneiden, mit h, h' , den Zonenkreis hh' mit \mathfrak{B} , den Schnittpunkt von \mathfrak{B} und \mathfrak{B} mit g , die Pole von \mathfrak{B} und \mathfrak{B} mit b und z , so dass z der Schnittpunkt der Kante α mit der Kugeloberfläche ist. Dann wird \mathfrak{B} von dem Hauptkreise bz in d derart geschnitten, dass der Winkel $gd = 90^\circ$ ist. Die stereographischen Projektionen von

59) *E. v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 30 (1899), p. 9.

60) *H. Dauber*, Sitz.-Ber. Wien. Akad., math.-naturw. Kl. 42 (1860), p. 78; *V. Goldschmidt*, Über Projektion etc. 1887, p. 80; Zeitschr. f. Kryst. 19 (1891), p. 352; *G. F. H. Smith*, Min. Mag. 13 (1903), p. 309.

h, h', g, z, d seien bezeichnet mit $\mathfrak{h}, \mathfrak{h}', \mathfrak{g}, \mathfrak{z}, \mathfrak{d}$ (Fig. 18). Wird nun die Bildebene in die Projektionsebene durch Drehung um β umgelegt, so gelangen nach einem auf S. 404 angeführten Satze (vgl. Fig. 7) die Pole g, d in die Schnittpunkte g', d' der Geraden $\mathfrak{h}g, \mathfrak{h}d$ mit dem Grundkreise. Daher ist $g'd' = 90^\circ$. Folglich giebt die Senkrechte auf $g'C$ in C die Richtung der gesuchten Projektion⁶¹⁾.

24. Homogene Deformationen. Die in Nr. 11—15 angeführten Beziehungen zwischen Winkeln, Axeneinheiten und Indices gelten nur unter der in Nr. 1 betonten Voraussetzung, dass die Temperatur und der äussere allseitig gleiche Druck konstant bleiben.

Erfährt ein homogener Krystall bei konstantem, allseitig gleichem Druck eine in seiner ganzen Ausdehnung gleichmässige *Änderung der Temperatur*, durch die eine Zerstörung des krystallisierten Zustandes nicht bewirkt wird, so findet eine homogene Deformation statt, bei der die Symmetrie, der Zonenverband und die Indices der Flächen erhalten bleiben. Sie ist vollständig bestimmt, wenn das Deformationsellipsoid bekannt ist, dessen Hauptaxen nach *F. E. Neumann*⁶²⁾ *thermische Axen* genannt werden.

In den Fällen, in denen die Richtungen der thermischen Axen eine durch die Symmetrie des Krystalls bedingte permanente Lage nicht besitzen, können sie nur für eine Deformation aus einem bestimmten Anfangszustand (Temperatur Θ) in einen bestimmten Endzustand (Temperatur Θ') definiert werden; in jedem anderen Zustande, also auch während der Deformation, stehen diese Richtungen nicht aufeinander senkrecht.

*C. Neumann*⁶³⁾ hat gezeigt, wie man die Richtungen der Hauptaxen und die Werte der Hauptdilatationen berechnen kann, wenn ausser der Volumendilatation eine geeignete Anzahl von Flächenwinkeln vor und nach der Deformation gemessen sind. Da bei der thermischen Ausdehnung fester Körper die Änderungen der Koordinaten eines Punktes und der Richtungscosinus einer Geraden sehr klein sind, hat *C. Neumann* ihre zweiten Dimensionen vernachlässigt⁶⁴⁾. Für eine beliebig grosse homogene Deformation eines triklinen Krystalls ist die entsprechende Aufgabe von *B. Hecht*⁶⁵⁾ gelöst worden.

61) *F. Stöber*, Bull. soc. fr. min. 22 (1899), p. 42; *G. Wulff*, Zeitschr. f. Kryst. 36 (1902), p. 16; *S. L. Penfield*, Amer. J. of Sc. 19 (1905), p. 68.

62) *F. E. Neumann*, Ann. Phys. Chem. 27 (1833), p. 245.

63) *C. Neumann*, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 492; vgl. *J. Beckenkamp*, Zeitschr. f. Kryst. 5 (1881), p. 436.

64) Vgl. *L. Fletcher*, Phil. Mag. (5) 16 (1883), p. 275.

65) *B. Hecht*, Zeitschr. f. Kryst. 11 (1886), p. 531; 14 (1888), p. 333.

Die Haupttaxen einer homogenen Deformation bilden einen besonderen Fall der *gleichwinkligen Geraden*, d. h. der doppelt unendlich vielen Tripel von Geraden, die vor und nach der Deformation dieselben Winkel miteinander einschliessen⁶⁶).

Auch die durch einen *allseitig gleichen Druck* bei konstanter Temperatur erzeugte Kompression eines einheitlichen Krystalls ist im allgemeinen mit einer Änderung der Gestalt verbunden. Nur unter der Annahme, dass die Elastizitätsmoduln von der Grösse des Druckes unabhängig sind, bewahren die Haupttaxen des Deformationsellipsoids (von *F. E. Neumann*⁶⁷) *Hauptdruckaxen* genannt) auch in triklinen Krystallen ihre Richtungen, wenn der Druck geändert wird.

Die durch eine gleichmässige Erwärmung hervorgerufene Deformation kann nur bei regulären Krystallen durch einen allseitig gleichen Druck kompensiert werden⁶⁸).

B. Symmetrie und Struktur der Krystalle.

Von *A. Schönflies* in Königsberg.

25. Einleitende Erläuterungen, insbesondere zum *krystallographischen Grundgesetz*. Von den grundlegenden Eigenschaften der Krystalle sind wesentlich zwei für das Folgende von Wichtigkeit; die eine bezeichnen wir kurz als das *krystallographische Symmetriegesetz*, die andere ist das *Gesetz der rationalen Indices*, auch *krystallographisches Grundgesetz*⁶⁹) genannt.

Im *Symmetriegesetz* kommt diejenige physikalische Eigenschaft der Krystallsubstanz zum Ausdruck, die sie von den amorphen Körpern unterscheidet. Während ein amorpher Körper sich längs verschiedener Richtungen im allgemeinen *physikalisch gleichartig* verhält,

66) *H. J. S. Smith*, Proc. Math. Soc. London. 2 (1869), p. 196; *L. Fletcher*, Phil. Mag. (5) 9 (1880), p. 81; 16 (1883), p. 275; *E. Blasius*, Ann. Phys. 22 (1883), p. 526; Zeitschr. f. Kryst. 11 (1885), p. 140; *L. Burmester*, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 23 (1878), p. 108; 47 (1902), p. 128.

67) *F. E. Neumann*, Ann. Phys. Chem. 31 (1834), p. 177.

68) *Liebisch*, Physikal. Krystallogr. 1891, p. 576.

69) Die neueren Erörterungen über die Frage, worin das oberste Merkmal der Krystallsubstanz zu erblicken sei, haben zu den Problemen dieses Artikels keine nähere Beziehung und bleiben daher ausser Betracht. Vgl. darüber *v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 23 (1894), p. 99, 24 (1895), p. 245; *Goldschmidt*, 28 (1897), p. 1 u. 414; *Viola*, 34 (1901), p. 353; 35 (1902), p. 229; *G. Friedel*, Bull. soc. franc. de miner. 28 (1905), p. 95, sowie die Litteratur von Anm. 102.

zeigt ein Krystall nach *verschiedenen* von demselben inneren Punkt *O* ausgehenden Richtungen im allgemeinen *verschiedenes* Verhalten. Giebt es unter den von *O* ausgehenden Richtungen solche, längs deren der Krystall in jeder Hinsicht die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzt (*gleichwertige* Richtungen), so sind diese nicht etwa regellos um den Punkt *O* gelagert, bilden vielmehr stets eine mit *geometrischen Symmetrieeigenschaften* (Nr. 27) behaftete Figur⁷⁰⁾, d. h. eine solche, die durch einfache Operationen, wie *Drehung, Spiegelung* u. s. w mit sich zur Deckung gelangt (Nr. 29), und zwar mit der Massgabe, dass nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählige *Symmetrieachsen* auftreten. Das gleiche gilt von der sogenannten *einfachen Krystallform*⁷¹⁾, d. h. von den Ebenen, die auf den bezüglichen Geraden in gleichem Abstand von *O* senkrecht stehen, resp. von dem von ihnen gebildeten konvexen Polyeder.

Andere Symmetriearten, als die eben genannten, kommen in der Natur nicht vor; insbesondere wird eine fünfzählige Symmetrieaxe nie beobachtet. Das Symmetriegesetz ist daher ein *unmittelbares* Ergebniss der Erfahrung.

Unter dem *Gesetz der rationalen Indices* (oder der rationalen Doppelverhältnisse vgl. Nr. 6) versteht man bekanntlich das Folgende: Wenn man zu drei nicht in einer Ebene gelegenen Krystallkanten ein paralleles Dreikant konstruiert und als Masseinheit auf jeder der drei Axen des Dreikants eine Länge wählt, welche von einer alle drei Axen schneidenden, sonst aber beliebig ausgewählten Krystallfläche abgeschnitten wird, so schneidet jede andere Krystallfläche von jenen Axen Stücke ab, deren Verhältnisse durch rationale Zahlen gemessen werden.

Ob und inwiefern auch dieses Gesetz als eine *wirkliche Erfahrungstatsache* anzusehen ist, bedarf der näheren Erläuterung. Ersichtlich sagt es mehr aus, als durch unmittelbare Erfahrung je bestätigt werden kann. Denn die Frage, ob eine Zahl rational oder irrational sei, entzieht sich dem Genauigkeitsgrade jeder Messmethode. Es kommt hinzu, dass die Bildung der Krystalle kleinen Störungen unterworfen ist, die sich auch an den vollkommensten Krystallpolyedern durch geringe Winkel-

70) Lange Zeit wurde die geometrische Form als das wesentliche Kennzeichen der Krystalsymmetrie angesehen. Die Wichtigkeit des physikalischen Verhaltens wurde zuerst von *F. Neumann*, Beiträge zur Krystallonomie (1823), Vorrede, p. 3 u. 4, betont und wird seitdem allgemein anerkannt. In letzter Zeit ist man teilweise wieder zu stärkerer Berücksichtigung der morphologischen Verhältnisse zurückgekehrt. Vgl. auch die in Anm. 102 genannte Litteratur.

71) Diese soll im Folgenden kurz als „Krystallform“ bezeichnet werden.

schwankungen verraten (vgl. Nr. 20). Der gewöhnlichen Auffassung des Grundgesetzes und seiner vorwiegenden Anwendung in der praktischen Krystallographie entspricht es, wenn wir seine Aussage enger fassen, wenn wir nämlich unter den rationalen Zahlen, von denen das Gesetz spricht, die Verhältnisse *kleiner* ganzer Zahlen verstehen. In der Tat bewegen sich die ganzen Zahlen, welche bei den Indices der zumeist vorkommenden und am besten ausgebildeten Krystallflächen auftreten, in sehr engen Grenzen; sie überschreiten im allgemeinen nicht die Grösse 10. Wir hätten daraufhin nicht von dem „Gesetz der rationalen Indices“ schlechtweg, sondern von einem „Gesetze der durch kleine ganze Zahlen ausdrückbaren rationalen Indices“ zu sprechen. In dieser engeren Fassung würde das Gesetz offenbar direkt durch die Erfahrung bestätigt und zwar (mit Rücksicht auf die schon genannten Störungen beim Bildungsprozess der Krystalle) als angenähert gültig erwiesen werden können — wenn es in dieser Fassung überhaupt allgemein zutreffend wäre. Letzteres ist indessen nicht der Fall. Es kommen nämlich, wenn auch gewissermassen als Ausnahmen, Flächen vor (z. B. die sog. Vicinalflächen), deren Indices weit über die vorhergenannten Grenzen hinausgehen. Hieraus geht hervor, dass sich die Grösse der bei den Indices auftretenden ganzen Zahlen nicht allgemein gültig einschränken lässt.

Es bleibt also nichts anderes übrig, als an der ursprünglichen Fassung, nämlich der blossen Aussage von der Rationalität der Indices, festzuhalten. Damit verzichtet man aber zugleich auf die Möglichkeit einer *direkten* Bestätigung durch die Erfahrung; und muss sich, wie bei vielen andern physikalischen Gesetzen, mit einem *indirekten* Beweis begnügen, d. h. mit der *empirischen* Bestätigung der aus der Rationalität der Indices fließenden *theoretischen Folgerungen*. Unter allen diesen ist keine umfassender und prinzipieller als diejenige, die die Symmetrie der Krystalle betrifft. Hier aber werden die aus dem Gesetz der rationalen Indices fließenden Folgerungen durch die Beobachtung vollinhaltlich bestätigt. Das Gesetz der rationalen Indices schliesst nämlich ebenfalls das Auftreten von anderen als 2-, 3-, 4- oder 6-zähligen Symmetrieachsen absolut aus. Z. B. ist die 5-zählige Symmetrieaxe mit diesem Gesetz unverträglich, weil sie Flächen mit irrationalen Axenabschnitts-Verhältnissen zur Folge haben würde. Indem man alle mit dem Gesetz der rationalen Indices verträglichen Symmetrieklassen aufstellt, gewinnt man ein vollständiges Einteilungsprinzip, dem sich die wirklich vorkommenden Krystalle unterordnen (vgl. Nr. 31).

In dieser Übereinstimmung dürfen wir einen vom naturwissen-

schaftlichen Standpunkte aus höchst befriedigenden Beweis des Gesetzes der rationalen Indices erblicken⁷²⁾).

Eine letzte wichtige Eigenschaft der Krystallsubstanz, die hier in Frage kommt, die sie allerdings mit jeder homogenen Substanz teilt, ist die *physikalische Gleichwertigkeit aller parallelen Richtungen*. Diese muss sich als Folge einer jeden molekularen Strukturtheorie ergeben.

26. Formulierung der mathematischen Probleme. Aus dem vorstehend geschilderten Sachverhalte entspringen zwei Aufgaben.

Die eine knüpft an die Thatsache an, dass die Symmetrieeigenschaften, die einem Krystall, wie überhaupt einem *Polyeder*, insbesondere einem *konvexen Polyeder* zukommen können, *sich gegenseitig bedingen*; ihre Art und Zahl ist durch *mathematische Gesetze* bestimmt, und es resultiert daher die Aufgabe, alle *theoretisch möglichen* Verbindungen von Symmetrieeigenschaften aufzustellen. Die Lösung dieser Aufgabe schliesst die Aufzählung und Ableitung aller Krystallsysteme und ihrer Unterabteilungen in sich ein (Nr. 31). Der erste, der in dieser Aufgabe ein geometrisches Problem erkannte und seine vollständige Lösung gegeben hat, war *C. Hessel*⁷³⁾.

Das zweite Problem knüpft an die Forderung an, eine *Hypothese* über die *molekulare Struktur* der Krystalle aufzustellen, aus der sich die obengenannten Grundgesetze als *notwendige Konsequenzen* ableiten lassen. Alle Strukturtheorien gehen davon aus, eine *regelmässige Anordnung der Krystallmolekeln* anzunehmen. Die mathematische Formulierung dieser Hypothese operiert mit einer sich nach allen

72) Es verdient bemerkt zu werden, dass das Symmetriegesetz und das Gesetz der rationalen Indices, wenn sie auch in der oben genannten Beziehung zu einander stehen, doch nicht aus einander gefolgert werden können. Einerseits kann aus dem Gesetz der rationalen Indices nicht entnommen werden, dass die Lage der *N* mit einander gleichwertigen Richtungen eines Krystalles gerade eine solche sein muss, dass sie, wie oben erwähnt, stets eine mit Symmetrie behaftete Figur bildet. Ebenso wenig ist das Umgekehrte der Fall, und zwar deshalb, weil sich das Symmetriegesetz nur auf solche Flächen eines Krystalles bezieht, die durch das Symmetriegesetz mit einander verbunden sind, also als mögliche Flächen einer und derselben einfachen Krystallform auftreten können. Über die gegenseitige Beziehung der Indices solcher Krystallflächen, die verschiedenen einfachen Krystallformen angehören, kann es daher nichts aussagen.

73) Vgl. den Artikel über Krystallographie in *Gehler's* physikalischem Wörterbuch, p. 1062 ff. Eine zweite Darstellung giebt die Marburger Universitätsschrift: Über gewisse merkwürdige statische und mechanische Eigenschaften der Raumgebilde (1862). Vgl. auch *L. Sohncke*, Die Entdeckung des Einteilungsprinzips der Krystalle durch *J. F. C. Hessel*, Zeitschr. f. Kryst. 18 (1891). p. 486.

Richtungen unbegrenzt ausdehnenden Krystallmasse, ersetzt die Krystallmolekeln zunächst durch Punkte (z. B. die Schwerpunkte) und gelangt so dazu, in dem unbegrenzten *regelmässigen Punktsystem* die charakteristische Struktur der Krystallsubstanz zu erblicken. Die erste Strukturtheorie dieser Art hat *A. Bravais*⁷⁴⁾ aufgestellt. Seine grundlegende Vorstellung wurde später durch *Ch. Wiener*⁷⁵⁾ und *L. Sohncke*⁷⁶⁾ verallgemeinert, in neuester Zeit endlich durch die Arbeiten von *E. v. Fedorow*⁷⁷⁾ und unabhängig von ihm durch *A. Schoenflies*⁷⁸⁾, im Anschluss an einen von *F. Klein* ausgesprochenen Gedanken⁷⁹⁾.

Die Vorstellung, dass um alle Krystallmolekeln herum die Krystallmasse in gleicher Weise gelagert ist, kann kaum durch eine einfachere ersetzt werden. Andererseits kann eine molekulare Theorie, mit *H. Hertz* zu reden, immer nur ein *Bild* der Naturvorgänge geben. Inwieweit das Bild den wirklichen Bau der Stoffe und die Wirkungsweise der Kräfte widerspiegelt, ist in allen Fällen eine offene Frage. Auch wird ein solches Bild im allgemeinen einfachere Annahmen machen, als es der Natur der Dinge entspricht. Andererseits besteht wieder in der Einfachheit des Bildes sein methodischer Vorzug, und die in ihm enthaltene Hypothese wird um so wertvoller sein, je leichter sie die Hauptgesetze des bezüglichen Gebietes abzuleiten gestattet. In dieser Hinsicht lässt die Strukturtheorie nichts zu wünschen übrig; denn sowohl die Symmetriegesetze und die Gleichwertigkeit paralleler Richtungen, wie auch das Gesetz der rationalen Indices sind *unmittelbare* und *prinzipielle Folgerungen der Strukturhypothesen* (Nr. 38); auch die übliche Systematik der Krystalle (Nr. 28) findet durch sie ihre Begründung. Was allerdings die *speziellen* gestaltlichen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle betrifft, so sind bisher nur wenige zu nennen, die aus den Strukturhypothesen ihre Erklärung gefunden haben oder für die eine solche versucht wurde — allerdings ist auch kaum eine Erscheinung bekannt, die gegen sie spräche⁸⁰⁾ (vgl. Nr. 49 ff.).

74) Mémoire sur les systèmes formés etc. und Études crystallographiques.

75) Grundzüge der Weltordnung, 2. Ausgabe (1869), p. 82 ff.

76) Vgl. besonders Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur, Leipzig 1879, in der sich auch eine eingehende historische Darstellung findet.

77) Gestaltenlehre, Petersburg 1885, und Symmetrie der regelmässigen Systeme von Figuren, ebenda 1890. Für die weitere Litteratur vgl. Anm. 151.

78) Krystallssysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891, und die vorher erschienenen Arbeiten in Math. Ann. 28 (1887), p. 319; 29 (1887), p. 50; 34 (1889), p. 172.

79) Vgl. auch *W. Barlow*, Zeitschr. f. Kryst. 23 (1894), p. 1 u. 25; (1896), p. 86.

80) Als merkliche Abweichungen sind möglicherweise die von *Beckenkamp*

In jedem Falle wird man die Vorstellung eines regelmässigen Aufbaues der Krystallmolekeln als eine erste Annäherung an die wirklichen Zustände der krystallinischen Substanz ansehen dürfen, ähnlich wie die Mechanik der sogenannten starren Körper eine erste Annäherung für das wirkliche Verhalten der in der Natur vorkommenden festen Körper liefert⁸¹⁾.

I. Die Symmetrieesetze und die 32 Symmetriegruppen.

27. Die Symmetrieeigenschaften und ihre Gesetze. Die Gesamtheit derjenigen N Richtungen, längs deren sich ein Krystall in jeder Hinsicht, also auch in seinen *sämtlichen* physikalischen Eigenschaften gleichartig verhält (vgl. Nr. 34), bezeichnen wir kurz als Figur F . Die Figur F solcher N gleichwertigen Richtungen ist, wie wir bereits oben (Nr. 25) erwähnten, identisch mit den N Loten, die man vom Mittelpunkt der *allgemeinen einfachen Krystallform* auf deren Seitenflächen fallen kann.

Für die in Nr. 25 erwähnten geometrischen *Symmetrieeigenschaften* der Figur F gibt es *vier einfachste Typen*; sie entsprechen der Art und Weise, auf die man die Figur F mit sich zur Deckung bringen kann⁸²⁾. Dies kann so geschehen, dass man 1) sie um eine durch O gehende Axe a dreht — a heisst *Symmetrieaxe*, genauer *Symmetrieaxe erster Art*⁸³⁾ —, 2) dass man sie gegen eine durch O gehende Ebene σ spiegelt — *Symmetrieebene* —, 3) dass man jede Richtung durch die entgegengesetzte ersetzt — O heisst *Symmetriezentrum*⁸⁴⁾ —, 4) dass man sie um eine durch O gehende Axe a dreht und ausserdem gegen eine zu dieser Axe senkrechte Ebene spiegelt — a heisst *Symmetrie-*

und anderen beobachteten anomalen Ätzfiguren zu betrachten. Vgl. Zeitschr. f. Kryst. 14 (1888), p. 375 u. ff.

81) Damit erledigen sich die Ausführungen von *Goldschmidt*, Zeitschr. f. Kryst. 29 (1898), p. 38; *Beckenkamp*, 32 (1900), p. 45; *Viola*, 34 (1901), p. 388. Vgl. auch die dynamischen Vorstellungen von Lord *Kelvin* in Nr. 33.

82) D. h. jede Richtung kommt in eine Lage, in der sich ursprünglich ebenfalls eine der N Richtungen befand.

83) Solche Axen sollen im Folgenden meist als *Symmetrieachsen* schlechthin bezeichnet werden. Die Axen werden als *einseitig* oder *zweiseitig* unterschieden, je nachdem ihre beiden entgegengesetzten Richtungen gleichwertig sind oder nicht. Im letzten Fall heissen sie auch *polar*.

84) *v. Fedorow* sagt „Inversionszentrum“ und versteht unter einem *Symmetriezentrum* den Schnittpunkt der *Symmetrieelemente* (Axen, Ebenen), Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 28.

*axe zweiter Art*⁸⁵). Eine Symmetrieaxe erster oder zweiter Art heisst *n-zählig*, wenn der kleinste Drehungswinkel, der die Deckung von *F* mit sich herbeiführt, der *n*te Teil von 2π ist.

Besitzt die Figur *F* eine Symmetrieaxe erster Art, so ist sie mit sich selbst auf mehrfache Art *kongruent*; besitzt sie eine der drei anderen Symmetrieeigenschaften, so ist sie sich selbst *spiegelbildlich gleich*⁸⁶).

Die Symmetrieeigenschaften, die ein Krystall resp. seine Figur *F* besitzen kann, sind, wie in Nr. 26 erwähnt, nicht unabhängig voneinander. Die kristallographisch wichtigsten Gesetze, die hier bestehen, sind folgende⁸⁷): 1) Die Schnittlinie von zwei Symmetrieebenen ist eine Symmetrieaxe; der zugehörige Winkel ist das Doppelte desjenigen, den die beiden Ebenen einschliessen. Insbesondere ist die Schnittlinie von zwei senkrechten Symmetrieebenen eine zweizählige Axe. 2) Besitzt umgekehrt ein Krystall eine *n-zählige* Axe und eine durch sie gehende Symmetrieebene, so besitzt er *n* solcher Ebenen, die gleiche Winkel miteinander einschliessen. 3) Von den drei Eigenschaften: Symmetrieebene, Symmetriezentrum und zweizählige Symmetrieaxe bedingen je zwei die dritte, wenn Axe und Ebene senkrecht aufeinander stehen. 4) Eine *n-zählige* Symmetrieaxe zweiter Art ist zugleich Symmetrieaxe erster Art und zwar vom doppelten Winkel. 5) Enthält ein Krystall mehrere Symmetrieaxen, die mehr als zweizählig sind, so müssen seine Symmetrieaxen mit denjenigen eines der bekannten regelmässigen *Euler'schen* Polyeder identisch sein.

28. Historische Entstehung der Krystallsysteme. Die Einteilung der Krystalle in Systeme ist ursprünglich unter wesentlicher Anlehnung an die äusseren Formen der Krystallindividuen erfolgt⁸⁸). Man pflegte solche Krystalle zu einem System zusammenzufassen, deren Flächen sich mit rationalen Indices auf gleichartige Koordinatensysteme beziehen lassen (Nr. 8). Als Koordinatenebenen und Koordinatenachsen benutzte man einerseits die *Symmetrieebenen*, die sich anschaulich am unmittelbarsten darboten, andererseits solche Richtungen (*Axen*),

85) Auch *axe de symétrie alterne* [*Curie*, Bull. de la soc. min. 7 (1884), p. 450]. *v. Fedorow* spricht von „zusammengesetzter Symmetrie“: Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 28.

86) Solche Auffassungen des Symmetriebegriffes, die von dem obigen verschieden sind [vgl. z. B. *Beckenkamp*, Zeitschr. f. Kryst. 32 (1900), p. 45 u. 48; 33 (1900), p. 613], müssen hier unberücksichtigt bleiben. Vgl. auch Anm. 124.

87) Für den Beweis vgl. Nr. 29.

88) Die Arbeiten von *Hessel*, *Gadolin* u. s. w. (s. Litteraturübersicht p. 394 u. 395) kamen erst in neuester Zeit zur Geltung.

die auf Symmetrieebenen senkrecht stehen, oder sonst im Krystall ausgezeichnet sind, die aber nicht in allen Fällen Symmetrieebenen waren. Erst in neuerer Zeit ist die Benutzung von Symmetrieebenen, sowie überhaupt die Charakterisierung der Krystalle durch ihre Symmetrie, allgemeiner geworden. Demgemäss pflegen die Krystallographen die Krystalle folgendermassen in Systeme zu teilen:

- 1) *Reguläre (kubische, tesserale)* Krystalle; vier dreizählige Axen.
- 2) *Hexagonale* Krystalle; eine dreizählige oder sechszählige Axe.
- 3) *Tetragonale* Krystalle; eine vierzählige Axe.
- 4) *Rhombische* Krystalle; drei zueinander senkrechte ungleiche Axen.
- 5) *Monokline* Krystalle; eine ausgezeichnete Axe.
- 6) *Trikline* Krystalle; keine ausgezeichnete Richtung.

Im hexagonalen System werden die Krystalle mit dreizähliger Axe vielfach auch als *rhomboedrisches Krystallsystem* oder doch als *rhomboedrische Unterabteilung* des hexagonalen Systems bezeichnet.

Was die *Symmetrie* dieser Systeme betrifft, so ist die des rhombischen und monoklinen Systems nicht mehr einheitlich bestimmt. Die drei Axen des rhombischen Systems sind nicht für alle Krystalle zugleich zweizählige Symmetrieebenen, ebenso ist im monoklinen System nicht bei allen Krystallen eine zweizählige Symmetrieebene vorhanden. (Vgl. Nr. 32.)

Die vorstehende Einteilung in sechs resp. sieben Systeme findet übrigens in den Strukturtheorien eine wesentliche Stütze (Nr. 36).

29. Die Deckoperationen und ihre Zusammensetzung. Die *mathematische* Theorie fasst, zumal mit Rücksicht auf die Strukturtheorien, ausser den Symmetrieeigenschaften auch die *Deckoperationen* ins Auge, in denen die Symmetrieeigenschaften gemäss dem Vorstehenden ihren Ausdruck finden. Der Symmetrieebene entspricht eine *Drehung*; wir bezeichnen sie, falls sie um die Axe a stattfindet, durch $\mathfrak{A}(\alpha)$, wo α der Drehungswinkel ist; falls die Axe n -zählig ist, durch $\mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{n}\right)$; ist insbesondere $n = 2$, also π der Drehungswinkel, so bezeichnen wir die Drehung auch als *Umwendung* \mathfrak{U} . Die drei anderen bezüglichen Deckoperationen heissen *Spiegelung*, *Inversion* und *Drehspiegelung*⁸⁹⁾, wir bezeichnen sie durch \mathfrak{S} , \mathfrak{I} und $\mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{n}\right)$, wenn a

89) Vgl. A. Schönflies, Krystallsysteme und Krystalstruktur, p. 29. Für $n = 2$ ist die Drehspiegelung mit der Inversion identisch. Eine zweizählige Axe zweiter Art ist daher einem Symmetriecentrum äquivalent.

Statt der Drehspiegelung kann auch eine Drehung in Verbindung mit einer Inversion benutzt werden; vgl. Minningerode, Neues Jahrb. f. Min. Beilagebd. 5 (1887), p. 145, u. 1894, 1, p. 92.

wieder eine n -zählige Axe ist. Sie heissen auch Deckoperationen *zweiter Art*, während man die Drehung auch *Deckbewegung* oder Deckoperation *erster Art* nennt.

Theoretisch ist es wichtig, auch diejenigen Deckoperationen zu betrachten, bei denen jede Richtung von F mit sich selbst zur Deckung gelangt. Man bezeichnet sie als *Identität* und hat dafür das Zeichen 1 eingeführt; es deutet an, dass diese Deckungsart auch so herstellbar ist, dass F in Ruhe bleibt.

Die zur Figur F zugehörige einfache Krystallform kann man in N Teilfiguren zerlegen, die bei jeder Deckoperation ineinander übergeführt werden. Sind alle Deckoperationen Drehungen, so sind alle Teilfiguren kongruent, im andern Fall sind sie theils kongruent, theils spiegelbildlich gleich.

Seien nun \mathcal{Q} und \mathcal{M} irgend zwei Deckoperationen der Figur F . Wird dann auf F zunächst die Operation \mathcal{Q} und dann die Operation \mathcal{M} angewandt, so wird F in der Endlage ebenfalls mit sich zur Deckung gelangt sein. Wir haben damit eine *neue* Deckoperation \mathcal{N} von F definiert, die in der Aufeinanderfolge resp. in der Verbindung von \mathcal{Q} und \mathcal{M} besteht, die man *Produkt* von \mathcal{Q} und \mathcal{M} nennt und durch \mathcal{QM} bezeichnet⁹⁰⁾. Diese Definition soll auch in dem Fall gelten, dass \mathcal{Q} und \mathcal{M} die gleiche Deckoperation bedeuten; alsdann bezeichnet man $\mathcal{Q} \cdot \mathcal{Q} = \mathcal{Q}^2$, $\mathcal{Q} \cdot \mathcal{Q} \cdot \mathcal{Q} = \mathcal{Q}^3$ u. s. w. und nennt $\mathcal{Q}^2, \mathcal{Q}^3, \dots$ *Potenzen* von \mathcal{Q} .⁹¹⁾

Für die durch \mathcal{Q} und \mathcal{M} bestimmte Operation \mathcal{N} bestehen in den einfachsten Fällen folgende Sätze, die sich unmittelbar ergeben, wenn man eine von O ausgehende Gerade nacheinander den bezüglichen Operationen unterwirft und die Endlage mit der Anfangslage vergleicht.

1) Sind \mathcal{S} und \mathcal{S}_1 zwei Spiegelungen an den Ebenen σ und σ_1 , ist a ihre Schnittlinie und $\sphericalangle(\sigma\sigma_1) = \alpha$, so ist $\mathcal{S}\mathcal{S}_1 = \mathcal{U}(2\alpha)$. 2) Ist die Ebene σ senkrecht zur Axe u , so ist $\mathcal{S}\mathcal{S} = \mathcal{U}$, $\mathcal{S}\mathcal{U} = \mathcal{S}$, $\mathcal{S}\mathcal{U} = \mathcal{S}$. 3) Ist a eine Symmetrieaxe zweiter Art und σ die zu ihr senkrechte Ebene, so ist gemäss der Definition $\mathcal{U}(\alpha) = \mathcal{U}(\alpha)\mathcal{S}$; auch ist $\mathcal{U}^2(\alpha) = \mathcal{U}(2\alpha)$.

Diese Sätze bilden zugleich die Quelle derjenigen Gesetze, die wir oben (Nr. 27) für die Symmetrieeigenschaften ausgesprochen haben.

90) Die Operationen, die durch \mathcal{QM} und \mathcal{MQ} dargestellt werden, sind im allgemeinen verschieden.

91) Ist \mathcal{Q} eine Drehung, so stellen also \mathcal{Q}^2 und \mathcal{Q}^3 eine Drehung um den doppelten und dreifachen Winkel dar.

Ferner bestehen folgende Sätze allgemeiner Art, die unmittelbar evident sind: 1) Das Produkt von zwei Operationen erster Art oder zwei Operationen zweiter Art ist eine Operation erster Art. 2) Das Produkt aus einer Operation erster Art und einer Operation zweiter Art ist eine Operation zweiter Art.

Endlich erwähne ich noch folgendes:

Für jede Deckoperation giebt es eine endliche Zahl von Wiederholungen, die die Figur F in ihre Anfangslage zurückführt; anders ausgedrückt, es existiert für jede Deckoperation eine gewisse *Potenz*, die die *Identität* liefert. Insbesondere ist:

$$(1) \quad \mathfrak{S}^2 = 1, \quad \mathfrak{Z}^2 = 1, \quad \mathfrak{U}^2 = 1.$$

Ist ferner a eine n -zählige Axe, so hat man um a die Drehungen

$$\mathfrak{A}, \quad \mathfrak{A}^2, \quad \dots, \quad \mathfrak{A}^{n-1}, \quad \mathfrak{A}^n = 1,$$

und wenn a eine $2n$ -zählige Axe zweiter Art ist, so hat man die Drehspiegelungen

$$\overline{\mathfrak{A}}, \quad \overline{\mathfrak{A}^3}, \quad \dots, \quad \overline{\mathfrak{A}^{2n-1}}$$

und die Drehungen

$$\overline{\mathfrak{A}^2}, \quad \overline{\mathfrak{A}^4}, \quad \dots, \quad \overline{\mathfrak{A}^{2n-2}}, \quad \overline{\mathfrak{A}^{2n}} = 1.$$

30. Der Gruppenbegriff. Bezeichnet man durch

$$(2) \quad \mathfrak{L}, \quad \mathfrak{M}, \quad \mathfrak{N}, \quad \dots$$

die *sämtlichen* voneinander verschiedenen Deckoperationen einer Figur F , so muss die Deckoperation, die durch das Produkt aus zweien oder mehreren von ihnen dargestellt wird, ebenfalls in der Reihe (2) auftreten. Die Reihe enthält also auch jede Potenz der Operationen $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}, \dots$ und daher auch (Nr. 29) die Identität. Dies ist diejenige Eigenschaft, die man als *Gruppeneigenschaft* bezeichnet; man sagt, dass die obigen Operationen eine *Gruppe* G bilden⁹²⁾. Geht man zu den Symmetrieeigenschaften zurück, so heisst dies, dass jede Symmetrieeigenschaft in der Reihe auftritt, die durch irgend zwei von ihnen gemäss Nr. 27 bedingt wird.

Für die Beziehung der Figur F resp. der allgemeinen Krystallform zu der vorstehenden Gruppe gilt der Satz: Wird irgend eine durch den Mittelpunkt der Krystallform gehende Richtung den N Operationen der Gruppe unterworfen, so entstehen stets N gleichwertige Richtungen; analog entstehen sämtliche Flächen der Krystallform, wenn eine von ihnen allen Operationen der Gruppe unterworfen wird. Das Gleiche gilt für die N Teile, in die man die Krystallform gemäss Nr. 29 zerlegen kann.

92) Näheres findet man in Bd. I 1 6 dieser Encyclopädie.

Hat die durch die Reihe (2) definierte Gruppe G die Eigenschaft, dass ein Teil ihrer Operationen gleichfalls die Gruppeneigenschaft besitzt, so bilden diese eine *Untergruppe* von G . Die Zahl dieser Operationen ist stets ein genauer Teiler von N . Eine Untergruppe von G bilden gemäss Nr. 29 insbesondere die in der Reihe (2) enthaltenen Bewegungen.

31. Mathematische Ableitung aller Symmetriegruppen⁹³. Die Aufgabe, alle möglichen Krystallklassen abzuleiten, ist gemäss dem Vorigen in der *allgemeineren* Aufgabe enthalten, *alle überhaupt möglichen* Gruppen von Deckoperationen einer Figur F abzuleiten. Diese sollen *Symmetriegruppen* oder *Punktgruppen* heissen; aus ihnen werden wir die krystallographischen dadurch ausscheiden, dass in ihnen nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Axen auftreten dürfen (Nr. 25). Man scheidet sie in Gruppen *erster Art* und Gruppen *zweiter Art*, je nachdem in ihnen nur Deckoperationen erster Art oder auch solche zweiter Art vorkommen.

Die Gruppen *erster Art* kann man so ableiten, dass man nach allen möglichen Verbindungen von Symmetrieaxen fragt, die ein *Polyeder* gemäss den Sätzen von Nr. 27 besitzen kann⁹⁴). Es ergeben sich die folgenden:

93) Die Ableitung aller Symmetriegruppen resp. nur derjenigen, die krystallographische Bedeutung haben, ist von den verschiedensten Seiten nach den verschiedensten Methoden ausgeführt worden; sowohl von Krystallographen, wie von Mathematikern. Ausser *Hessel* (Anm. 3) ist zu erwähnen: *Bravais*, Journ. de math. Paris 14 (1849), p. 141 und *Études cristallographiques*, Journ. de l'éc. polyt. Heft 34 (1851), p. 229. In der ersten Arbeit zählt *Bravais* nur 31 Arten auf; die fehlende Art wird aber in der zweiten Arbeit p. 275 nebst Anm. doch erwähnt; vgl. Anm. 31. Ausserdem vgl. *Gadolin*, Acta soc. Fenn. Helsingfors 9 (1871), p. 1; *v. Fedorow*, Verhandl. d. russ. min. Ges. 20 (1884), p. 334; *P. Curie*, Bull. de la soc. min. de France 7 (1884), p. 89 u. 418; *H. Minnigerode*, Neues Jahrb. f. Min. Beilageband 5 (1887), p. 145; *F. Becke*, Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 73; *Viola*, N. Jahrb. f. Min. Beilageband 10 (1896), p. 167 und 497, wo die Ableitung mit Hilfe der Quaternionen geschieht; *V. v. Lang*, Wiener Berichte 105^{2a} (1896), p. 362; vgl. auch dessen Krystallographie 1866; *K. Rohn*, Abh. d. naturw. Ges. Isis, Dresden 1896, p. 72; *Viola*, Zeitschr. f. Kryst. 27 (1897), p. 1; *v. Fedorow*, 28 (1897), p. 468; *G. Wulf*, Annuaire géol. et minéral. de la Russie, 2 (1897); *A. Schmidt*, Zeitschr. f. Kryst. 33 (1900), p. 620; *V. de Souza Brandão*, Neues Jahrb. f. Min. 1901, 2, p. 37; *G. Tschermak*, 39 (1904), p. 433. Vgl. auch Anm. 140.

H. Schoute giebt eine Ableitung aller Unterabteilungen des regulären Systems für den vierdimensionalen Raum: Assoc. franç. pour l'avanc. des sciences, Bordeaux 1895.

94) Geht man von anderen Symmetrieaxen aus, als solchen, die ein Polyeder haben kann, so folgen daraus notwendig *unendlich viele* andere Axen, die

1) Die *zyklische Gruppe*. Sie entspricht einer Figur F , die nur eine einzige n -zählige Symmetrieaxe besitzt. Die Gruppe, die durch C_n bezeichnet werde, besteht aus den Potenzen derselben Operation $\mathfrak{A} = \mathfrak{A} \left(\frac{2\pi}{n} \right)$ und enthält die Operationen

$$(3) \quad \mathfrak{A}, \mathfrak{A}^2, \dots, \mathfrak{A}^{n-1}, \mathfrak{A}^n = 1.$$

Die Gruppe existiert für jedes n .⁹⁵⁾

2) Die *Diedergruppe*, ebenfalls für jedes n existierend. Die Figur F besitzt eine n -zählige Symmetrieaxe a (*Hauptaxe*) und n zu ihr senkrechte zweizählige Axen u_1, u_2, \dots, u_n (*Nebenaxen*)⁹⁶⁾; die Axen sind also identisch mit den sämtlichen Symmetrieaxen einer *Doppelpyramide*. Die Gruppe, die wir mit D_n bezeichnen, enthält die $2n$ Operationen

$$(4) \quad \begin{array}{l} \mathfrak{A}, \mathfrak{A}^2, \dots, \mathfrak{A}^{n-1}, \mathfrak{A}^n = 1, \\ \mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2, \dots, \mathfrak{U}_{n-1}, \mathfrak{U}_n. \end{array}$$

3) Die *Gruppen der regelmässigen Körper*, deren Symmetrie mit derjenigen der regelmässigen Körper identisch ist. Solcher giebt es drei: die *Tetraedergruppe* T , die dem Tetraeder entspricht und vier dreizählige und drei zweizählige Axen enthält; die *Oktaedergruppe* O , die dem Oktaeder und Würfel entspricht und drei vierzählige, vier dreizählige und sechs zweizählige Axen enthält; endlich die *Ikosaedergruppe* J , die dem Ikosaeder und Dodekaeder entspricht und deren Symmetrieaxen besitzt. Sie hat jedoch keine krystallographische Bedeutung⁹⁷⁾.

Für *Gruppen zweiter Art* sind zunächst folgende allgemeine Sätze zu erwähnen: 1) In jeder Gruppe zweiter Art giebt es gleich viele Deckoperationen erster wie zweiter Art. 2) Die Deckoperationen zweiter Art kann man erhalten, indem man die Deckoperationen erster Art mit einer und derselben, übrigens beliebigen Operation zweiter Art multipliziert. 3) Jede Gruppe zweiter Art entsteht, indem man zu einer Gruppe erster Art noch eine geeignete Symmetrieeigenschaft zweiter Art hinzufügt; sie muss der Bedingung genügen, dass die zugehörige Operation zweiter Art die Axen der Gruppe in

entweder der Symmetrie eines Kegels oder der einer Kugel entsprechen. Vgl. Anm. 105.

95) Für $n = 1$ besteht die Gruppe nur aus der Identität, was mit einer einzähligen Axe identisch ist (Nr. 29).

96) Für $n = 2$ wird die Gruppe als *Vierergruppe* bezeichnet. Sie enthält drei zweizählige, zueinander senkrechte Axen. Wegen der Bezeichnungen vgl. *F. Klein*, Vorlesungen über das Ikosaeder, Leipzig 1884.

97) Für ihre mathematischen Eigenschaften vgl. das Citat in Anm. 96.

sich überführt. In dieser Weise sind alle Gruppen zweiter Art aus den Gruppen erster Art ableitbar⁹⁸). Man erhält folgende Typen:

1) Solche, die aus den Gruppen erster Art durch Hinzufügung eines Symmetriezentrums oder einer Symmetrieebene entstehen; und zwar muss die Symmetrieebene zugleich Symmetrieebene für die Axen der bezüglichen Gruppe erster Art sein. So entstehen aus C_n die Gruppen C_n^h mit n -zähliger Axe und horizontaler, zur Axe senkrechter Symmetrieebene⁹⁹), die Gruppen C_n^v mit n vertikalen, durch die Axe gehenden Symmetrieebenen, und für *ungerades* n die Gruppen C_n^i mit n -zähliger Axe und einem Symmetriezentrum¹⁰⁰). Aus D_n entstehen die Gruppen D_n^h mit einer horizontalen Symmetrieebene und n vertikalen, die durch die Nebenaxen gehen, und die Gruppen D_n^d mit n vertikalen Symmetrieebenen, die die Winkel der n Nebenaxen halbieren. Aus T entstehen zwei Gruppen T^h und T^d ; die erste besitzt drei Symmetrieebenen, deren jede zwei zweizählige Axen verbindet, die zweite besitzt sechs Symmetrieebenen, die durch je zwei dreizählige Axen gehen. Endlich entsteht aus O eine Gruppe O^h , der sämtliche eben genannten Symmetrieebenen zukommen; eine analoge Gruppe entsteht aus J .

2) Solche, die eine *einzig*e Symmetrieaxe zweiter Art enthalten. Sie entstehen, indem man die n -zählige Axe einer zyklischen oder Diedergruppe in eine $2n$ -zählige Axe *zweiter Art* verwandelt. Sie existieren nur für *gerades* n und sollen durch S_{2n} resp. S_{2n}^u bezeichnet werden. Die so definierten Gruppen S_{2n}^u sind aber mit den Gruppen D_n^d identisch. Die Gruppen S_{2n} sind für *ungerades* n mit C_n^i identisch; neue Gruppen ergeben sich also nur für *gerades* n .¹⁰¹)

Ein Symmetriezentrum enthalten die Gruppen $C_n^i = S_{2n}$ für *ungerades* n , die Gruppen C_n^h und D_n^h für *gerades* n , die Gruppen $D_n^d = S_{2n}^u$ für *ungerades* n und die Gruppen T^h und O^h . In allen diesen Gruppen sind wegen des Symmetriezentrums beide Richtungen einer jeden Axe gleichwertig⁸³).

32. Gruppentheoretische Systematik der Krystalle. Mit Rücksicht auf das Gesetz der rationalen Indices können von den vorstehenden Symmetriegruppen nur solche die Symmetrie eines wirk-

98) Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Daher ergeben sich manche Gruppen zweiter Art im Folgenden mehrfach.

99) Die n -zählige Axe von C_n und D_n denke man sich vertikal.

100) Für *gerades* n ist C_n^i mit C_n^h identisch; vgl. Anm. 98.

101) Die Gruppen S_{2n} für *gerades* n sind diejenigen, die bei *Bravais* fehlen. Dies liegt daran, dass er meinte, mit den damals bekannten Symmetrieeigenschaften (Punkt, Axe, Ebene der Symmetrie) auszukommen. Vgl. Anm. 93.

lichen Krystalles darstellen, in denen 2-, 3-, 4- und 6-zählige Axen auftreten. Die Zahl der so definierten möglichen Krystallklassen ist 32.

Die Krystallklassen lassen sich auch in der Weise in *Systeme* einteilen, dass man diejenigen zusammenfasst, die in gewissen Symmetriemaxen übereinstimmen. Gegenüber der historisch und praktisch entstandenen Einteilung, die sich übrigens auch an der Hand der Gittertheorien einstellt (Nr. 36), ist diese Systematik insofern eine einheitliche, als sie nach einem einzigen Prinzip erfolgt. Doch ist zu bemerken, dass keine Systematik etwas absolut zwingendes besitzt, da die Art, wie man Krystalle verschiedener Symmetrie zu einer Gesamtklasse vereinigen will, teilweise subjektivem Ermessen unterliegt. Die Einteilung in Systeme ist daher auch nicht überall die gleiche¹⁰²⁾.

Von dem eben genannten Standpunkt aus kommt man zu folgenden *sechs* einheitlich definierten Systemen:

1) *Reguläres System*; die Symmetrie ist durch die Axen der Tetraeder- und Oktaedergruppe charakterisiert. Ihm gehören die Gruppen O^h , O , T^h , T^d und T an.

2) *Hexagonales System*, durch eine sechszählige Hauptaxe charakterisiert; zu ihm gehören die Gruppen D_6^h , D_6 , C_6^h , C_6^v , C_6 , S_6^u , S_6 .

3) *Tetragonales System*, mit vierzähliger Hauptaxe und den Gruppen D_4^h , D_4 , C_4^h , C_4^v , C_4 , S_4^u , S_4 .

4) *Trigonales System*, mit dreizähliger Hauptaxe und den Gruppen D_3^h , D_3 , C_3^h , C_3^v , C_3 .

5) *Digonales System*, mit nur zweizähligen Axen und den Gruppen D_2^h , D_2 , C_2^h , C_2^v , C_2 , S_2 ¹⁰³⁾.

6) *Monogonales System*, ohne jede Axe, mit den Gruppen C_1^h und C_1 , wo C_1^h nur eine Symmetrieebene enthält und C_1 eine Gruppe ohne jede Symmetrie ist (die also nur die Identität enthält)⁹⁵⁾.

Der Unterschied zwischen der vorstehenden Einteilung und der historischen ist folgender:

Von den Gruppen des vorstehenden hexagonalen und trigonalen Systems pflegt man die Gruppen D_6^h , D_6 , C_6^h , C_6^v , C_6 , D_3^h , D_3 dem

102) Von neueren Arbeiten über Abgrenzung und Definition der Krystallsysteme, bei denen übrigens die Symmetrie nicht mehr den alleinigen Einteilungsgrund abgibt, und für eine damit zusammenhängende Bevorzugung des Syngoniebegriffs vgl. *Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 23 (1894), p. 107; 24 (1895), p. 605; 28 (1897), p. 36; 29 (1898), p. 654; *Goldschmidt*, 31 (1899), p. 135; 32 (1900), p. 49; *de Souza Brandão*, Neues Jahrb. f. Min. 1901, 2 p. 37; *G. Friedel*, Bull. soc. franc. de minéral. 28 (1905), p. 142.

103) Die Gruppe S_2 besitzt nur ein Symmetriezentrum, das gemäss Anm. 19 mit einer zweizähligen Axe zweiter Art identisch ist.

hexagonalen System zuzurechnen, und die Gruppen D_3^d , D_3 , C_3^h , C_3^v , C_3 als *rhomboedrisches System* zusammenzufassen resp. als rhomboedrische Unterabteilung des hexagonalen Systems. Ferner teilt man die Gruppen des digonalen und monogonalen Systems in *drei* Systeme, in das *rhombische* mit den Gruppen D_2^h , D_2 , C_2^v , das *monokline* mit den Gruppen C_2^h , C_2 , C_1^h und das *trikline* mit den Gruppen S_2 und C_1 .

33. Die Unterabteilungen der Krystallsysteme. Für jede dieser Einteilungen giebt es in jedem System eine Gruppe höchster Symmetrie; sie heisst die *Hauptgruppe* oder *Holoedrie*; die andern Gruppen sind Untergruppen der Hauptgruppe (Nr. 30) und enthalten entweder die Hälfte oder nur den vierten Teil der Deckoperationen der Hauptgruppe. Sie heissen demgemäss *Hemiedrie* resp. *Tetartoedrie*. Die zugehörigen Krystallformen besitzen ebenfalls nur die Hälfte resp. den vierten Teil der Flächen der holoedrischen Krystallform. Werden die rhomboedrischen Krystalle als Unterabteilung des hexagonalen Systems betrachtet, so giebt es eine Gruppe des hexagonalen Systems, nämlich C_3 , die nur den achten Teil der Operationen der Hauptgruppe D_6^h enthält; sie wird als *Ogdoedrie* bezeichnet. Die den einzelnen Untergruppen zukommenden Bezeichnungen stimmen nicht bei allen Forschern überein und hängen teilweise von der Gestalt der Krystallform ab.

Hemiedrien und Tetartoedrien, die nur aus *Deckbewegungen* bestehen, insbesondere also diejenigen Hemiedrien, die *alle* Deckbewegungen der Hauptgruppe enthalten, pflegt man *enantiomorph* zu nennen. Den zugehörigen Krystallklassen kommt nur *Axensymmetrie* zu, aber keine Symmetrieeigenschaft zweiter Art, und die zugehörige allgemeine Krystallform ist sich daher nicht selbst spiegelbildlich gleich. Hier können daher Krystallindividuen auftreten, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist, die sich also durch einen Links- resp. Rechtssinn unterscheiden.

34. Die Symmetrie der einzelnen physikalischen Erscheinungen. Die physikalischen Erscheinungen eines Krystalles stimmen jedenfalls längs je N gleichwertiger Richtungen überein. Sie zerfallen überdies in zwei verschiedene Klassen, je nachdem sie ihrer Natur nach in entgegengesetzten Richtungen übereinstimmen oder nicht; im letzten Fall werden sie auch als Erscheinungen *polarer* Natur bezeichnet. Beispiele der ersten Art sind die Ausdehnungserscheinungen, Beispiele der zweiten Art die pyroelektrischen. Im ersten Fall besitzen sie ein Symmetriezentrum, auch wenn die für den Krystall charakteristische Symmetrie ein solches nicht enthält. Die Symmetriegruppe derjenigen

physikalischen Eigenschaften, denen ausser der Krystallgruppe noch ein Symmetriezentrum zukommt, ergibt sich, indem man die Krystallgruppe mit einer Inversion multipliziert (Nr. 31). Für solche physikalischen Eigenschaften werden sich daher mehrere Krystallklassen auf eine einzige reduzieren; es bleiben nur diejenigen übrig, die bereits in Nr. 31 als mit einem Symmetriezentrum behaftet aufgeführt wurden, nämlich die Gruppen O^h und T^h vom regulären System, D_6^h und C_6^h vom hexagonalen, D_4^h und C_4^h vom tetragonalen, D_3^d und C_3^i vom rhomboedrischen, D_2^h und C_2^h vom rhombischen und die Gruppe S_2 vom monoklinen System.

In mancher physikalischen Hinsicht können sich die 32 Klassen noch weiter reduzieren. So ist für gewisse optische Erscheinungen die Krystallsymmetrie stets mit der Symmetrie einer zentrischen Fläche zweiter Ordnung, nämlich eines Ellipsoids, identisch. Ein solches ist entweder eine Kugel, ein Rotationsellipsoid oder ein dreiaxiges Ellipsoid. Demgemäss besitzen in dieser Hinsicht die Krystalle des regulären Systems die Kugelsymmetrie, die des hexagonalen, tetragonalen und rhomboedrischen Systems die Symmetrie eines Rotationsellipsoids und die übrigen die Symmetrie eines dreiaxigen Ellipsoids¹⁰⁴).

Allgemein gilt der Satz, dass die Symmetriegruppe, die einem Krystall in Bezug auf eine gewisse physikalische Eigenschaft zukommt, immer dann mit der spezifischen Symmetriegruppe des Krystalles identisch ist, wenn die physikalische Eigenschaft *keine* Eigensymmetrie besitzt, was z. B. für die pyroelektrischen Erscheinungen der Fall ist. Wenn aber der physikalischen Eigenschaft eine gewisse Eigensymmetrie zukommt, so besitzt der Krystall bezüglich dieser Eigenschaft diejenige Symmetrie, die aus der Verbindung dieser spezifischen Symmetrie mit der Krystallsymmetrie besteht¹⁰⁵).

II. Die Strukturtheorien und die 230 Strukturgruppen.

35. Die Raumgitter und die Gruppen von Translationen.

Wie in Nr. 26 erwähnt wurde, führen die Strukturtheorien auf das mathematische Problem, alle möglichen *regelmässigen Molekelanordnungen* resp. alle *regelmässigen Punktsysteme* zu bestimmen.

104) Nach der Lage des Ellipsoids zum Krystall hat man *fünf* Klassen zu unterscheiden. Für weitere Beispiele vgl. *Schoenflies*, Krystallsysteme, p. 227 ff.; *Hilton*, Crystallography, p. 98 ff.

105) Diese Symmetrie braucht nicht immer eine der 32 Klassen zu sein, wie es in dem obigen Beispiel der Fall ist, wo die Symmetrie einer Kugel auftritt. Vgl. Anm. 94.

Die einfachsten regelmässigen Punktsysteme sind die *Raumgitter*, bestimmt durch die sämtlichen Schnittpunkte dreier Scharen äquidistanter paralleler Ebenen, die den Raum in lauter kongruente Parallelepipeda Π zerlegen¹⁰⁶). Jede dieser Ebenen enthält unendlich viele Punkte des Gitters, die ein Netz kongruenter Parallelogramme darstellen, und heisst deshalb *Netzebene*. Desgleichen enthält auch *jede Ebene*, die drei Gitterpunkte verbindet, ein Netz kongruenter Parallelogramme und wird demgemäss als Netzebene bezeichnet. Ferner enthält jede Gerade, die zwei Gitterpunkte verbindet, unendlich viele Gitterpunkte in gleichen Abständen. Der Abstand von zwei benachbarten Punkten dieser *Punktreihe* heisst ihr *Parameter*. Ausser dem Raumgitter betrachten wir noch die sämtlichen eben erwähnten kongruenten Parallelepipeda Π . Augenscheinlich ist jedes von ihnen von der Gesamtheit der übrigen auf gleiche Art umgeben; man sagt deshalb, dass sie eine *reguläre Raumteilung* bestimmen (Nr. 44). Auch erfüllen sie den Raum *lückenlos*.

Wird als *Deckbewegung* des Raumgitters resp. der Raumteilung eine solche Bewegung bezeichnet, die jeden Gitterpunkt in einen Gitterpunkt, also auch die Parallelepipeda ineinander überführt, so giebt es für ein Raumgitter unendlich viele *Schiebungen* oder *Translationen*, die Deckbewegungen sind. Übt man nämlich auf ein Parallelepipeton Π diejenige Translation aus, die es in irgend ein anderes Parallelepipeton überführt, so gehen alle Parallelepipeda ineinander, und das Raumgitter in sich über. Es ist daher jede Translation eine Deckbewegung, die nach Länge und Richtung gleich der Verbindungslinie zweier Gitterpunkte ist.

Unter allen diesen Translationen giebt es drei einfachste, nämlich diejenigen, die nach Länge und Richtung durch die Kanten von Π dargestellt werden; wir bezeichnen sie durch τ_x, τ_y, τ_z .¹⁰⁷) Diese heissen *primitive Translationen*¹⁰⁸) des Gitters. Wendet man nämlich den im Gebiet der Zusammensetzung der Strecken üblichen Begriff

106) Die Raumgitter und ihre Eigenschaften werden zuerst von *C. F. Gauss*, Gött. gelehrte Anzeigen 1831, Juli 9. und Journ. f. Math. 20 (1831), p. 318 erwähnt. Vgl. auch Werke 2 (1863), p. 188.

107) Die Bezeichnung setzt die Kanten von Π als Koordinatenachsen voraus.

108) Weitere Sätze über solche Translationen ergeben sich durch Verallgemeinerung derjenigen, die man über die Perioden der elliptischen Funktionen ableitet (vgl. Encykl. Bd. II B Art. *Harkness*, Elliptische Funktionen). Z. B. giebt es für ein Gitter unendlich viele Tripel primitiver Translationen. Dasselbe Gitter kann also auf mannigfache Art als Schnitt von drei Scharen paralleler Ebenen erhalten werden. Das von je drei primitiven Translationen gebildete Parallelepipeton hat konstantes Volumen u. s. w.

der *geometrischen Summe* an, so ist jede Translation τ , die zwei Gitterpunkte verbindet, in der Form

$$(5) \quad \tau = m_1 \tau_x + m_2 \tau_y + m_3 \tau_z$$

darstellbar, wo m_1, m_2, m_3 irgendwelche positive oder negative ganze Zahlen sind. Diese Gleichung besagt, dass die Lagenänderung, die durch die Translation τ herbeigeführt wird, mit derjenigen äquivalent ist, die durch m_1 -malige Folge der Translation τ_x , m_2 -malige von τ_y und m_3 -malige von τ_z entsteht.

Es ist klar, dass alle Translationen, die ein Gitter in sich überführen, eine Gruppe bilden; zu jedem Gitter gehört also eine Translationsgruppe. Es ist aber auch das Umgekehrte der Fall. Geht man nämlich von irgend drei Translationen τ_x, τ_y, τ_z aus, die ein Parallelepipedon II bestimmen und unterwirft dies den sämtlichen durch die Gleichung (5) definierten Translationen, so bilden die Ecken aller aus ihm hervorgehenden Parallelepipeda dasjenige Raumgitter, dessen drei erzeugende Ebenenscharen den Seitenflächen von II parallel sind, und sämtliche Translationen, die dies Raumgitter in sich überführen, sind mit denen von Gleichung (5) identisch.

36. Einteilung der Raumgitter nach der Symmetrie. Man kann den Raumgittern Symmetrieeigenschaften erteilen, wenn man das Parallelepipedon II geeignet wählt, und zwar so, dass es selbst eine gewisse Symmetrie besitzt. Wir bezeichnen es als das *charakteristische Parallelepipedon*. Wählt man z. B. II als gerade quadratische Säule und legt durch die Mitte dieser Säule alle ihre Symmetrieachsen und Symmetrieebenen, so sind sie zugleich Symmetrieachsen und Symmetrieebenen des Raumgitters; das Gleiche gilt für die Mitte einer jeden derartigen Säule und sogar auch für ihre Eckpunkte.

Die Aufgabe, alle in Bezug auf die Symmetrie zu unterscheidenden Raumgitter zu finden¹⁰⁹⁾, führt zu folgenden *vierzehn* Typen.

1) Die Gitter vom *regulären Typus*. Deren giebt es drei Arten. Die einfachste besteht aus lauter Würfeln, deren Ecken die Gitterpunkte bilden. Die andern ergeben sich, wenn man noch die Mitten der Würfel oder die Mitten der Seitenflächen hinzufügt; das charakteristische Parallelepipedon ist in beiden Fällen ein Rhomboeder¹¹⁰⁾.

109) Diese Aufgabe wurde zuerst von *M. L. Frankenheim* behandelt; vgl. die Lehre von der Cohäsion, Breslau, 1835, p. 311, und System der Krystalle, Nova Acta Leopoldina 29 (1842), p. 483. Eine zweite elegante Lösung gab *A. Bravais*, Journ. éc. polyt. 19, Heft 33 (1850), p. 1. Die Lösung von *Frankenheim* enthält ein Versehen, vgl. Anm. 42. Vgl. auch *L. Sohncke*, Ann. Phys. Chem. 132 (1867), p. 75.

110) Damit ist gemeint, dass alle Flächen von II Rhomben sind; ein reguläres Rhomboeder ist es nicht.

2) Die Gitter vom *hexagonalen Typus*. Es giebt nur eine Art. Das charakteristische Parallelepipedon ist eine gerade rhombische Säule; die in eine und dieselbe Ebene fallenden Grundflächen bilden ein rhombisches Netz, das zugleich ein Netz von regulären Dreiecken oder auch von zentrirten regulären Sechsecken darstellt.

3) Die Gitter vom *tetragonalen Typus*. Es giebt zwei Arten. Die einfachste ist aus quadratischen Säulen aufgebaut, die andere entsteht, wenn man noch die Säulenmitten hinzufügt. Für sie ist das charakteristische Parallelepipedon wieder ein Rhomboeder.

4) Gitter vom *rhomboedriscen Typus*. Es giebt nur eine Art, das Gitter ist aus regulären Rhomboedern aufgebaut.

5) Gitter vom *rhombischen Typus*. Es giebt vier Arten. Die einfachste ist aus lauter rechtwinkligen Parallepipeden aufgebaut. Zwei andere entstehen aus ihr, indem man die Mitten der Parallepipeda oder die Mitten ihrer Seitenflächen hinzufügt, und die vierte Art ist aus geraden rhombischen Säulen aufgebaut.

6) Gitter vom *monoklinen Typus*. Es giebt zwei Arten. Die einfachste ist aus geraden Parallelepipedon mit beliebiger Grundfläche aufgebaut, die andere entsteht aus ihm durch Hinzufügung der Mitten oder auch der Mitten der Seitenflächen¹¹¹). Im ersten Falle heisst das charakteristische Parallelepipedon eine rhomboidische Säule, im zweiten eine klinorhombische Säule.

7) Gitter vom *triklinen Typus*, die aus beliebigen Parallelepipedon aufgebaut sind.

Jedem dieser Gitter kommt als spezifische Symmetrie die holoedrische Symmetrie desjenigen Krystallsystems zu, dem sein Name entspricht, was man am Aufbau des Gitters unmittelbar erkennt.

Die Raumgitter zerfallen also ihrer Symmetrie nach in die nämlichen sieben Klassen, die die empirisch gewonnene Einteilung der Krystalle geliefert hat. Diese bemerkenswerte Thatsache hat den Ausgangspunkt der neueren Strukturtheorien abgegeben. Es war *Bravais*, der es verstand, dies zunächst rein geometrische Resultat krystallographisch zu verwerten und darauf eine für alle 32 Klassen gleichmässig angelegte molekulare Theorie zu gründen.

37. Die Bravais'sche Theorie. *R. J. Haiüy*¹¹²) ging von der Vorstellung aus, dass die kleinsten individuellen Teile der Krystalle (*molécules intégrantes*) eine Form haben, die durch ihre Hauptspaltungs-

111) Dies Gitter ist bei *Frankenheim* doppelt gezählt; vgl. Anm. 40.

112) *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Paris 1784, sowie *Traité de minéralogie*, Paris 1801.

ebenen bestimmt wird, und sich mit ihren Flächen lückenlos an einander schliessen¹¹³⁾. Diese Formen waren entweder parallelepipeditisch oder tetraedrisch oder prismatisch. In den beiden letzten Fällen lassen sie sich gemäss der Annahme *Haiüy's* aber gleichfalls zu Gruppen zusammenschliessen, die ein Parallelepipedon bilden, und zwar so, dass ihre Schwerpunkte ein Raumbgitter bilden. Er dachte sich nämlich die parallelepipeditischen Bausteine schichtenweise in der Art gelagert, dass der Rand einer jeden Schicht gegen die benachbarte (z. B. die untere) um einen, zwei oder mehr Bausteine zurückbleibt (*molécules soustractives*). Annäherungsweise bilden dann diese Schichten von parallelepipeditischen Bausteinen gewisse Pyramiden, deren Flächen geometrisch durch die äusseren Kanten der Bausteine der einzelnen Schichten definiert sind, und die so definierten Pyramidenflächen liefern nach *Haiüy* die Krystallflächen.

Die Idee, dass die *Schwerpunkte* von *Haiüy's* Molekeln ein Raumbgitter darstellen, wurde in präziser Form allerdings erst von *Seeber*¹¹⁴⁾ und *Delafosse*¹¹⁵⁾ ausgesprochen. An sie knüpfte *Bravais*¹¹⁶⁾ an, der von der *Einteilung der Gitter nach der Symmetrie* ausging und so die erste organische Strukturhypothese aufstellte. Seine Theorie läuft darauf hinaus, dass die unbegrenzte Krystallmasse aus lauter diskreten und *kongruenten* Molekeln besteht, die *gitterartig* im Raum verteilt sind und sich *sämtlich in paralleler Lage* befinden. Hat nun die Molekel die gleiche Symmetrie, wie das bezügliche Raumbgitter, und wird sie so in das Gitter eingesetzt, dass ihre Symmetrieachsen und Symmetrieebenen mit denen des Gitters übereinstimmen, so wird auch das so gebildete Molekelgitter die holoedrische Symmetrie des bezüglichen Krystallsystems besitzen. Setzt man ferner in die Gitterpunkte Molekeln, deren Symmetrie einer Unterabteilung dieses Krystallsystems entspricht, so wird den so konstruierten Molekelgittern gerade die Symmetrie dieser Unterabteilung zukommen. In der That geht das Molekelgitter in diesem Fall ausser durch die Translationen auch durch alle diejenigen Deckoperationen in sich über, die eine Molekel in sich überführen, also der bezüglichen Krystallklasse entsprechen.

Die Verallgemeinerung des Vorstehenden besagt, dass, welcher Art auch die Molekeln sein mögen, die man parallel orientiert in die

113) Er liess allerdings gewisse Ausnahmen zu; vgl. *Sohncke*, Krystallstruktur, p. 11.

114) Ann. Phys. Chem. 76 (1824), p. 229, 349.

115) Mémoires présentés par divers savants à l'Acad. roy. de Paris 8 (1843), p. 649.

116) Vgl. die in der Litteraturübersicht genannten Schriften.

sämtlichen Punkte eines Gitters einsetzt, dem Molekelgitter entweder die *gesamte* Symmetrie des Gitters oder nur *ein Teil* dieser Symmetrie zukommt. Seine Symmetrie ist daher stets mit der Symmetrie einer der 32 Krystallklassen identisch. Die *Bravais'schen* Molekelgitter zerfallen also rücksichtlich ihrer Symmetrie in die nämlichen 32 Klassen wie die Krystalle.

38. Ableitung der krystallographischen Grundtatsachen aus der Bravais'schen Theorie. Die eben genannte Thatsache, der wir auch bei den andern Strukturtheorien begegnen werden, bildet unser theoretisches Hauptresultat. Das gesamte Symmetriegesetz, insbesondere auch der fundamentale Satz, dass Symmetrieachsen nur 2-, 3-, 4- oder 6zählig sein können, erscheint also als *notwendige und prinzipielle Folgerung der zu Grunde gelegten Hypothese*.

Dasselbe gilt aber auch von den beiden andern oben (Nr. 26) genannten Grundeigenschaften der Krystallsubstanz, nämlich von der *Gleichwertigkeit paralleler Richtungen* und dem *Gesetz der rationalen Indices*. Die Gleichwertigkeit paralleler Richtungen ist eine unmittelbare Folge der gitterartigen Struktur. Genau genommen trifft dies allerdings nur für diejenigen zu, die irgend zwei Parallelepipeda der Raumteilung (Nr. 35) in der gleichen Weise durchdringen. Da aber die Dimensionen der Parallelepipeda gleich den Abständen der Krystallmolekeln sind, so ist dies praktisch mit der Gleichwertigkeit aller parallelen Richtungen gleichbedeutend¹¹⁷⁾.

Um endlich das Gesetz der rationalen Indices abzuleiten, hat man von der unmittelbar einleuchtenden Auffassung auszugehen, dass als Krystallflächen nur solche Flächen auftreten können, die Netzebenen des Gitters sind. Jede derartige Ebene ist durch drei Punkte bestimmt, und diese sind immer Endpunkte dreier von demselben Gitterpunkt ausgehender Translationen. Ihre Koordinaten sind daher ganzzahlige Vielfache der Translationen τ_x, τ_y, τ_z (Nr. 35), die bezügliche Ebene hat daher rationale Indices¹¹⁸⁾. Die Indices ergeben sich insbesondere als kleine Zahlen, wenn man die weitere Voraussetzung macht, dass sich diejenigen Netzebenen im allgemeinen am leichtesten als

117) Die Konstatierung ungleichwertiger paralleler Richtungen liegt jenseits der Grenzen der Beobachtung. Damit erledigen sich die Bemerkungen von *Viola*, Zeitschr. f. Kryst. 31 (1899), p. 97 u. 34 (1901), p. 353. Sie könnten in gleicher Weise gegen jede atomistische Theorie homogener Substanzen gerichtet werden.

118) Eine Ableitung giebt auch *F. Haag*, Programm des Gymn. Rottweil 1887. Auch behandelt er die Aufgabe, auf Grund der Strukturtheorien die Indices aller in einer gegebenen Zone liegenden Flächen zu finden. Zeitschr. f. Kryst. 15 (1883), p. 585.

Krystallflächen ausbilden, die am dichtesten mit Gitterpunkten besetzt sind¹¹⁹).

Aus dem Umstand, dass jede Netzebene als mögliche Krystallfläche zu betrachten ist, folgt übrigens, dass jede Verbindungslinie zweier Gitterpunkte eine mögliche Krystallkante sein kann¹²⁰).

39. Die Bravais'sche Grenzbedingung und die Mallard'sche Strukturauffassung. Für den Aufbau eines einzelnen Krystalles aus seinen Bausteinen giebt es in der *Bravais'schen* Theorie noch einigen Spielraum. Im allgemeinen hat man für dasselbe Krystallsystem mehrere Gitter zur Verfügung¹²¹), andererseits ist die Molekel nur der Beschränkung unterworfen, genau die Symmetrie der bezüglichen Krystallklasse zu besitzen. *Bravais* ging nämlich von der Ansicht aus, dass die Symmetrie der Molekel diejenige des Gitters *mechanisch bedingt*, so dass das Gitter dem Krystallsystem entspricht, zu dem der Krystall gehört¹²²). Die Molekelsymmetrie darf alsdann nicht unter eine gewisse Grenze sinken; sie muss nämlich mit derjenigen einer Unterabteilung des bezüglichen Krystallsystems identisch sein. Man spricht demgemäss von einer Grenzbedingung, die die *Bravais'sche* Theorie der Molekel auferlegt.

Man kann aber auch von der Ansicht *Bravais'* absehen, zumal sie durch besondere Gründe nicht gestützt wird. Dies haben insbesondere *Mallard*¹²³) und seine Schüler gethan. An und für sich ist es nämlich auch möglich, Gitter von symmetrischem Typus mit Molekeln ohne Symmetrie oder von sehr niedriger Symmetrie zu verbinden, ebenso umgekehrt Molekeln hoher Symmetrie in ein Gitter von niedriger Symmetrie einzusetzen. Endlich kann man auch die Molekeln so in die Gitterpunkte einsetzen, dass die Symmetrieachsen und Symmetrieebenen der Molekel nicht mit denen des Gitters zusammenfallen. Wie dem auch sei, so wird jedes so gebildete Molekelgitter im streng mathematischen Sinn nur diejenigen Symmetrieeigen-

119) Über Netzdichtigkeit vgl. auch *E. v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 36 (1902), p. 209.

120) Dadurch erledigt sich auch die mehrfach erörterte Frage, ob eine dreizählige Symmetrieaxe eine Krystallkante sein kann, in positivem Sinne.

121) *L. Wulff* hat darauf die Einführung verschiedener Hemiedrien und Tetartoedrien gleicher Symmetrie gestützt, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 474 ff. Die Einteilung nach der Symmetrie ist damit allerdings verlassen. Vgl. auch *Blasius*, Münch. Ber. 1889, p. 47, sowie Anm.

122) So heisst es Journ. éc. polyt. 20 (1851), p. 201 ff.: „Polyeder, zu einem Krystall zusammentretend, bilden dasjenige Raumgitter, das mit ihnen die meisten Symmetrieelemente gemein hat.“

123) Ann. d. mines 10 (1876), p. 60 ff. u. 19 (1881), p. 259.

schaften besitzen, die sowohl der Molekel als auch dem Gitter zukommen. Es giebt nun aber Krystalle, die man zwar einem System niederer Symmetrie zurechnen muss, die sich aber von den Krystallen höherer Symmetrie nur wenig unterscheiden (wie die *pseudosymmetrischen*) und in ihrem Verhalten denen des höheren Krystallsystems sehr nahe kommen. *Mallard* hat daher pseudoreguläre Krystalle in der Weise aufgebaut, dass er in ein reguläres Gitter eine Molekel setzt, die nahezu regulär ist, so dass auch das Molekelgitter selbst nahezu als eine sich regulär verhaltende Anordnung zu betrachten ist. In ähnlicher Weise verfährt auch *Wallérant*¹²⁴); er benutzt überdies auch Gitter geringer Symmetrie mit Molekeln hoher Symmetrie, um durch sie gewisse physikalische Erscheinungen zu erklären (vgl. Nr. 48).

Die *Mallard'schen* Modifikationen der *Bravais'schen* Auffassung sind hiermit nicht erschöpft; wir werden ihnen unten (Nr. 41) noch einmal begegnen. Ihm und allen denen, die sich ihm in der Struktur-auffassung anschliessen, ist aber das Bestreben gemeinsam, möglichst eng an die *Bravais'schen* Ideen anzuknüpfen und das Gitter als Grundlage beizubehalten. Ist doch sowohl der Begriff des Gitters, wie auch die Symmetrie des mit Molekeln besetzten Gitters der Anschauung fast unmittelbar einleuchtend. Thatsächlich führen jedoch auch die *Mallard'schen* Vorstellungen schon teilweise über die *Bravais'sche* Theorie hinaus und liefern Beispiele der allgemeineren Auffassung, die sich nicht auf gitterartigen Aufbau und parallele Orientierung beschränkt, sondern mit dem allgemeinsten Begriff regelmässiger Punktsysteme und Molekelanordnungen operiert.

40. Die Verallgemeinerung der Bravais'schen Strukturhypothese. Es scheint verständlich, wenn sich die mathematischen und die krystallographischen Vorstellungen im Gebiete der Strukturtheorien nicht völlig decken. Die mathematische Problemstellung muss naturgemäss nach den *allgemeinsten* regelmässigen Molekelanordnungen fragen, aus denen die Grundgesetze der Krystallsubstanz als unmittelbare Folgerungen sich ergeben; der Krystallograph wird bestrebt sein, von allen derartigen Anordnungen die *einfachsten* auszusuchen, und das sind unbestreitbar diejenigen, deren Molekeln parallele Lage haben.

124) Bull. de la soc. min. de France 27 (1898), p. 625; vgl. auch *Beckenkamp*, Zeitschr. f. Kryst. 32 (1900), p. 48 u. 34 (1901), p. 596, der allerdings meint, dass eine „rhomboedrisch ogdoedrische“ Molekel sehr wohl gesetzmässige Symmetrie besitze, wenn sie auch nicht durch die bisher üblichen Symmetrieelemente definierbar sei! Vgl. auch Anm. 86.

Wenn insbesondere *Bravais* der einzelnen Molekel genau die Symmetrie zuweist, die der Krystall besitzt, und so die zu erklärende Eigenschaft direkt in die kleinsten Teilchen verlegt, so kann dieser Grundgedanke sicher an Einfachheit nicht übertroffen werden. Umgekehrt wird man es aber als einen methodischen Fortschritt betrachten können, wenn man im Stande ist, für die Erklärung der Symmetrie ganz auf die Qualität der Molekel zu verzichten. Vielleicht wird sich der Krystallograph zu der *Bravais*'schen Auffassung, der Mathematiker zu der allgemeineren hingezogen fühlen. Übrigens hat die allgemeinere Auffassung auch unter den Krystallographen Anhänger gefunden. *Sohncke*, dem wir sie in erster Linie verdanken, wies insbesondere darauf hin, dass in der *Bravais*'schen Theorie solche Anordnungen der Molekeln ausgeschlossen sind, bei denen ihre Centra ebene Netze von lückenlos aneinander liegenden Sechsecken (wie Bienenzellen) bilden¹²⁵). Dazu kommen noch physikalische Erwägungen. Die Erscheinungen der Cirkularpolarisation, die man an gewissen Krystallen beobachtet, legen es nahe Strukturen in Betracht zu ziehen, bei denen die Molekeln eine schraubenförmige Anordnung besitzen, also nicht parallel orientiert sein können¹²⁶). Zu dieser Auffassung kommt übrigens auch *Mallard*; auch er konstruiert für denselben Zweck Molekelanordnungen schraubenförmiger Art, bei denen die Gitteranordnung verlassen ist, und die bereits spezielle Fälle von regelmässigen Molekelanordnungen allgemeinsten Art sind¹²⁷).

Zu diesen Molekelanordnungen kann man übrigens auch so gelangen, dass man von einem *Bravais*'schen Molekelgitter ausgeht und die in den Gitterpunkten sitzenden symmetrischen Krystallmolekeln in N kongruente resp. spiegelbildlich gleiche Bestandteile zerlegt, die durch die Deckoperationen der Krystallklasse in einander übergehen (Nr. 29). Man kann dies auch so thun, dass diese N Bestandteile räumlich getrennt sind¹²⁸). Wird dies für alle Molekeln eines Molekelgitters in gleicher Weise ausgeführt, so werden offenbar seine Deckoperationen, also auch seine Symmetrie, nicht geändert. Nichts

125) Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur, p. 23.

126) *Sohncke* zeigt, dass für jede Krystallklasse, in der man optisch drehende Krystalle kennt, solche Punktsysteme vorhanden sind, die ihrer Struktur nach optisch drehend sein müssen; Zeitschr. f. Kryst. 19 (1891), p. 529 u. 25 (1896), p. 529; vgl. auch *Barlow*, ebenda 27 (1897), p. 468 ff.

127) Ann. d. mines 10 (1876), p. 181 u. 19 (1881), p. 273.

128) In dieser Weise hat sich übrigens *Bravais* seine Molekeln vorgestellt, jeder der N Teile kann dann noch aus weiteren physikalischen oder chemischen Elementen bestehen. Vgl. hierzu auch *G. Friedel*, Bull. soc. de l'industr. minéral. 3, 4 (1904).

hindert nun, in den N einzelnen Bestandteilen der Molekeln die konstituierenden Krystallbausteine zu erblicken. Thut man dies, so gelangt man zu einem Molekelhaufen allgemeinerer Struktur, bei dem die Bausteine nicht mehr sämtlich parallel orientiert sind und der die gleiche Krystallsubstanz darzustellen vermag, wie das Molekelgitter, von dem wir ausgingen.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den so gebildeten Strukturen und den *Bravais'schen* Gittern besteht darin, dass hier die konstituierenden Bausteine eine beliebige Form haben können, während sie in der *Bravais'schen* Theorie gewisse Symmetrieeigenschaften besitzen müssen. Geht man diesem Gedanken nach, so kommt man zu der Forderung, alle Strukturen aufzusuchen, bei denen die Symmetrie *nur* von der *Anordnung* abhängt und eine *besondere Qualität* der Molekel *nicht* mehr nötig ist. Eine mit solchen Strukturen operierende Theorie kann als *reine* Strukturtheorie bezeichnet werden. Die erste Anregung hierzu ist von *Chr. Wiener*⁷⁵⁾ und *L. Sohncke*⁷⁶⁾ ausgegangen. Sie gelangten dazu, indem sie den Begriff der regelmässigen Anordnung dahin ausdehnten, dass sie nur verlangten, jede *Molekel*, resp. der sie *geometrisch vertretende Punkt* soll von der *Gesamtheit aller übrigen auf die gleiche Art umgeben sein*. Die Aufsuchung aller derartigen Punktsysteme, die sich nach allen Seiten unbegrenzt erstrecken, ist das allgemeine mathematische Problem (Nr. 26), das sich hier ergibt.

41. Die Deckoperationen und Symmetrieeigenschaften der allgemeinsten regelmässigen Strukturen. Die eben definierten allgemeinen Punktsysteme sind vollständig durch die Eigenschaft charakterisiert, dass wenn A und B irgend zwei seiner Punkte sind, das Punktsystem so Punkt für Punkt mit sich zur Deckung gebracht werden kann, dass A auf B fällt. Die Gitter stellen den einfachsten Typus dieser Punktsysteme dar.

Wie in Nr. 29 hat man auch hier *zwei verschiedene* Arten von Deckoperationen zu unterscheiden. Eine Operation, die einen Molekelhaufen, Molekel für Molekel mit sich zur Deckung bringt, kann wieder entweder eine *Bewegung* oder aber eine *Operation zweiter Art* sein. Im ersten Fall ist der Molekelhaufen sich selbst mehrfach *kongruent*, im zweiten ist er sich selbst auch *spiegelbildlich gleich*.

Abgesehen von den *Translationen* giebt es noch zwei Arten *einfachster* Bewegungen, die einen Molekelhaufen mit sich zur Deckung bringen, *Drehungen* und *Schraubungen*. Die Schraubungsaxe soll ebenfalls *n-zählig* heissen, wenn ihr Drehungswinkel der n^{te} Teil von 360° ist; die zugehörige Gleitungs-komponente t hat immer eine solche Länge,

dass ihr n -faches eine Decktranslation des Molekelhaufens ist. Auch die so definierte Schraubungsaxe muss als eine n -zählige *Symmetrie-axe* des Molekelhaufens angesehen werden, da der Molekelhaufen als allseitig unbegrenzt angenommen wird (vgl. Nr. 26). Es giebt Fälle, in denen Drehungsaxen überhaupt fehlen und nur Schraubenaxen auftreten.

Von Operationen zweiter Art kann ausser den drei in Nr. 29 erwähnten noch eine *Spiegelung* an einer Ebene auftreten, die mit einer *Gleitung* längs dieser Ebene verbunden ist. (*Ebene gleitender Symmetrie.*) Die Gleitung t ist immer die Hälfte einer dem Molekelhaufen zukommenden Decktranslation τ . Auch diese Ebene muss als *Symmetrieebene* von ihm betrachtet werden; es kann vorkommen, dass Symmetrieebenen ganz fehlen und nur Ebenen gleitender Symmetrie auftreten.

Ist $\mathfrak{S}(t)$ die eben definierte Operation, so ist $\mathfrak{S}^2 = 2t = \tau$; ist ferner \mathfrak{A} die Schraubung um eine n -zählige Axe, so ist $\mathfrak{A}^n = nt = \tau$. In diesen Gleichungen finden die vorstehenden Definitionen ihren mathematischen Ausdruck.

42. Die Bewegungsgruppen und die Gruppen zweiter Art. Deckoperationen giebt es bei einem regulären Punktsystem immer unendlich viele. Die Zahl der zugehörigen Symmetrieaxen und Symmetrieebenen ist gleichfalls unendlich gross, und von der Art und Verteilung dieser Axen und Ebenen im Raum wird offenbar die Symmetrieart des Punktsystems resp. des Molekelhaufens abhängen. Die genauere Analyse dieser Frage führt wieder auf den Gruppenbegriff. Werden nämlich zwei Deckoperationen eines Punktsystems hintereinander ausgeführt, so stellen sie offenbar wieder eine Deckoperation dar; die Deckoperationen besitzen daher *Gruppencharakter* (Nr. 30), und es giebt auch für jedes regelmässige Punktsystem eine *ihm zugehörige Gruppe von Deckoperationen*. Auch hier besteht der Satz, dass man alle Punkte eines regelmässigen Punktsystems erhält, wenn man irgend einen Raumpunkt den sämtlichen Operationen der bezüglichen Gruppe unterwirft. Die Begriffe des regelmässigen Punktsystems resp. des regelmässigen Molekelhaufens und der Gruppe von Deckoperationen sind also *äquivalent*, und die Aufgabe, alle Gattungen regelmässiger Molekelhaufen zu finden, ist daher gleichwertig mit der Aufgabe, *alle räumlichen Gruppen von Deckoperationen* zu bestimmen.

Selbstverständlich sind nur solche Raumgruppen krystallographisch brauchbar, deren Punktsysteme sich allseitig unbegrenzt erstrecken und deren Punkte nicht unendlich nahe aneinander kommen können¹²⁹⁾.

129) D. h. der Abstand zweier Punkte muss oberhalb einer endlichen Grösse bleiben, nämlich der Dimension der Molekeln.

Die Punkte sind ja Vertreter der Molekeln und je zwei Molekeln müssen ausserhalb von einander liegen.

Alle Punkte, die aus einem Ausgangspunkt durch alle Operationen der Gruppe hervorgehen, sollen *homologe* Punkte heissen.

Die *Bewegungsgruppen*, d. h. diejenigen, die nur Bewegungen enthalten, sind zuerst von *C. Jordan*¹³⁰⁾ abgeleitet worden, später nochmals von *Sohncke*⁷⁶⁾, der verschiedene Irrtümer der *Jordan'schen* Resultate berichtigte. Solcher Gruppen giebt es 65.¹³¹⁾ Die Gruppen, die auch Deckoperationen zweiter Art enthalten, wurden von *A. Schoenflies*¹³²⁾ und *v. Fedorow*¹³³⁾ bestimmt. Solcher giebt es 165, so dass es insgesamt 230 krystallographisch verwendbare Gruppen giebt, d. h. solche, die den beiden am Ende der Nr. 41 aufgestellten Bedingungen genügen¹³⁴⁾. Für diese Gruppen und die zu ihnen gehörigen Molekelhaufen gelten folgende Sätze¹³⁵⁾.

1) Jeder zu einer der 230 Gruppen \mathcal{G} gehörige Molekelhaufen entsteht, indem man eine beliebige Molekel den sämtlichen Operationen der Gruppe unterwirft.

2) Jede der 230 Gruppen enthält unter ihren Deckoperationen unendlich viele Translationen, die eine Gruppe bilden und ein Raumgitter bestimmen¹³⁶⁾. In jedem regelmässigen Molekelhaufen sind daher auch solche Molekeln enthalten, deren Centra ein Gitter bilden. Diese Translationsgruppe heisse \mathcal{T} .

3) Jede der 230 Gruppen ist einer der 32 Punktgruppen *isomorph*, worunter folgendes zu verstehen ist. Sei G eine dieser 32 Gruppen und \mathcal{G} eine ihr isomorphe Raumgruppe. Enthält dann G irgend eine n -zählige Symmetrieaxe a , so giebt es in \mathcal{G} unendlich viele zu a *parallele* n -zählige Symmetrieaxen, die gemäss Nr. 41 Drehungsaxen wie Schraubenaxen sein können. Enthält G ferner eine Symmetrieebene, so enthält \mathcal{G} unendlich viele ihr *parallele* Symmetrieebenen,

130) Ann. di matemat. (2) 2 (1869), p. 167 u. 322.

131) Bei *Sohncke* treten noch 66 Gruppen auf, da eine doppelt gezählt ist.

132) Math. Ann. 28 (1887), p. 319; 29 (1887), p. 50 u. 34 (1889), p. 173.

133) Symmetrie der regelmässigen Systeme von Figuren, Petersburg 1890 (russisch). Die Notwendigkeit, auch diese Gruppen in Betracht zu ziehen, wurde von *Fedorow* schon in seiner Gestaltenlehre (1885) betont.

134) Eine Aufzählung und Beschreibung der Gruppen sowie ihrer Symmetrieelemente giebt auch *Barlow*, Zeitschr. f. Kryst. 23 (1894), p. 1; eine vergleichende Zusammenstellung giebt *H. Hilton*, Centralbl. f. Mineral. 1901, p. 746.

135) Für diese Sätze vgl. *Schoenflies*, Krystallsysteme, und *H. Hilton*, Crystallography.

136) Vgl. auch *K. Rohn*, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 51 (1899), p. 445 u. Math. Ann. 53 (1900), p. 440.

die (Nr. 41) auch Ebenen gleitender Symmetrie sein können. Enthält G ein Symmetriecentrum, oder eine n -zählige Axe zweiter Art a' , so enthält \mathcal{G} unendlich viele Symmetriecentren resp. unendlich viele zu a' parallele n -zählige Axen zweiter Art.

4) Dies lässt sich auch so ausdrücken. Seien

(6) $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}, \dots$

die Operationen von G , an Zahl N , so entsprechen jeder einzelnen von ihnen unendlich viele gleichartige Operationen von \mathcal{G} . Ist z. B. \mathfrak{L} eine Drehung $\mathfrak{R}(\alpha)$, so gibt es in \mathcal{G} unendlich viele Drehungen oder Schraubungen vom gleichen Winkel um parallele Axen, und zwar erhält man *alle* diese Drehungen oder Schraubungen, indem man irgend eine von ihnen mit sämtlichen Translationen, die in \mathcal{G} enthalten sind, multipliziert (Nr. 29). Wählt man nun je unter diesen unendlich vielen gleichartigen Operationen von \mathcal{G} je eine einzelne aus, und sind

(7) $\mathfrak{L}', \mathfrak{M}', \mathfrak{N}' \dots$

N derartige Operationen, so erhält man dem Vorstehenden gemäss *alle* Operationen von \mathcal{G} , indem man noch jede der Operationen (7) mit den *sämtlichen* Translationen der in \mathcal{G} enthaltenen Translationsgruppe \mathfrak{T} multipliziert.

5) Sei m die der Gruppe G entsprechende symmetrische Bravais'sche Molekel, so kann man sie gemäss Nr. 30 so entstehen lassen, dass man irgend einen ihrer N Teile den Operationen (6) unterwirft. Wenn man nun irgend eine Molekel zunächst den Operationen 7) unterwirft, so ergibt sich dadurch gemäss 4) ein Komplex von N Molekeln, dessen Individuen zu den N Teilen von m parallel orientiert sind¹³⁷⁾. Unterwirft man nun diesen Komplex noch den sämtlichen Translationen von \mathfrak{T} , so dass er sich gitterartig im Raum wiederholt, so entstehen alsdann gemäss 4) die *sämtlichen* Molekeln des zu \mathcal{G} gehörigen Molekelhaufens. Die *Orientierung* der Molekeln ist daher für alle Gruppen \mathcal{G} , die derselben Punktgruppe G isomorph sind, die *gleiche* und zwar diejenige, die bei der Auflösung eines Molekelgitters in einen allgemeineren Molekelhaufen entsteht.

Da der zu \mathcal{G} gehörige Molekelhaufen so erzeugt werden kann, dass man von einem gewissen Komplex von N Molekeln ausgeht und ihn allen Translationen von T unterwirft, sagt man auch, dass der

137) Der Komplex entsteht also immer dadurch aus den N Individuen einer symmetrischen Molekel Bravais', dass man diese N Individuen parallel mit sich um geeignete kleine Strecken verschiebt. Bei den einfachsten Gruppen \mathcal{G} reduzieren sich diese Verschiebungen auf Null, und der Komplex ist mit der Molekel von Bravais identisch.

Molekelhaufen resp. das zugehörige Punktsystem aus N *ineinander gestellten Gittern* besteht.

6) Die in Nr. 31 abgeleiteten Sätze über Punktgruppen übertragen sich auf die räumlichen Gruppen. In jeder Raumgruppe \mathcal{G} , die auch Operationen zweiter Art enthält, bilden die in sie eingehenden Bewegungen eine Untergruppe \mathcal{G}' , und auch hier können die Deckoperationen zweiter Art von \mathcal{G} so erhalten werden, dass man zu ihren Bewegungen noch eine geeignete Operation zweiter Art hinzufügt. Der Hauptwert dieses Satzes besteht darin, dass man an ihm eine Methode hat, um sämtliche Gruppen \mathcal{G} zweiter Art abzuleiten. Um nämlich aus einer der 65 Bewegungsgruppen \mathcal{G}' eine Gruppe zweiter Art zu erhalten, kann man zu ihr jede Operation zweiter Art hinzufügen, die die sämtlichen Axen der Gruppe \mathcal{G}' *ineinander* überführt¹³⁸).

43. Die reine Strukturtheorie. Aus den vorstehenden Gruppensätzen ergeben sich für die zu ihnen gehörigen Molekelhaufen die folgenden Eigenschaften.

1) Die Ausgangsmolekeln, aus denen sie gebildet sind, sind durchaus beliebig. Die konstituierenden Bausteine der Krystallsubstanz unterliegen also keinerlei geometrischer oder physikalischer Beschränkung. Sie können durchaus asymmetrisch sein¹³⁹) und auch selbst wieder atomistisch aus einzelnen Teilchen bestehen u. s. w. (Vgl. auch Nr. 45.)

2) Die in jeder Gruppe \mathcal{G} enthaltene Translationsgruppe \mathfrak{T} bewirkt, dass der für die *Bravais'sche* Theorie abgeleitete Satz von der *krystallographischen Gleichwertigkeit aller parallelen Richtungen*, sowie die Geltung des Gesetzes der rationalen Indices auch hier zutrifft.

3) Aus dem Isomorphismus zwischen der Gruppe \mathcal{G} und der Gruppe G folgt, dass dem zu \mathcal{G} gehörigen Molekelhaufen genau die *Symmetrie der Gruppe G zukommt*. Dazu betrachte man die Figur F der N gleichwertigen Richtungen der Gruppe G und bezeichne die Geraden, die aus einer Richtung g durch die Operationen $\mathcal{L}, \mathcal{M}, \mathcal{N}, \dots$ von G hervorgehen, mit g_1, g_m, g_n, \dots . Ist dann g' irgend eine zu g parallele Gerade des Raumes, so werden die unendlich vielen Geraden

138) Diese Methode kann man auch benutzen, um die 65 Bewegungsgruppen zu erhalten. Ist \mathcal{G}' eine solche von niederer Symmetrie, so erhält man eine von höherer Symmetrie, indem man zu \mathcal{G}' eine Axe hinzufügt, die Symmetrieaxe für alle Axen von \mathcal{G}' ist.

139) Dies wird neuerdings auch von den Krystallographen mehrfach gefordert. Vgl. z. B. *Viola*, Zeitschr. f. Kryst. 31 (1899), p. 109 und *Beckenkamp*, 32 (1900), p. 48.

g'_i , die aus g' durch die unendlich vielen Operationen \mathcal{Q}' hervorgehen, zu g_i parallel sein, ebenso alle Geraden g'_m zu g_m u. s. w. Die zu einander krystallographisch gleichwertigen Richtungen des Molekelhaufens sind also genau den N Richtungen der Gruppe G parallel.

Als Hauptergebnis der Theorie ergibt sich also auch hier, dass die Symmetrie jedes regelmässigen Molekelhaufens einer der 32 Klassen entspricht¹⁴⁰).

4) Ist \mathcal{G} eine Gruppe zweiter Art, so enthält der zugehörige Molekelhaufen zwei Arten von konstituierenden Molekeln, die einander spiegelbildlich gleich sind¹⁴¹). Jede Deckbewegung von \mathcal{G} führt jede Molekel in eine ihr kongruente über, jede Operation zweiter Art in eine solche, die ihr spiegelbildlich gleich ist. Den Krystallen, die in enantiomorphen Formen auftreten können, die also zu den 65 Gruppen erster Art gehören, entsprechen Molekelhaufen mit nur kongruenten Molekeln und zwar ist die eine Form aus Molekeln der einen Art, die andere Form aus Molekeln der andern Art aufgebaut¹⁴²).

Es bleibt die Frage offen, welche der 230 Gattungen von Molekelhaufen auch in praktischer Hinsicht brauchbar sind. L. Wulff¹⁴³) hält nur diejenigen für zulässig, in denen je N Molekeln sich zu einer natürlichen Einheit zusammenfassen lassen und zwar soll diese natürliche Einheit wieder ein symmetrischer Komplex sein. Diese Zusammenfassung stellt den umgekehrten Prozess dar, durch den wir in Nr. 48 von dem Bravais'schen Gitter zu den allgemeinen Strukturen übergangen, und so sind die Wulff'schen Strukturen mit den Bravais'schen Gittern gleichwertig; geometrisch unterscheiden sie sich von ihnen nur in der Bezeichnung und krystallographisch nur in der Frage, was man als die Einheit des krystallographischen Aufbaus betrachten will.

140) Eine Ableitung der 32 Klassen auf Grund der Strukturtheorie giebt Barlow, Zeitschr. f. Kryst. 34 (1901), p. 1. Der analoge Beweis von Viola, ebenda (1902) 35, p. 236 ist irrig.

141) Die Notwendigkeit, beide Arten von Molekeln zu berücksichtigen, wurde zuerst von Fedorow betont in seinen russischen Schriften, vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 39. Eine eigentliche Beschränkung der Molekelqualität ist hierin übrigens nicht enthalten. Die Gleichberechtigung der Begriffe kongruent und spiegelbildlich gleich geht durch die ganze Krystallographie, sie muss deshalb auch in den Grundlagen der Theorie notwendig zum Ausdruck kommen. Auch führt die Bravais'sche Auffassung, die die Molekel in N Elemente auflöst¹²⁸), zu der gleichen Konsequenz. Hierin liegt also keine Hypothese, sondern eine mathematische Folgerung vor. Vgl. hierzu Sohncke, Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 447 und Schönflies, Zeitschr. f. phys. Chemie 10 (1892), p. 517.

142) Diese Konsequenz trifft übrigens auch für die Bravais'sche Theorie zu.

143) Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 503.

44. Reguläre Raumteilungen von gitterartiger Struktur. In der Theorie der Raumgitter sahen wir, dass einem Raumgitter eine reguläre Raumteilung entspricht, gebildet von den sämtlichen Parallelepipeden, die das Gitter ausmachen. Sie stellen unendlich viele parallel orientierte Polyeder dar, die den Raum *regelmässig und lückenlos* erfüllen. Dieser Begriff, dessen kristallographische Wichtigkeit offenbar ist, lässt sich verallgemeinern; man kann die Aufgabe stellen, den Raum in allgemeiner Weise mit kongruenten Polyedern in paralleler Lage *regelmässig und lückenlos* zu erfüllen. In dieser Form ist die Aufgabe allerdings noch unbestimmt; bestimmt wird sie erst, wenn man die Polyeder als *konvex* annimmt.

Die vorstehende Frage hat zuerst *E. v. Fedorow* gestellt und beantwortet¹⁴⁴). Es gibt fünf Gattungen solcher Polyeder. Sie haben sämtlich einen Mittelpunkt, ihre Flächen paaren sich in kongruente parallele Polygone, die selbst parallele Kanten und einen Mittelpunkt haben. *Fedorow* bezeichnet sie deshalb als *Paralleloeder* (Parallelflächner). Sie können 3, 4, 6 und 7 parallele Flächenpaare besitzen, und stellen in den einfachsten Fällen einen Würfel, eine gerade sechsseitige Säule, ein Rhombendodekaeder, einen von vier Sechsecken und acht Rhomben begrenzten Körper¹⁴⁵), endlich ein Kubooktaeder dar, d. h. die Durchdringungsfigur eines Würfels mit einem Oktaeder. Die übrigen Polyeder dieser Art entstehen aus ihnen durch affine Änderung,

Bei jeder Raumteilung, die aus derartigen Polyedern besteht, bilden die Centra der Polyeder ein Raumgitter, wie es auch oben für die Parallelepipeda der Fall ist. Ferner geht die ganze Raumteilung in sich über, d. h. jedes Polyeder in ein anderes, falls man eine diesem Gitter zugehörige Translation ausführt.

45. Allgemeiner Begriff der regulären Raumteilung und der Fundamentalbereich. Der wichtige Begriff der regulären Raumteilung lässt sich auf folgende Art, die auch auf Gitter anwendbar ist, verallgemeinern. Man gehe von irgend einem regulären Punktsystem aus und lege um alle seine Punkte kongruente Kugeln, die ausserhalb von einander liegen, so giebt es zu jedem Punkt einer dieser Kugeln in allen andern die *homologen* (Nr. 42). Dies bleibt bestehen, wenn wir die Kugeln wachsen lassen. Dabei werden die Kugeln einander allmählich durchdringen, und den ganzen Raum lückenlos ausfüllen.

144) Gestaltenlehre 1885. Vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 115. Vgl. auch Lord *Kelvin*, Proc. Lond. Roy. Soc. 55 (1894), p. 1.

145) Diesen benutzt *Fedorow* für seine kristallographische Theorie nicht; vgl. Nr. 46 und Anm. 155.

Auf Grund dieser Vorstellung lässt sich für jeden Punkt, resp. jede Kugel ein gewisses Polyeder definieren, das *Fundamentalbereich* heisst und zwar auf folgende Weise.

Seien p und p' zwei Punkte des Punktsystems, S und S' die um sie gelegten Kugeln und sei S' die resp. eine erste Kugel, in die die Kugel S eindringt. Dann durchdringen sich S und S' in einem Kreise k , und es sei ε die Ebene dieses Kreises. Wir ersetzen dann die Kugeln für das weitere Wachstum durch diejenigen Teile, die auf der einen resp. der andern Seite von ε liegen, dann wird, wenn S und S' um p resp. p' wachsen, zwar der Kreis k wachsen, aber so, dass die Ebene ε sich der Lage nach nicht ändert. Diese Ebene ε liefert also eine Grenzebene des um p resp. p' sich bildenden Polyeders. Die übrigen Grenzebenen werden von den Ebenen gebildet, die sich bei der weiteren Durchdringung von S mit andern Nachbarkugeln ergeben.

Alle sich so um p, p', \dots bildenden Polyeder enthalten in ihrem Innern lauter homologe Punkte. Ist nun \mathcal{G} die Raumgruppe, zu der das betrachtete Punktsystem gehört, so ist klar, dass alle diese Polyeder durch jede Operation von \mathcal{G} mit einander zur Deckung gelangen; sie sind entweder sämtlich kongruent oder teils kongruent, teils spiegelbildlich gleich, je nachdem \mathcal{G} eine Gruppe erster oder zweiter Art ist. Diese Polyeder bilden also wieder eine *reguläre Raunteilung* und stellen deren *Fundamentalbereiche* dar¹⁴⁶); wir bezeichnen sie durch φ .

In jedem Fundamentalbereich φ liegt je eine, die Krystallsubstanz bildende Molekel und zwar an homologer Stelle. Dieser Bereich bildet also den *Spiebraum*, in dem die Molekel an *beliebiger* Stelle und von *beliebiger* Qualität angenommen werden kann; *in ihm kann der Krystallograph nach Belieben schalten und walten*. Die in ihm enthaltene Substanz stellt daher die *kleinste krystallographische Einheit* des Aufbaues dar¹⁴⁷).

Der auf die vorstehende Weise sich bildende Fundamentalbereich ist immer ein *konvexes* Polyeder; insbesondere bilden sich für die Gitter resp. die Translationsgruppen die soeben in Nr. 44 abgeleiteten Paralleloedertypen. Wir bezeichnen sie in ihrer Bedeutung als Fundamentalbereiche der Gitter durch φ_r . Bei den andern Gruppen \mathcal{G}

146) Dieser Fundamentalbereich deckt sich im wesentlichen mit dem, was Fedorow als *Stereoder* bezeichnet.

147) Das Verhältnis der krystallographischen Molekel zur physikalischen und chemischen bleibt hier ausser Betracht. Über die Form der Molekeln und die mit ihnen möglichen dynamisch geschlossenen Gruppen, die räumliche Polygone sind, hat kürzlich A. Nold spezielle Hypothesen aufgestellt und näher erörtert; vgl. Zeitschr. f. Kryst. 40 (1904), p. 13 und 433.

kann der Fundamentalbereich φ noch mannigfache Formen annehmen; das zu \mathcal{G} gehörige Punktsystem hängt nämlich von der Wahl des Ausgangspunktes ab, und dieser ist beliebig wählbar.

Was den *rein geometrischen* Begriff des zu einer Gruppe \mathcal{G} gehörigen Fundamentalbereichs betrifft, so ist seine *allgemeinste* Definition *wesentlich allgemeiner*, als die vorstehende¹⁴⁸). Diese Definition besagt, dass das Innere des Bereichs keine zwei homologen Punkte (Nr. 42) enthält, aber von jeder Art homologer Punkte mindestens einen, im Innern oder auf der Oberfläche¹⁴⁹). Er kann im übrigen beliebig begrenzt sein, geradflächig und krummflächig¹⁵⁰), konkav oder konvex, er kann auch in mehrere Teile zerfallen, und dies gilt, was auch \mathcal{G} für eine Gruppe ist¹⁵¹). Es gilt sogar auch für die Translationsgruppen. Insbesondere stellen immer N Fundamentalbereiche φ von \mathcal{G} , die sich aus einem solchen durch die Operationen 7) von Nr. 42 ergeben, einen Fundamentalbereich φ_z der in \mathcal{G} enthaltenen Translationsgruppe dar, und man kann sie immer so wählen, dass sie zusammen ein Polyeder bilden, das freilich nicht immer konvex zu sein braucht.

46. Die Strukturauffassung von E. v. Fedorow¹⁵²). *Fedorow* legt den von ihm abgeleiteten Parallelfächern eine grundlegende Bedeutung für die Struktur der Krystallsubstanz bei, besonders mit Rücksicht darauf, dass ihrer nur eine sehr beschränkte Zahl existiert. Seine Auffassung kann als eine tiefere Ausgestaltung der Ideen von *Häuy* bezeichnet werden¹⁵³). Wesentlich für sie sind zwei grundlegende Vorstellungen. Erstens geht auch er davon aus, dass die Krystallmolekeln parallel orientiert sind; er erblickt insbesondere in seinen konvexen Parallelfächern die natürlichen Einheiten des Krystallaufbaues, und nimmt an, dass die Krystallsubstanz eine lückenlose und regelmässige Wiederholung solcher Bereiche bildet, innerhalb deren sich die Molekeln in ebenfalls paralleler Orientierung befinden. Er be-

148) Vgl. *Schönflies*, Krystallssysteme u. Krystallstruktur, p. 569 ff.

149) Die Punkte der Oberfläche paaren sich im allgemeinen zu je zweien, die einander homolog sind.

150) Man erhält solche, wenn man z. B. die Kugeln durch Ellipsoide ersetzt. Vgl. Lord *Kelvin*, The molecular tactics of a cristall, Oxford 1894.

151) *Fedorow* nahm ursprünglich an, dass dies nur für seine asymmorphen Gruppen zutrifft, und sah hierin einen der Gründe, die gegen ihre krystallographische Wahrscheinlichkeit sprechen; vgl. z. B. *Zeitschr. f. Kryst.* 20 (1892), p. 65 und 24 (1895), p. 239. Diese Annahme trifft aber dem Obigen gemäss nicht zu; sie beruht auf einer irrtümlichen Auffassung der Arbeiten von *Schoenflies*.

152) *Zeitschr. f. Kryst.* 20 (1892), p. 28; 24 (1895), p. 209; 25 (1896), p. 113; 28 (1898), p. 238; 37 (1903), p. 22; vgl. auch den Schluss von Nr. 37.

153) Vgl. *Zeitschr. f. Kryst.* 21 (1893), p. 587.

zeichnet die Bereiche als *Molekelsphäre*. Er betrachtet sie jedoch nicht als die Molekeln selbst oder als deren Wirkungssphäre, sondern als Bereiche, die sozusagen die Krystallsubstanz bei der Bildung des Krystalles respektiert. Die physikalische Bedeutung des Wortes ist also etwas unbestimmt.

Es sind aber nicht alle Parallelfächner als Molekelsphären zulässig. Bei der grossen Bedeutung, die der Begriff der *Affinität* in der geometrischen und physikalischen Krystallographie besitzt, und da insbesondere alle Krystallformen mit denen höchster Symmetrie affin sind, soll die Molekelsphäre — und dies ist die zweite Grundvorstellung — immer ein solcher Parallelfächner sein, der aus einem höchster Symmetrie durch affine Veränderung hervorgehen kann¹⁵⁴), d. h. aus einem Würfel, einer sechsseitigen regulären Säule, dem regulären Rhombendodekaeder und dem regulären Kubooktaeder¹⁵⁵). Diese bezeichnet er deshalb als *normale* Paralleloeder; ich bezeichne sie im Folgenden durch Φ . Hierzu kommt endlich noch die durch die Erfahrung geforderte Annahme, dass die Molekeln aus zwei Arten bestehen, die einander spiegelbildlich gleich sind.

Im Anschluss hieran hat *Fedorow* für jede der 230 Gruppen alle diejenigen Raunteilungen bestimmt, bei denen die Fundamentalbereiche entweder normale Paralleloeder Φ sind, oder sich doch zu solchen zusammenschliessen lassen, und teilt darnach die Gruppen resp. die Strukturen in *symmorph*, *hemisymmorph* und *asymmorph*. Die symmorphen Strukturen sind mit den *Bravais'schen* in der Sache identisch; bei ihnen ist nämlich die Zusammenfassung der Fundamentalbereiche (Stereoder) φ in Paralleloeder so möglich, dass diese direkt mit den Fundamentalbereichen φ_r der in \mathcal{G} enthaltenen Translationsgruppe, resp. des zugehörigen Gitters identisch sind; ihre Centra sind die Gitterpunkte, und es werden sich also im Centrum von Φ alle für \mathcal{G} resp. für die bezügliche Krystallklasse charakteristischen Symmetrieelemente schneiden. Die Centra aller Bereiche Φ bilden also ein *einziges* Raumgitter.

Hemisymmorph nennt *Fedorow* die Gruppe \mathcal{G} resp. die zugehörige Struktur, wenn sich die Fundamentalbereiche φ von \mathcal{G} nur so zu Paralleloedern Φ zusammenfassen lassen, dass sich in den Centren der Paralleloeder nur die Axen der Symmetrie schneiden. Die Symmetriecentren und Symmetrieebenen fallen hier in die Oberfläche dieser

154) *Fedorow* sagt, durch Zug resp. Schiebung.

155) Ausser diesen konvexen Paralleloedern giebt es nur noch ein anderes und zwar einen Zwölffächner, der von 8 Parallelogrammen und 4 Sechsecken begrenzt ist. Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 66.

Paralleloeder. Je zwei solche Paralleloeder sind einander spiegelbildlich gleich, und erst beide zusammen liefern den Fundamentalbereich φ_z der in \mathcal{G} enthaltenen Translationsgruppe, und bilden damit einen Raumteil, aus dem durch parallel orientierte Wiederholung die ganze Raumteilung sich ergibt. Dieser Bereich ist aber selbst kein konvexes Polyeder. Die Centra der Bereiche Φ bilden in diesem Fall *zwei* Raumgitter, von denen jedes das Spiegelbild des andern ist; je eines wird von den Centren solcher Paralleloeder Φ gebildet, die unter sich kongruent sind.

Bei den asymmorphen Gruppen lassen sich aus den Fundamentalbereichen φ keine Paralleloeder Φ bilden, durch deren Centra alle für die Gruppe charakteristischen Axen gehen. Paralleloederteilungen können allerdings auch hier möglich sein, aber die Paralleloeder gehen nur durch Drehungen oder Schraubungen in einander über. Ihre Centra bilden *mehr als zwei* Raumgitter. Solche Strukturen hält aber *Fedorow* für nicht wahrscheinlich; sie verstossen gegen seine obige Annahme. Er verwirft also alle diejenigen, die nur Schraubenaxen enthalten¹⁵⁶⁾, während gerade sie es waren, die *Sohncke* veranlassten, über die *Bravais'sche* Theorie und die Idee der parallelen Orientierung hinauszugehen.

Übrigens ist die *Fedorow'sche* Vorstellung in sich nicht völlig konsequent. Er postuliert einerseits, dass der Krystall sich aus parallel orientierten konvexen Paralleloedern aufbaut, andererseits sind die beiden Paralleloeder, die bei den hemisymmorphen Systemen zusammen den Fundamentalbereich der Translationsgruppe bilden, nicht parallel orientiert; erst ihre Verbindung stellt einen Bereich dar, der sich in paralleler Lage durch den ganzen Raum wiederholt; dieser aber ist nicht mehr konvex. Allerdings lässt sich diese Inkonsequenz im Rahmen der *Fedorow'schen* Vorstellungen nicht vermeiden¹⁵⁷⁾.

Gemäss dem Vorstehenden ist nach *Fedorow* für die Struktur der Krystallsubstanz nicht allein die *Symmetrie* sondern auch die *Form der bezüglichen Paralleloeder* und ihre *Teilung in Stereoder*¹⁴⁶⁾ charakteristisch. Die Struktur ist also ausser durch die Symmetrie auch durch die Art der Raumteilung bedingt; erkennbar ist sie an der Symmetrie, an den Wachstumsrichtungen und den „polymorphen Varia-

156) Hiergegen polemisiert *Barlow*, Zeitschr. f. Kryst. 27 (1896), p. 449.

157) *Fedorow* bezeichnet die Gesamtmolekel auch als zusammengesetztes Paralleloeder und sagt, dass hier nur die untergeordneten Molekeln einfache Paralleloeder sind; die Paralleloeder „im strengen Sinn des Worts“ seien überall parallel orientiert. Vgl. Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 116.

tionen¹⁵⁸). Er gelangt so zu so vielen verschiedenen Strukturarten, als es Raumteilungen der eben genannten Art giebt und zwar zu 353 symmorphen, zu 287 hemisymmorphen und zu 1725 asymmorphen¹⁵⁹). Er unterscheidet schliesslich noch ordinäre und extraordinäre. Diese Unterscheidung kommt nur für symmorphie und hemisymmorphie in Frage; extraordinär sind die Strukturen, resp. Raumteilungen, wenn die Paralleloeder Φ , die man aus den Fundamentalbereichen bilden kann, nicht so sind, dass alle charakteristischen Axen durch ihre Centra gehen, sondern wenn sie teilweise auf der Oberfläche liegen. Auch diese hält *Fedorow* nicht für krystallographisch wahrscheinlich¹⁶⁰).

Die Analogie zu *Häuy* tritt auch in *Fedorow's* Ansichten über Spaltbarkeit zu Tage¹⁶¹). Die Spaltung soll immer so eintreten, dass sich alle Paralleloeder längs der gleichen Flächen von ihren benachbarten trennen; dies kann längs einer, zweier und dreier Flächen geschehen. Als Spaltungsebenen treten daher solche auf, die zu den Grenzflächen oder Diagonalfächen der Paralleloeder Φ parallel sind.

47. Die Kugelpackungen. *W. Barlow*¹⁶²) ist der erste gewesen, der die regelmässigen Kugelpackungen ableitete und sie benutzte, um mit ihnen ein Bild gewisser symmetrischer Strukturen zu gewinnen. Auch hat er sie bereits in Bezug auf ihre Dichte untersucht.

Ausführlicher hat sich *Lord Kelvin* mit derartigen Packungen beschäftigt. Seine Vorstellungen berühren sich mit denjenigen von *Fedorow*, ohne jedoch vorläufig nähere Beziehung zu den Symmetriefragen zu besitzen¹⁶³). *Lord Kelvin* geht von der *Bravais'schen* Theorie

158) Vgl. besonders Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 66, 21 (1893), p. 590.

159) Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 218.

160) Die Ansichten *Fedorow's* laufen darauf hinaus, dass er nicht allein die Form der Bereiche, sondern auch ihre Lage zu den Axen und Ebenen der Gruppe, d. h. also, ihre gegenseitige Lage in Betracht zieht. Es gibt Gruppen, die die gleiche Axenverteilung enthalten, und zwar in der Weise, dass alle Axen bei der einen Gruppe Drehungsaxen, bei der anderen Schraubenaxen sind. Die möglichen Paralleloeder sind in beiden Fällen die gleichen, z. B. quadratische oder sechsseitige Säulen, sie haben auch gleiche Lage zu den einzelnen Axen, ihre Lage zueinander ist aber verschieden. Im ersten Falle bilden ihre Grundflächen horizontale Schichten, im zweiten sind sie schraubenartig gelagert. Nur die erste Lagerung hält *Fedorow* für krystallographisch möglich, die zweite, die einer asymmorphen Struktur entspricht, nicht.

161) Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 70.

162) Nature 1883, Nr. 738, p. 186 und 205. Vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 21 (1893), p. 692 sowie die ausführliche Darstellung in den Proc. Roy. Soc. Dublin N. S. 8 (1898), p. 527.

163) Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 16 (1889), p. 693; Proc. Roy. Soc. London

aus, hat sie aber so umgebildet, dass er zum Gitter ebenfalls die Bereiche Φ konstruiert, und in ihnen die Krystallbausteine sieht. Er hat insbesondere auch solche regelmässigen Strukturen aufgestellt, bei denen die gitterartig angeordneten Bausteine einander in Punkten berühren, und geprüft, wann sie die höchste mechanische Stabilität besitzen. Die einfachsten Strukturen dieser Art sind die oben erwähnten Kugelpackungen¹⁶⁴). Die Centra der Kugeln, die eine und dieselbe Kugel berühren, bilden immer eines der vier regulären Paralleloeder Φ ; die Zahl dieser Kugeln kann 6, 8 und 12 betragen. Die am wenigsten dichte und stabile Packung ist diejenige, bei der jede Kugel von 6 andern berührt wird, so dass Φ ein Würfel ist; die dichteste und stabilste ist diejenige, bei der es 12 sind, die ein reguläres Rhombendodekaeder bestimmen; je 8 Kugeln treten für die sechsseitige Säule und das Kubooktaeder auf¹⁶⁵).

Durch affine Veränderung kann man derartige Packungen aus Ellipsoiden erhalten, die sich je nur in einem Punkt berühren; dabei gehen die regulären Paralleloeder in diejenigen über, die *Fedorow* als normale (Nr. 46) bezeichnet. Man kann also Kugeln und geeignete Ellipsoide so lagern, dass ihre Symmetrie und Struktur mit derjenigen eines der 14 Raumgitter, d. h. also mit der Holoedrie eines der sieben Krystallsysteme identisch ist¹⁶⁶).

Die dynamischen Vorstellungen über das molekulare Verhalten der Krystallsubstanz, die Lord *Kelvin* auf Grund dieser Strukturhypothese ausgebildet hat, beruhen wesentlich darauf, dass die Molekeln von anziehenden und abstossenden Kräften bewegt werden, die in den Molekelcentren ihren Sitz haben, und deren Intensität von der Entfernung abhängt¹⁶⁶). Für manche Erscheinungen benutzt er auch die Vorstellung, dass man zwei Molekelsysteme, die der dichtesten Packung entsprechen, bei denen also jede Molekel von 12 andern rhombendodekaedrisch umgeben ist, in gewisser Weise kombiniert, und zwar so, dass jede Molekel des einen Systems von je vierein des andern Systems in der Weise umgeben ist, dass diese ein reguläres Tetraeder bilden, und jene dessen Mittelpunkt innehat¹⁶⁷).

55 (1894), p. 1 u. *The Molecular Tactics of a Crystal*, Oxford 1894. Vgl. auch *Math. u. phys. papers* 3, p. 395.

164) Sie werden auch schon in *Fedorow's* Gestaltenlehre (1885) erwähnt. Vgl. auch *Zeitschr. f. Kryst.* 28 (1897), p. 232. Vgl. auch *E. Everett*, *Proc. Lond. Math. Soc.* (2) 1 (1904), p. 437.

165) Rein geometrisch sind es beim Kubooktaeder 14 Kugeln; diese durchdringen aber einander. Materielle Kugeln giebt es daher nur acht.

166) *Phil. Mag.* (5) 36 (1893), p. 414 u. *Proc. Roy. Soc. London* 54 (1894), p. 59.

167) *Phil. Mag.* (6) 4 (1902), p. 139. Vgl. auch ähnliche Vorstellungen in

*Barlow*¹⁶⁸⁾ und im Anschluss an ihn *W. J. Sollas*¹⁶⁹⁾ haben die Strukturen *Lord Kelvin's* so verallgemeinert, dass sie auch Kugeln von zwei und drei verschiedenen Grössen benutzen, einerseits um möglichst dichte Lagerungen herbeizuführen, andererseits um Bilder solcher Substanzen zu gewinnen, bei denen man die Molekel (um dem verschiedenen Molekularvolumen der einzelnen chemischen Bestandteile gerecht zu werden) als aus zwei und drei verschiedenen Atomen oder Atomgruppen bestehend betrachten muss. *Barlow* macht überdies für ihre Wirkung aufeinander solche Annahmen, dass die Molekeln dem Ziel der dichtesten Lagerung zustreben.

Der Problem der dichtesten Kugelpackungen ist einer mathematischen Verallgemeinerung fähig, indem man die Kugeln durch irgend welche kongruente *konvexe*, sich nirgends durchdringende Körper ersetzt. Eine erste Lösung desselben, die jedoch nicht fehlerfrei ist, gab *Lord Kelvin*¹⁷⁰⁾. Nach ihm giebt es nur solche Packungen, bei denen sich jeder einzelne Körper entweder auf die Oberfläche von 12 anderen stützt, die ein Rhombendodekaeder bilden, oder aber von 14, die ein Kubooktaeder bilden. Eine abschliessende Behandlung verdankt man *H. Minkowski*¹⁷¹⁾. Er bestimmt, falls der konvexe Körper *K* — den man übrigens als Körper mit Mittelpunkt voraussetzen darf — *beliebig* gegeben ist, dasjenige aus den Körpermitten bestehende Gitter, das für ihn die dichteste Lagerung bewirkt; er findet insbesondere, dass dieses auf *drei* verschiedene typische Arten möglich ist; darunter eine, die *Lord Kelvin* entgangen ist¹⁷²⁾. Es bleibt noch die Frage, ob, wenn der Ausgangskörper symmetrisch ist, auch das zugehörige Raumgitter symmetrisch ist, und zwar so, dass auch das *Molekelgitter*

3 (1902), p. 257. Dies stimmt mit gewissen analogen Resultaten über isomorphe Körper überein. Die *Cauchy'sche* Molekulartheorie, die mit Centralkräften zwischen punktuellen Molekeln operiert, führt im Gebiet der Elastizitätstheorie zu einer unrichtigen Gleichung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten. Dies wird durch den *Poisson'schen* Ansatz, der den Molekeln ihre Körperform lässt, und demgemäss mit Kräften und Kräftepaaren operiert, vermieden. Vgl. auch die ausführliche Darstellung von *W. Voigt*, Abhandl. d. Gött. Ges. d. Wiss. Bd. 34 (1887).

168) Report of the British Assoc. 1891, p. 581 u. Zeitschr. f. Kryst. 29, p. 433 (1898).

169) Proc. Roy. Soc. London 63 (1898), p. 270 u. 67 (1900), p. 495.

170) The Baltimore Lectures on molecular dynamics, 2. Aufl., London 1904, p. 618 ff.

171) Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. 1904.

172) *Lord Kelvin* geht bei seinem Ansatz von der nicht zutreffenden Annahme aus, dass bei der dichtesten Lagerung immer vier sich gegenseitig berührende Körper auftreten, wie bei den Kugeln.

selbst Symmetrie besitzt; insbesondere ob man zu Molekelgittern für jede der 32 Symmetrieklassen gelangt. Erst dann würden diese Packungen im Sinne der Strukturtheorien der Symmetrie der Krystalle entsprechen. Diese Frage ist bisher nicht untersucht worden.

Fedorow, der in seiner Gestaltenlehre die Kugelpackungen ebenfalls abgeleitet hat, hält die Vorstellung von Lord *Kelvin* deshalb für nicht wahrscheinlich¹⁷³), weil die Krystalle nicht die Tendenz zeigten, die rhombendodekaedrischen Formen auszubilden, die den dichtesten Packungen entsprechen, sondern vielmehr solche Formen, die bei einem Minimum der Oberfläche den grössten Inhalt haben, nämlich die kubooktaedrischen¹⁷⁴).

48. Beziehungen der verschiedenen Strukturtheorien zu einander. *L. Sohncke* hat in seinen Arbeiten dem Begriff der regelmässigen Anordnung nicht die in Nr. 41 erörterte allgemeine Bedeutung gegeben. Er ging von der beschränkenden Annahme aus, dass die Regelmässigkeit in *Deckbewegungen* resp. in der *Kongruenz* des Molekelhaufens mit sich zum Ausdruck kommt¹⁷⁵) und operiert deshalb nur mit *Bewegungsgruppen*. Die Bewegungsgruppen führen jedoch, wenn man die Molekel *beliebig* annimmt, ihrer Natur nach nur zu Molekelhaufen mit *Axensymmetrie*. Dies tritt in *Sohncke's* ersten Arbeiten nicht deutlich hervor, weil er in ihnen nicht mit den Molekelhaufen, sondern mit den Punktsystemen operierte und im Punkt gelegentlich nicht den *formalen*, sondern den *wirklichen* Vertreter der Molekel sah. Punktsysteme, deren Symmetrie über diejenige der bezüglichen Bewegungsgruppe hinausgeht, kann man dann, wenn überhaupt, nur so ableiten, dass man dem konstituierenden Punkt eine *besondere Lage* zu den Axen der Gruppe anweist¹⁷⁶). Die Symmetrie der Struktur beruht aber dann nicht ausschliesslich auf der Anordnung, sondern auch auf der Symmetrie der Molekel, ähnlich wie es bei den *Bravais'schen* Gittern der Fall ist.

Sohncke hat deshalb, als die Arbeiten von *Fedorow* und *Schönflies* erschienen waren, seine Theorie etwas erweitert¹⁷⁷). Er meinte, alle

173) Zeitschr. f. Kryst. 28 (1898), p. 232.

174) Vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 27 (1897), p. 43, wo *Fedorow* zeigt, dass bei gegebenen Volumen mit höherer Symmetrie die Oberfläche kleiner wird.

175) Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur, p. 28. Es muss auffallen, dass *Sohncke* im Gegensatz hierzu bei der Ermittlung aller regelmässigen ebenen Punktsysteme die Regelmässigkeit im Sinne von Nr. 41 gefasst hat. Vgl. J. f. Math. 77 (1873), p. 48.

176) Für die Verwendung der 65 Gruppen zur Erzeugung von Punktsystemen bestimmter Symmetrie vgl. *L. Wulff*, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 503 ff.

177) Zeitschr. f. Kryst. 14 (1888), p. 426 u. 25 (1896), p. 529

Fälle zu umfassen, wenn er den erzeugenden Raumpunkt durch eine Gruppe von n Punkten ersetzt, die nunmehr zusammen die erzeugende Molekel versinnbildlichen. Die Einführung dieser n -Punktner hat übrigens einen doppelten Zweck. Ein aus einer Raumgruppe abgeleitetes Punktsystem kann nämlich infolge der Symmetrie des Punktes, die derjenigen einer *Kugel* gleich ist, unter Umständen eine höhere Symmetrie erhalten, als der bezüglichen Raumgruppe entspricht¹⁷⁸⁾; in einem solchen Fall soll der unsymmetrische n -Punktner die Symmetrie des Punktsystems *negativ* beeinflussen. Er soll sie zweitens auch *positiv* beeinflussen, was natürlich nur bei besonderer Wahl der n Punkte möglich ist¹⁷⁹⁾.

Zu diesem Behuf genügt es aber Zwei-Punktner zu verwenden, und zwar ist dies für alle diejenigen Krystalle nötig, die einer Gruppe zweiter Art entsprechen. Ist nämlich \mathcal{G} irgend eine Gruppe zweiter Art und \mathcal{G}' die in ihr enthaltene Bewegungsgruppe, so hat man zu dem Punktsystem, das mit \mathcal{G}' gebildet ist, nur diejenigen Punkte hinzuzufügen, die sich aus ihnen durch die in \mathcal{G}' enthaltenen Operationen zweiter Art ergeben. Dabei sind die Punkte von \mathcal{G}' Vertreter von kongruenten Molekeln, die übrigen Punkte vertreten Molekeln, die ihnen spiegelbildlich gleich sind; je zwei von ihnen zusammen bilden die erzeugende Molekel im Sinne *Sohncke's*. Beschränkt man also *Sohncke's* erweiterte Theorie auf den vorstehend genannten Fall, so ist sie von der reinen Strukturtheorie geometrisch nur in der Bezeichnung unterschieden. Allerdings ist die Frage, wie der zweite Raumpunkt anzunehmen ist, gerade die Hauptsache, und ihre volle Beantwortung ist nichts anderes als die Ableitung der 165 Gruppen zweiter Art.

Die Beziehung der *Bravais'schen* Theorie zu den allgemeineren Strukturtheorien ist bereits in Nr. 40 angedeutet worden. Konstruiert man um die Gitterpunkte die Paralleloeder Φ , so enthält jedes von ihnen je eine *Bravais'sche* Molekel. Löst man die *Bravais'schen* Molekeln in ihre N gleichartigen Bestandteile auf, so liegen diese N Bestandteile symmetrisch um die Gitterpunkte herum und man kann Φ in N einander teils kongruente, teils spiegelbildliche Teile zerlegen, so dass jeder dieser Teile einen dieser Bestandteile einschliesst. Jeder dieser Teile stellt überdies einen Fundamentalbereich φ derjenigen

178) Ein einfaches Beispiel liefert die cyklische Gruppe C_n , die zu n Ecken eines regulären n -Ecks als zugehörigem Punktsystem führt. Dieses Punktsystem gestattet *stets* auch Umwendungen um die Symmetrieaxen des Polygons.

179) Einzelne Systeme obiger Struktur gab bereits *I. Haag* an, Programm d. Gymn. Rottweil, 1887.

Gruppe \mathcal{G} dar, die den allgemeineren Molekelhaufen in sich überführt, der durch Auflösung jeder *Bravais'schen* Molekel in ihre N Bestandteile entstanden ist.

Ist dagegen \mathcal{G} *irgend eine andere* Raumgruppe, so existiert zwar für sie (Nr. 42) immer noch eine Gruppe von Translationen und man kann zu ihr resp. um die Gitterpunkte immer noch die Fundamentalbereiche Φ des Gitters konstruieren. Auch jetzt noch liegen in jedem Φ die N Punkte, die den N Molekeln entsprechen, aber sie liegen nicht mehr symmetrisch gegen die Mittelpunkte von Φ , sondern haben allgemeinere Lage. Demgemäss bilden auch die zu ihnen gehörigen N Fundamentalbereiche φ nicht mehr das konvexe Paralleloeder Φ , sondern ein komplizierteres konkav-konvexes Paralleloeder, das ebenfalls ein Fundamentalbereich φ_x des Gitters ist; und dieses Paralleloeder füllt ebenfalls in gleicher Orientierung lückenlos den Raum aus. Man hat also auch hier lauter parallel orientierte Molekelkomplexe¹⁸⁰⁾.

Für die Anschauung ist es einfacher, auch in diesen Fällen von den Bereichen Φ und ihrer Anordnung auszugehen, in jeden von ihnen die N Molekeln hineinzusetzen¹⁸¹⁾ und mit N in einander stehenden Gittern zu operieren (Nr. 42). Man darf aber nicht vergessen, dass eine *beliebige* Wahl dieser N Molekeln in Φ die Symmetrie der Struktur nicht verbürgt, und dass dies nur dann der Fall ist, wenn ihre Lage eine solche ist, wie sie einer der 230 Gruppen \mathcal{G} entspricht¹⁸²⁾.

Um endlich die *Fedorow'schen* Strukturen in dieser Hinsicht zu charakterisieren, ist zunächst folgendes zu bemerken. Man kann die ganz allgemeine Frage stellen, wie man überhaupt die Krystalsymmetrie zerlegen kann, so dass ein Teil durch die Molekelsymmetrie repräsentiert wird, während der andere Teil in der Anordnung, also der eigentlichen Struktur zum Ausdruck kommt. Die mathematische Erörterung dieser Frage führt zu folgendem Resultat¹⁸³⁾. Ist \mathcal{G} irgend eine der 230 Raumgruppen, so kann es vorkommen, dass

180) Es kann hier nicht erörtert werden, ob es krystallographisch zweckmässiger ist, die Molekeln oder die Molekelkomplexe als die individuellen Einheiten aufzufassen.

181) In dieser Weise hat *Mallard* die von ihm benutzten allgemeinen Strukturen konstruiert; vgl. Anm. 57.

182) Die Krystallographen haben hierauf nicht immer Rücksicht genommen; vgl. *Mallard* a. a. O. u. *Lord Kelvin* a. a. O.

183) *Schönflies*, Krystalsysteme, p. 601 und Nachr. d. Götting. Ges. d. Wiss. 1890, p. 239.

☉ eine der 32 Punktgruppen als Untergruppe enthält; sie sei G' . Es giebt dann unendlich viele Punkte des Raumes, durch die alle für G' charakteristischen Symmetrieelemente hindurchgehen; um diese Punkte herum ordnen sich die Fundamentalbereiche zu symmetrischen Polyedern P zusammen, die die Symmetrie der Gruppe G' besitzen, und die sich ebenfalls lückenlos durch den Raum fortsetzen. Man könnte daher auch in diesen Polyedern P , resp. in den in ihnen enthaltenen Molekelkomplexen, deren Symmetrie der Gruppe G' entspricht, die Einheit des Aufbaues erblicken.

Die Strukturen, die *Fedorow* allein als krystallographisch wahrscheinlich hält, sind nun dadurch definierbar, dass bei ihnen die Gruppe G' entweder geradezu diejenige Gruppe G ist, die mit ☉ isomorph ist, oder diejenige Untergruppe von G , die aus allen Bewegungen von G besteht. Dem ersten Fall entsprechen die symmorphen Systeme, dem zweiten Fall die hemisymmorphen. Im ersten Fall ist also wie bei *Bravais* die Symmetrie der Krystallmolekel mit der spezifischen Krystalsymmetrie identisch; im zweiten zerfällt der Krystall in zwei Arten spiegelbildlich gleicher Molekeln, deren Axensymmetrie mit der spezifischen Krystalsymmetrie übereinstimmt und deren Centra zwei Raumgitter bilden. Dies sind diejenigen Strukturen, die *Fedorow* zu den *Bravais*'schen hinzufügt. Eine weitere Eigenschaft der *Fedorow*'schen Vorstellungen ist dann noch die für ihn charakteristische Bevorzugung der vier obengenannten Parallelfächner und ihre Bedeutung für die Ausbildung der Krystallflächen.

C. Zur Prüfung der Strukturtheorien an der Erfahrung.

Von O. Mügge in Königsberg.

49. **Einleitung.** Nachdem die 32 Symmetrieklassen der endlichen Figuren bekannt geworden waren, sind mit Hilfe von Winkelmessungen und Beobachtung der Ätzfiguren, des pyroelektrischen Verhaltens, Untersuchung auf Zirkularpolarisation u. a. unter den natürlichen und künstlichen Krystallen Vertreter von 29 jener Klassen aufgefunden, während von drei Klassen (tetragonal-sphenoidische Tetartoedrie; hexagonal-trigonale Hemiedrie¹⁸⁴) und Tetartoedrie) solche bisher nicht oder nicht mit Sicherheit bekannt geworden sind. Diejenigen Elemente dagegen, welche geeignet wären für Krystalle derselben Symmetrieklasse G die jedem einzelnen zukommende Raum-

¹⁸⁴) Hierher gehört nach den Untersuchungen von *H. Dufet* (Bull. soc. franç. de min. 9 (1886), p. 36) das zweibasische Silberorthophosphat.

klasse \mathcal{G} zu bestimmen, nämlich die Zahl der Arten der parallel denselben Richtungen verlaufenden Axen und Ebenen der einfachen und zusammengesetzten Symmetrie und die Grösse der Deckschiebungen, sind bisher in keinem Falle vollständig und unzweifelhaft bekannt, vielmehr nur z. T. und mit einiger Wahrscheinlichkeit und auch dies nur für wenige Krystalle ermittelt. Auch nach Bestimmung der Raumgruppe würde zur vollständigen Kenntnis der Struktur noch erforderlich sein die Fixierung der Lage der Kristallmoleküle zum Axensystem der Gruppe bzw. zum Fundamentalbereich (vgl. *Schoenflies* Nr. 20) wie die Bestimmung von Form und Beschaffenheit der Moleküle¹⁸⁵), Aufgaben, deren Lösung noch kaum in Angriff genommen ist.

50. Formen der Krystalle. Vielfache Versuche sind gemacht worden, aus der Art und Grösse der auftretenden Formen wenigstens die Art des Raumgitters, d. h. das primitive Tripel der drei kleinsten Deckschiebungen festzustellen. Aus dem Umstande, dass Flächen mit komplizierten Indizes nur selten auftreten, solche aber nur sehr dünn mit Netzknoten besetzt sein würden¹⁸⁶), hat man geschlossen, dass an jedem Krystall diejenigen Flächen vorherrschen werden, welche am dichtesten mit Teilchen besetzt sind¹⁸⁷). Damit steht in guter Übereinstimmung, dass, wie zuerst *P. Curie*¹⁸⁸) dargelegt hat, an einem Krystall *ceteris paribus* diejenigen Flächen zur Ausbildung gelangen werden, für welche die Oberflächenspannung im Kontakt mit der Mutterlauge ein Minimum ist, was dann eintritt, wenn die Oberfläche so dicht wie möglich mit Teilchen besetzt ist¹⁸⁹). Die Anwendung

185) *Schoenflies*, Krystallsyst. u. Krystallstruktur 1891, p. 609.

186) Da eine jede Ebene eines regelmässigen Punktsystems, welche unendlich viele Punkte desselben enthält, einer Ebene, welche durch drei Punkte eines seiner Raumgitter geht, parallel ist, gilt das Rationalitätsgesetz auch für jede solche Ebene (*Sohncke*, Ann. Phys. Chem. 16 (1882), p. 489).

187) *Schoenflies* Nr. 38, Anm. 119.

188) *P. Curie*, Bull. soc. franç. de min. 8 (1885), p. 145.

189) Nach *Mallard* (*Traité de cristallographie* 1 (1879), p. 303) sind die inneren Kräfte, die auf einen in seiner Mutterlauge wachsenden Krystall an der Oberfläche einwirken, im allgemeinen erheblich grösser als die äusseren, namentlich von der Lösung ausgehenden. Gleichgewicht zwischen beiden kann nur bestehen, wenn erstere hinreichend klein werden, was dann am ehesten eintreten soll, wenn die Maschen der Grenzflächen möglichst eng werden. — Für die Berechnung der Netzdichten bestimmter Ebenen in den Raumgittern hat *Bravais* (*Études cristall.* in Journ. de l'éc. polyt. 20, Paris 1851, p. 156) Formeln entwickelt; die Lage der Punkte in beliebigen Ebenen einiger Sohncke'scher Punktsysteme regulärer Symmetrie ist von *Fr. Haag* untersucht (*Zeitschr. f. Kryst.* 15 (1889), p. 589). Das von *Fr. Haag* (*Die regulären Krystallkörper*, Progr. Gymn. Rottweil 1887) für reguläre Krystallformen berechnete Verhältnis zwischen

dieses Grundsatzes wird, abgesehen davon, dass eine *quantitative* Beziehung zwischen Netzdichte und Flächen-Häufigkeit und -Grösse dadurch nicht gegeben ist, durch folgende, z. T. schon von *Bravais*¹⁹⁰⁾ selbst hervorgehobene Umstände sehr erschwert bzw. unmöglich gemacht:

a) Die Indices der Krystallflächen sind nicht immer einfache Zahlen¹⁹¹⁾; auch bei den an den Krystallen vorherrschenden Flächen sind sie vielfach nur vicinal zu solchen¹⁹²⁾.

b) Welche Flächen für Krystalle einer Art als die herrschenden zu betrachten sind, wäre nur durch eine umfangreiche statistische Untersuchung aller an *allen* Krystallen dieser Art bekannten Flächen zu ermitteln. Das Resultat einer solchen Untersuchung wäre gleichwohl von geringem Gewicht, denn es ist bekannt, wie auch nach *P. Curie's* Hypothese zu erwarten, dass der Habitus der Krystalle in hohem Grade von den Umständen bei ihrer Bildung abhängt, derart, dass z. B. bei künstlichen Krystallen durch bestimmte Zusätze zur Mutterlauge ein vollständiger Wechsel der auftretenden Formen bewirkt werden kann, ohne dass die Struktur, soweit sie in den physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt, eine merkliche Änderung erfährt¹⁹³⁾.

c) Die Raumgitter sind ihrem Begriffe nach zentrisch-symmetrisch, daher Fläche und Gegenfläche gleichartig erscheinen, während dies bei Krystallen durchaus nicht allgemein der Fall ist.

Die schon von *Frankenheim*¹⁹⁴⁾ und *Bravais*¹⁹⁵⁾ angestellten, dann

Oberfläche und Volumen ist ebenfalls von physikalischer Bedeutung, u. a. für die absolute Grösse der Krystalle.

190) *Bravais*, l. c. 20, p. 168.

191) Solche mit komplizierten Indizes sind z. B. beobachtet am Anatas (*Seligmann*, Zeitschr. f. Kryst. 11 (1886), p. 337), am Wolfsbergit (*Penfield* und *Frenzel*, Amer. Journ. of sc. 4 (4) (1897), p. 27) u. a.

192) Vgl. *M. Schuster*, Tschermaks min. u. petr. Mitteil. 5 (1883), p. 397, u. 6 (1885), p. 301 (Danurit), ferner *Miers*, London, Phil. Trans. Roy. Soc. 202 A (1903), p. 459. Danach ändern sich die Indices der Vicinalflächen der Alaunoktaeder während des Wachstums derselben und zwar bemerkenswerterweise nicht stetig, sondern sprungweise.

193) Z. B. Steinsalz, Alaun. Wird die Formänderung durch Aufnahme von Farbstoffen hervorgerufen, so können diese in sonst farblosen Krystallen Pleochroismus bewirken (*Gaubert*, Bull. soc. franç. de min. 23 (1900), p. 211; 25 (1902), p. 223; 28 (1905), p. 180), mit welchem öfter geringe Änderungen der Brechungsexponenten Hand in Hand gehen (*Dufet*, Bull. soc. franç. de min. 13 (1890), p. 271; *Hlawatsch*, Zeitschr. f. Kryst. 27 (1897), p. 605).

194) System der Krystalle in Leopoldina, Nova Acta Acad. nat. cur. 19 (1842), p. 471. Die Ordnungen, in welchen dort die bis dahin bekannten natür-

von *Sohncke*¹⁹⁶), *Mallard*¹⁹⁷), *v. Fedorow*¹⁹⁸), *Muthmann*¹⁹⁹) und *Tutton*²⁰⁰) u. a. wiederholten Versuche, die Krystallen bestimmter Art zukommende Struktur aus der Art, Häufigkeit und Grösse der auftretenden Krystallflächen zu ermitteln, sind daher alle mit grosser Unsicherheit behaftet und haben gerade für die wenigen Krystalle, über deren Struktur, wenn man sie als raumgitterartig annimmt, sich etwas Sicheres aussagen lässt, meist zu Ergebnissen geführt, welche mit den nach anderen, sichereren Methoden gewonnenen in Widerspruch stehen. Ebenso können die Betrachtungen von *G. Friedel*²⁰¹), der den Zwillingsflächen eine besonders grosse Bedeutung für die Struktur zuschreibt, nicht befriedigen. Er geht von der Thatsache aus, dass manche Krystalle (sog. mimetische) Zwillingsbildung namentlich nach solchen Flächen und Kanten eingehen, welche für ihren Flächenkomplex nahezu, aber im allgemeinen nicht ganz, Symmetrieebenen bzw. Symmetrieachsen sind, gewisse Flächen des einen Krystalls daher gewissen (im allgemeinen physikalisch ungleichwertigen) des zweiten nahezu parallel werden. Schreibt man den Krystallen also Raumgitterstruktur zu, so wird nahezu in der Verlängerung gewisser Punktreihen des einen Gitters über die Grenzfläche beider hinaus eine Punktreihe des zweiten liegen; dasselbe gilt von den Netzebenen. *Friedel* macht nun die Annahme, dass allgemein dieser Umstand wesentlich für das Zustandekommen einer Zwillingsverwachsung sei, dass man daher unter den für eine Krystallart möglichen und nach ihrem

lichen und künstlichen Krystalle zusammengefasst sind, entsprechen je einer seiner Strukturarten.

195) *Études* 1, p. 171—191. Es werden dort als Beispiele für die Raumgitter einzelne Minerale namhaft gemacht; *Br.* giebt aber keine eingehende Begründung, sondern empfiehlt seine Annahmen mehr den Beobachtungen der Mineralogen.

196) Namentlich *Zeitschr. f. Kryst.* 13 (1888), p. 230.

197) *Traité de crist.* 1, cap. XVI, 1879.

198) *Zeitschr. f. Kryst.* 20 (1892), p. 74. Die hier für die als Metaléicit und Metaboracit bezeichneten Modifikationen des Leucit bzw. Boracit angegebenen Strukturen sind mit ihrem optischen Verhalten in Widerspruch; auch ist nicht ersichtlich, worauf sich die Annahme dieser Strukturen und der für Perowskit angenommenen gründet.

199) *Zeitschr. f. Kryst.* 22 (1894), p. 520. Die dort für das Monokaliumphosphat und Verwandte zum Zweck der Berechnung des sog. topischen Axenverhältnisses angenommene Struktur erscheint sehr unsicher, abgesehen davon, dass die angenommene Symmetrieklasse sich als nicht richtig erwiesen hat.

200) *Zeitschr. f. Kryst.* 24 (1895), p. 26.

201) *Études sur les groupements cristallins* (*Bull. soc. de l'industrie minérale* (4) 3 u. 4, Saint-Étienne 1904).

Habitus wahrscheinlichen Gittern dasjenige wählen müsse, bei welchem möglichst viele Punktreihen des einen Gitters und möglichst nahe in die Verlängerung des damit verzwilligten fallen. Abgesehen davon aber, dass das Gitter eines Krystalls so nicht eindeutig zu bestimmen ist, muss es sehr zweifelhaft erscheinen, ob die Annahme *Friedel's allgemein* berechtigt ist. In Wirklichkeit ist z. B. das nach diesem Gesichtspunkte für ein mimetisches Mineral, nämlich Aragonit, angenommene Raumgitter mit den einfachen Schiebungen desselben nicht verträglich (vgl. S. 489 u. Anmerkung 226).

Nach *v. Fedorow*²⁰²) entsprechen die „Wachstumsrichtungen“ eines Krystalls den Flächen seiner Paralleloeder, welche die Form der Molekülsphäre für ihn vorstellen. Zu einer jeden Fläche des Paralleloeders gehört eine (dazu im allgemeinen nicht senkrechte) Wachstumsrichtung, deren Indices bei geeigneter Orientierung die gleichen sind und nur die Werte 0 und 1 annehmen. Die Paralleloeder sind nach seinen Beobachtungen über das Wachstum²⁰³) in allen Fällen die durch die kleinste Oberfläche bei gleichem Volumen ausgezeichneten Heptaparalleloeder. Später²⁰⁴) ist *v. Fedorow* durch die Diskussion der Indices der Flächen von acht flächenreichen regulären Krystallen zu dem Schluss geführt, dass sämtlichen regulären Krystallen hexaedrische Struktur zugeschrieben werden muss; indessen ist er neuerdings²⁰⁵) zu der Überzeugung gekommen, dass das bis jetzt von ihm „angewandte Verfahren nicht imstande ist, auf festem Boden die Strukturart aufzuklären“.

*F. Becke*²⁰⁶) schliesst aus der wichtigen Rolle, welche die Oktaederflächen bei der Ätzung des Flussspates, und zwar unabhängig von der Natur des Ätzmittels spielen, dass ihnen eine besondere strukturelle Bedeutung zukomme, welche sich vermutlich auch in der oktaedrischen Spaltung zeigt und auf eine Verwandtschaft mit einem *Bravais'schen* oktaedrischen Gitter (Würfel mit zentrierten Flächen) schliessen lässt.

202) *v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 69.

203) *F.'s* Mitteilungen (auch diejenigen in Zeitschr. f. Kryst. 28 (1897), p. 235) reichen nicht aus, das Gewicht seiner Beobachtungen zu beurteilen. Er betont, dass die Heptaparalleloeder nicht der dichtesten Kugelpackung entsprechen.

204) *v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 36 (1902), p. 223.

205) *v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 40 (1905), p. 530.

206) *F. Becke*, Tschermaks min. u. petr. Mitteil. 11 (1890), p. 421. Ähnlich *H. Baumhauer* am Anatas, Zeitschr. f. Kryst. 24 (1895), p. 255; er betont mit Recht, dass ein Schluss aus Form und Lage der Ätzfiguren auf die Struktur im allgemeinen nicht statthaft ist, da beide mit der Natur, Konzentration und Temperatur des Ätzmittels veränderlich sind.

51. Die Spaltung. Die Fähigkeit der Krystalle, nach ebenen Flächen von bestimmter Lage, nicht aber mit annähernd gleicher Vollkommenheit auch nach den ihnen nächst benachbarten Ebenen spaltbar zu sein, weist, wie neuerdings u. a. *v. Fedorow*²⁰⁷⁾ und namentlich *G. Friedel*²⁰⁸⁾ betont haben, auf sprungweise Änderung der Kohäsion und damit auf die Unstetigkeit der Krystallsubstanz hin. Sie hat zuerst *Torbern Bergman*²⁰⁹⁾, dann *Hauy* auf die Idee geführt, die Krystalle sich aus kleinen Teilchen von der Form der Spaltungskörper aufgebaut zu denken; diese Teilchen wurden schliesslich von *Bravais*²⁰⁹⁾ durch diskrete Massenpunkte ersetzt. Er berücksichtigte, wie auch schon *Frankenheim*²¹⁰⁾ und später fast alle Autoren, die Spaltungsebenen namentlich bei der Aufstellung der Krystalle, indem er ihnen die einfachsten Indices beilegte. Diese erscheinen dann in den Raumgittern als die am dichtesten besetzten Ebenen, haben gleichzeitig den grössten Abstand, und in ihnen ist daher die zur Ebene parallele (tangential) Kohäsion ein Maximum, die dazu senkrechte ein Minimum. Im Einklang damit steht in der Tat, dass alsdann auch die meisten und namentlich die häufigsten Krystallflächen in der Regel einfache Indices erhalten, dass ferner bei Krystallen mit sehr vollkommener monotoner Spaltbarkeit (z. B. glimmerähnliche Substanzen) die sonst noch auftretenden Krystallflächen meist *steil* zu der Spaltfläche geneigt sind, was also auf grossen Abstand der der Spaltfläche parallelen Netzebenen schliessen lässt; dass endlich bei regulären Krystallen, wo das Verhältnis zwischen Netzdichte und Abstand der Netzebenen für Flächen von einfachen Indices (wie es die Spaltflächen regulärer Krystalle stets sind) keine so extremen Werte annehmen kann wie in Systemen niederer Symmetrie, auch Beispiele so vollkommener Spaltbarkeit wie in letzteren kaum bekannt sind und Analoges auch zutrifft beim Vergleich der Vollkommenheit der Spaltung nach Flächen prismatischer und pyramidalen einfacher Formen mit der nach pinakoidalen. Indessen bemerkte schon *Bravais*, dass die Vollkommenheit der Spaltung nach einer Fläche und die Häufigkeit ihres Vorkommens als Krystallfläche keineswegs stets Hand in Hand gingen, wie es nach seiner Theorie zu erwarten war. In der Tat ist anzunehmen, dass für die Spaltbarkeit beiderseits der Spalt-

207) *v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 15 (1889), p. 116.

208) *G. Friedel*, Bull. soc. franç. de min. 28 (1905), p. 95.

209) Litteratur bei *Sohncke*, Entw. einer Theorie d. Krystallstruktur, 1879, p. 8.

210) *Frankenheim*, Syst. d. Krystalle in Leopoldina, Nova Acta etc. 19² (1842), p. 471.

ebene dieselben Kräfte in Frage kommen, für die Bildung der Krystallflächen ganz verschiedene.

Im Speziellen wäre gegen *Bravais'* Annahme hinsichtlich der Ursache der Vollkommenheit der Spaltung namentlich geltend zu machen, dass danach die Vollkommenheit der Spaltung bei allen nach derselben Form spaltbaren regulären Krystallen genau dieselbe sein müsste, nur undeutlich spaltbare, wie Granat, Analcim, Spinelle etc. neben so vollkommen spaltbaren wie Bleiglanz, Zinkblende etc. dürften nicht vorkommen; auch müsste die Vollkommenheit der hexaedrischen Spaltbarkeit zu der der oktaedrischen und dodekaedrischen allemal in einem konstanten Verhältnis stehen, wenn es, wie angenommen, auf die Qualität der Moleküle nicht ankäme. Das ist indessen kaum zulässig; so ist es denn auch kaum gelungen, durch die Annahme bestimmter Gitter das Vorkommen vollkommener Spaltbarkeit gleichzeitig nach verschiedenen Flächen dem Verständnis näher zu bringen und die Resultate von Versuchen, aus der Spaltbarkeit auf die Art des Gitters zu schliessen, sind z. T. sehr zweifelhaft²¹¹⁾, z. T. unrichtig²¹²⁾.

Wie *Sohncke*²¹³⁾ gezeigt hat, fallen in den regelmässigen Punktsystemen die Bedingungen grössten Abstandes zweier paralleler Nachbarbenen und dichtester Besetzung derselben nicht zusammen, und die Vollkommenheit der Spaltung kann auch bei regulären Krystallen sehr verschiedene Grade annehmen. Dieser Umstand würde also in der Tat regelmässige Punktsysteme zur Erklärung der Spaltbarkeit besser geeignet erscheinen lassen als die Raumgitter, indessen fehlt es jetzt zugleich an einem Kriterium für die Vollkommenheit der Spaltung, weil der Begriff der Netzdichtigkeit wie des Abstandes der Spaltebenen zunächst seinen Sinn verliert. Die von *Sohncke* darüber (l. c.) gemachten Annahmen sind im Grunde willkürlich, auch auf bestimmte Krystalle nicht anwendbar, da bei keinem über die das Punktsystem bestimmenden Konstanten auch nur Vermutungen berechtigt sein würden²¹⁴⁾.

211) Vgl. z. B. *W. Muthmann*, Zeitschr. f. Kryst. 15 (1889), p. 73.

212) So an dem krystallographisch und physikalisch von *Tutton* so ausserordentlich sorgfältig untersuchten Kaliumsulfat, das nach seinen einfachen Schiebungen nur ein pseudohexagonales Gitter haben kann (vgl. unt. S. 487, Anm. 226), während ihm *Tutton* (Zeitschr. f. Kryst. 24 (1895), p. 30) auf Grund der Flächenhäufigkeit und Spaltbarkeit ein Gitter nach rechtwinkligen rhombischen Parallelepipedon zuweist.

213) *Sohncke*, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 220.

214) *Sohncke's* Beispiele (l. c.) sind z. T. wenig glücklich, denn die Spaltbar-

Während nach der Annahme *Bravais'* Spaltbarkeit nach beliebigen rationalen Flächen, wenn auch mit ungleicher Vollkommenheit, miteinander verträglich erscheinen, hält *v. Fedorow*²¹⁵⁾ Spaltbarkeit in demselben Krystall nur nach gewissen Ebenen für möglich. Er macht die Annahme, dass, wenn Spaltung eintritt, sämtliche Paralleloeder des einen Teiles sich nach einem und demselben Gesetze von denen des andern, wenigstens in der nächsten Umgebung des Stosspunktes, trennen. Sind z. B. die Paralleloeder Hexaeder und trennen sie sich nur nach *einer* Fläche, so herrscht Spaltbarkeit nach dem Hexaeder, trennen sie sich nach zweien, so ist Spaltbarkeit nach dem Rhombendodekaeder, bei Trennung nach dreien nach dem Oktaeder vorhanden. Da aber die Paralleloeder eines Krystalls im allgemeinen noch mannigfaltige Formen haben können, auch die Umstände, von welchen es abhängt, ob Trennung nach 1, 2 oder 3 Flächen desselben gleichzeitig eintritt, nicht bekannt sind, wird auch bei der *v. Fedorow'schen* Annahme nicht ersichtlich, welche Spaltbarkeiten in demselben Krystall miteinander verträglich sind²¹⁶⁾.

52. Translationsvermögen. Zur Bestimmung der Deckschiebungen, welche für jede Strukturart charakteristisch sind, lassen sich die als *Translationen*²¹⁷⁾ bezeichneten Vorgänge bisher nicht verwenden. Sie bestehen zwar in Bewegungen ganz gleicher Art wie jene gedachten, indem sie keinerlei Änderung in der physikalischen Orientierung der verschobenen Teile nach sich ziehen, indessen ist ihr Betrag naturgemäss stets ein so grosses Vielfaches der kleinsten Deckschiebung, dass auf diese selbst kein Schluss möglich ist. In Einklang mit der Raumgitterstruktur steht aber die Rationalität der Translationsrichtung, und die Thatsache, dass deren Indices stets sehr einfache Zahlen sind, lässt analog wie für die Spaltflächen vermuten, dass der Abstand der Teilchen längs ihnen besonders klein ist; nicht ersichtlich ist aber, weder weshalb nicht auch nach anderen Richtungen von einfachen Indices als den beobachteten Translation möglich ist, noch weshalb die verschobenen Teile gegenüber den in Ruhe gebliebenen längs bestimmten Ebenen, den Translationsebenen, sich abgrenzen, noch weshalb Translation zuweilen nur in *einem* Sinne, nicht auch

keit des Quarzes ist kaum sicher bekannt, die des Orthoklases nach $\{110\}$ vermutlich nur eine Absonderung.

215) *v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 70.

216) Auch die Annahmen von *Barlow* (Zeitschr. f. Kryst. 29 (1898), p. 485), u. *Liveing* (das. 30 (1899), p. 513) erscheinen willkürlich und geben keine Handhabe zur Ermittlung der Struktur.

217) *O. Mügge*, Neues Jahrb. f. Min. etc. 1 (1889), p. 145.

im entgegengesetzten möglich ist. Letzterer Umstand macht es besonders wahrscheinlich, dass auch hier die Form (Qualität) der kleinsten Teilchen von erheblicher Bedeutung ist²¹⁸). — Sollas'²¹⁹) an die Translation des Steinsalzes anknüpfende Vorstellungen über dessen Struktur tragen der Thatsache nicht Rechnung, dass die Translationen keine Änderungen der physikalischen Orientierung nach sich ziehen.

53. Einfache Schiebungen. Die den Translationen ähnlichen und vielfach auch an Krystallen derselben Art beobachteten einfachen Schiebungen nach Gleitflächen sind, wie v. Fedorow²²⁰) gezeigt hat, die einzigen mit der Raumgitterstruktur verträglichen mechanischen Deformationen der Krystalle, bei welchen dieselben ihrer Art nach unverändert bleiben, und zwar können dieselben nach v. Fedorow nur so erfolgen, dass der deformierte Teil in *Zwillingsstellung* zum ursprünglichen entweder nach einer rationalen Fläche oder nach einer rationalen Kante gelangt. Im ersten Falle ist jene rationale Fläche die Gleitfläche, und zugleich erfährt dann eine ausserhalb derselben liegende rationale Richtung keine Änderung ihrer physikalischen Bedeutung; im zweiten Falle ist jene Kante die Gleitrichtung, und eine ausserhalb ihrer Zone gelegene rationale Fläche ändert dann ihre physikalische Bedeutung nicht.

Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit den von Mügge²²¹) angestellten Beobachtungen an Krystallen aller Systeme, speziell auch des triklinen. Nachdem die Theorie dieser Deformationen von Liebisch²²²) unter der Beschränkung behandelt war, dass die Ebene der Schiebung eine Symmetrieebene sei, in welchem Falle die Deformation am einfachsten durch die beiden dann rationalen Kreisschnittebenen des Deformationsellipsoides (vgl. Nr. 24) zu charakterisieren ist, ergab sich aus den Beobachtungen von Mügge²²³), dass dies im allgemeinen nicht der Fall sei, vielmehr zweierlei einfache Schiebungen zu unterscheiden seien. Er charakterisierte die eine durch die rationale Gleitfläche und eine ausser ihr gelegene rationale Richtung, die er „Grundzone“ nannte, die andere durch die rationale Schiebungsrichtung und

218) Auch die (stets mit Translation verknüpften) unelastischen Biegungen und Drillungen haben bisher eine Erklärung aus der Struktur nicht gefunden.

219) Sollas, Proc. Royal Soc. London 63 (1898), p. 285.

220) v. Fedorow, Verhandlg. der k. russischen mineralog. Gesellschaft zu St. Petersburg 26 (1890), p. 433.

221) O. Mügge, Neues Jahrb. f. Mineralogie etc. seit 1883.

222) Th. Liebisch, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. in Göttingen Nr. 15 (1887), p. 435, u. Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 6 (1889), p. 105.

223) O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 6 (1889), p. 274.

die nicht in ihrer Zone gelegene rationale zweite Kreisschnittebene²²⁴).

Bei einer derartigen Deformation wird die physikalische Bedeutung der den deformierten Teil des Krystalls begrenzenden Flächen und Kanten im allgemeinen eine andere, und unter der Voraussetzung, dass eine Netzreihe $[hkl]$, welche in $[h'k'l']$ übergeht, zugleich eine solche Verlängerung oder Verkürzung erfährt, wie sie dem Verhältnis der Abstände der Teilchen in den Richtungen $[hkl]$ und $[h'k'l']$ entspricht, dass also die Zahl der Teilchen für eine Strecke von gegebener Länge bei der Deformation dieselbe bleibt, sind bestimmte Schlüsse auf die Beschaffenheit des Raumgitters möglich²²⁵).

Danach können bei Krystallen des rhombischen Systems mit einfachen Schiebungen nach $\{110\}$, wenn die zweite Kreisschnittebene $\{\bar{1}\bar{3}0\}$ ist, die Teilchen in der Ebene der Schiebung, $\{001\}$, nur angeordnet sein nach Rhomben, und zwar müssen deren Seiten entweder $\{110\}$ oder $\{\bar{1}\bar{3}0\}$ parallel laufen; das Raumgitter würde also gebildet von Säulen oder zentrierten Säulen mit rhombischer Basis²²⁶). Dieselbe Anordnung der Teilchen gilt für monokline Krystalle, wenn sie einfache Schiebungen nach $[110]$ mit $\{h.3h.l\}$ als zweiter Kreisschnittebene eingehen für die durch $[110]$ gelegte orthodomatische Ebene²²⁷), die Struktur solcher Krystalle entspricht der nach klinorhombischen Säulen. Analoge Anordnung wie für die genannten

224) Die Vorstellungen von Sir Will. Thomson (Edinburgh, Proc. Roy. Soc. 1889/90, auch Math. and phys. papers 3 (1890), p. 422) über die einfachen Schiebungen am Kalkspat beruhen auf der Annahme, dass der Kalkspat sich aus Teilchen von der Form abgeplatteter Rotationsellipsoide aufbaut, welche sich im allgemeinen nicht nur längs ihres Äquators berühren und deren Drehung daher ein vorübergehendes Zusammensacken des Ellipsoidhaufens bewirkt, das aber durch eine gleichfalls vorübergehende Deformation der Ellipsoide in dreiaxige aufgehoben wird. Danach wäre zu erwarten, dass derartige Deformationen bei regulären Krystallen, da deren kleinste Teilchen kugelförmig anzunehmen wären, nicht stattfinden könnten. Dem widersprechen die Beobachtungen an den Krystallen des Eisens (O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. etc. 2 (1899), p. 67).

225) O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 14 (1901), p. 289.

226) Derartige Deformationen sind besonders häufig bei pseudo-hexagonalen Krystallen (Typus Aragonit), d. h. solchen, welche nach ihren Winkeln und ihrem Habitus hexagonaler Symmetrie sich nähern und vielfach bei Temperaturänderung in wirklich hexagonale (rhomboëdrische) sich umwandeln. Die Pseudosymmetrieflächen, welche meist gleichzeitig Zwillingflächen sind, fallen mit den Kreisschnittebenen zusammen, und die herrschenden Flächen werden meist solche von grosser Netzdichte. Je grösser die Annäherung an hexagonale Symmetrie, desto geringer die Grösse der Schiebung.

227) Auch für derartige Krystalle gilt die Anm. 226 (Typus Leadhillit).

rhombischen Krystalle in $\{001\}$ gilt auch für solche tetragonale in $\{010\}$, bei welchen einfache Schiebungen mit den Kreisschnittebenen $\{101\}$ und $\{30\bar{1}\}$ möglich sind (z. B. Rutil).

Wenn dagegen die beiden Kreisschnittebenen rhombischer Krystalle gleichartige Flächen sind, etwa (110) und $(1\bar{1}0)$, so ist die *Art* des Netzes in der Schiebungsebene $\{001\}$ zwar nicht zu bestimmen, indessen müssen die Teilchen in $\{001\}$ jetzt entweder nach den Seiten oder den Diagonalen der durch die Kreisschnittebenen bestimmten Rhomben angeordnet sein²²⁸). Schiebungen mit zwei gleichartigen Kreisschnittebenen gehen auch die regulären Krystalle des Eisens ein, und zwar nach (112) und $(\bar{1}\bar{1}2)$; daraus folgt, dass seine Teilchen nicht nach Würfeln mit zentrierten Flächen angeordnet sein können.

Eine *vollständige* Bestimmung der Struktur eines Krystalls hinsichtlich der Art des zu Grunde liegenden Raumgitters würde nach dem Vorigen für manche Krystalle möglich werden durch die Bestimmung der [Elemente von zweierlei einfachen Schiebungen, und zwar müssten dieselben im allgemeinen zueinander weder symmetrisch noch reziprok²²⁹), sondern voneinander unabhängig sein. Derartige Schiebungen sind bisher nur von Krystallen des Leucit bekannt, und zwar dreierlei. Da indessen dabei die Paare der Kreisschnittebenen höchstwahrscheinlich²³⁰) jedesmal aus zwei gleichwertigen Flächen, nämlich (110) und $(1\bar{1}0)$, (101) und $(\bar{1}01)$, (011) und $(01\bar{1})$ bestehen, kann nach obigem nicht auf die *Art* des Raumgitters, sondern nur darauf geschlossen werden, dass seine Maschen in der jedesmaligen Schiebungsebene, nämlich $\{001\}$, bzw. $\{010\}$, bzw. $\{100\}$ entweder den Seiten oder den Diagonalen der durch die obigen Flächenpaare bestimmten Rhomben parallel sind. Da je zwei solche Flächen hier nahezu aufeinander senkrecht stehen, bedeutet dies, dass das Raumgitter nahezu ein reguläres ist, was wieder mit dem Habitus der Krystalle und ihrer Umwandlung in wahrhaft reguläre bei höherer Temperatur in guter Übereinstimmung ist.

Bei einigen Krystallen lässt sich aus der Bestimmung der ein-

228) Die hierher gehörigen Krystalle sind z. T. pseudotetragonal und es gilt Analoges wie in Anm. 226), p. 487. Ähnliche Verhältnisse kehren auch hier wahrscheinlich bei monoklinen pseudorhombischen und zugleich pseudotetragonalen Krystallen wieder.

229) Zwei einfache Schiebungen heissen nach O. Mügge (Neues Jahrb. f. Min. etc. 1 (1894), p. 108) „reziprok“, wenn die Gleitfläche und Grundzone der einen gleichzeitig zweite Kreisschnittebene bzw. Schiebungsrichtung der anderen ist.

230) O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 14 (1901), p. 286.

fachen Schiebungen der Schluss ziehen, dass das nach andern Merkmalen für sie als das wahrscheinlichste angenommene Raumgitter mit den Elementen der Schiebung nicht verträglich ist. So ist das von *G. Friedel*²³¹⁾ dem Aragonit zugeschriebene Gitter nach rechtwinkligen Paralleloipedern für ihn nicht möglich; ebensowenig das analoge, dem Kaliumsulfat von *Tutton*²³²⁾ zugewiesene; beiden kann vielmehr nur eine der oben (p. 487, Anm. 226) erwähnten pseudohexagonalen Strukturen zukommen.

Auch die Fähigkeit mancher Krystalle (z. B. Diopsid, Chlor- und Brombaryum, Rutil) zwillingsgemäss nach zwei verschiedenen Gesetzen zu verwachsen, bei deren einem die Zwillingfläche zugleich Gleitfläche ist, während die Zwillingsebene (bezw. Zwillingssaxe) des zweiten Gesetzes die zweite Kreisschnittebene (bezw. Grundzone) der dabei vor sich gehenden einfachen Schiebung ist, steht in Einklang damit, dass in jedem Raumgitter, soweit seine geometrischen Verhältnisse in Frage kommen, stets auch die zu einer Schiebung reziproke möglich ist, und diese Zwillingbildung nach dem zweiten Gesetze bewirken würde.

Während so die einfachen Schiebungen geeignet sind, über die Form der Raumgitter gewisse Aufschlüsse zu geben, vermögen sie die Frage, ob einem Krystall Raumgitter- oder andersartige Struktur zukommt, nicht zu entscheiden.

54. Zirkularpolarisation. Wie *Sohncke*²³³⁾ hervorgehoben hat, ist nach seiner Theorie im Gegensatz zur Raumgitterstruktur²³⁴⁾ das Vorkommen von Krystallen derselben Art in zwei enantiomorphen, strukturell verschiedenen Modifikationen vorauszusehen, und speziell lässt sich danach eine manchen derartigen Krystallen zukommende Eigenschaft, nämlich die Zirkularpolarisation, dem Verständnis näher bringen, indem man dieselben auffasst als Aggregate krystalliner Lamellen niederer Symmetrie von analoger Anordnung wie in den *Reusch'schen* Glimmerkombinationen. Er zeigte, dass das Verhalten solcher Kombinationen um so mehr mit dem optisch einaxiger zirkularpolarisierender Krystalle qualitativ übereinstimmt, je geringer die Dicke der ange-

231) *G. Friedel*, Étude sur les groupements cristallins, Bull. Soc. de l'Industrie minérale (4) 3 u. 4, St. Étienne 1904, Sonderabdruck p. 325.

232) *Tutton*, Zeitschr. f. Kryst. 24 (1895), p. 30; 27 (1897), p. 276.

233) *Sohncke*, Entw. einer Theorie etc. p. 259, Litt. das. p. 242.

234) Für trigonal-trapezoedrische Krystalle mit *Raumgitterstruktur* hat *Beckenkamp* (Zeitschr. f. Kryst. 30 (1899), p. 335) eine auf der Annahme elektrisch umkreister Moleküle gegründete kinetische Theorie des optischen Drehungsvermögens entwickelt.

wandten Lamellen ist²³⁵). Eine Struktur ähnlich der jener Glimmerkombinationen ist daher namentlich jenen aktiven optisch-einaxigen Krystallen zuzuschreiben, deren Substanz nur im krystallinen, nicht auch im amorphen Zustande dreht, und als deren Repräsentant der Quarz gelten kann. Unter Berücksichtigung seiner Symmetrie, sowie des Umstandes, dass am Quarz vorwiegend rhomboedrische, nicht aber pyramidale Gestalten auftreten²³⁶), kann für seine Struktur nur das abwechselnde Dreipunkt-Schraubensystem (Nr. 23 seiner Theorie, p. 133) in Frage kommen. Dieses wird dem von *Mallard*²³⁷) für den Quarz angenommenen gleichartig, wenn seine Doppelpunkte in einfache übergehen. Man erhält dann je drei, in der Richtung der dreizähligen Axe übereinander liegende, um 120° um die Axe gedrehte Moleküle. *Mallard* verlässt damit aber die von ihm selbst angenommene Raumgitterstruktur²³⁸), da die Moleküle sich nicht mehr in Parallelstellung befinden, und während er genötigt ist, jedem einzelnen Molekül eine bestimmte, nämlich monokline, Symmetrie zuzuschreiben, kommt in der *Sohncke'schen* Theorie erst dem Aggregat von je vier Teilchen monokline Struktur und zwar von der Art schiefer rhombischer Säulen zu²³⁹).

Später zeigte *Sohncke*²⁴⁰), dass man sich einen Krystall von der Symmetrie des Quarzes auch aufgebaut denken kann aus *zweierlei* verschiedenartigen monoklinen Blättchen, von welchen jedes entsprechend

235) *Sohncke*, Math. Ann. 9 (1875), p. 504.

236) *Sohncke*, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 230.

237) *Mallard*, Traité de cristallogr. 2 (1884), p. 313.

238) Ein Modell mit raumgitterartiger Anordnung der Bausteine, bei welchem diese lückenlos aneinanderschliessen, enantiomorph sind und speziell der Symmetrie des Quarzes auch in piezoelektrischer Hinsicht genügen, hat Lord *Kelvin* erdacht (The molecular tactics of a crystal, Robert Boyle Lecture, Oxford 1894, p. 54).

239) *A. C. Gill* (Zeitschr. f. Kryst. 22 (1894), p. 126) denkt sich das Punkt-paar in der *Sohncke'schen* Anordnung ersetzt durch ein Molekül SiO_2 von der Gestalt eines regulären Tetraeders (dessen vier Ecken der Vierwertigkeit des Siliciums entsprechen), an welchem die beiden Sauerstoffatome etwa stabförmig (ihrer Zweiwertigkeit entsprechend) sich längs zweier auf einander senkrechten Kanten befinden. In den einzelnen Bausteinen sind die Siliciumatome dann nur seitlich, nicht aber nach unten und oben von Sauerstoffatomen umgeben, und da bei der Ätzung durch Flusssäure der chemische Angriff sich vermutlich wesentlich auf das Silicium, nicht aber auf den Sauerstoff richtet, wäre eine besonders starke Ätzung in der Richtung nach der dreizähligen Axe, [eine besonders schwache in Richtungen senkrecht dazu zu erwarten, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

240) *Sohncke*, Zeitschr. f. Kryst. 19 (1891), p. 530.

der Dreizähligkeit der Schraubenaxen in drei Orientierungen vorkommt; dass ferner auch in allen andern Symmetrieklassen, in denen optisch drehende Krystalle zu jener Zeit bekannt waren, solche Punktsysteme vorkommen, die Drehung der Polarisationsebene zur Folge haben können. Speziell lassen sich auch einige Punktsysteme von tetrago- naler Symmetrie auffassen als zusammengesetzt aus zwei Arten monokliner Punktgruppen, von welchen je zwei in der Richtung der vier- zähligen Axe auf einander folgende *gleichartige* um 90° , dagegen zwei auf einander folgende *ungleichartige* nur um 45° um die vierzählige Axe gegen einander gedreht sind, also einer Glimmerkombination mit 45° -Stellung der Blättchen entsprechen²⁴¹). Dass derartige Packete, auf- gebaut aus abwechselnd dünneren und dickeren Glimmerblättchen, sich den *Reusch'schen* Glimmerkombination ganz gleich verhalten, da- von hat sich *Sohncke* durch Experiment und theoretische Untersuchung der Lichtbewegung überzeugt; letztere ergiebt speziell bei hinreichend dünnen Blättchen in Übereinstimmung mit der Beobachtung die Grösse der Drehung als proportional der Dicke des Packetes, nahezu um- gekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge, dabei unabhängig von der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes²⁴²).

Regulär-tetartoedrischen Krystallen mit Zirkularpolarisation können nach *Sohncke* zweierlei Punktsysteme mit Schraubenstruktur zuge- schrieben werden, bei welchen die Drehung in den Richtungen der drei zweizähligen Axen gleich gross sein muss, während diese Struk- turen allerdings eine Gleichheit der Drehung in *allen* Richtungen solcher Krystalle, wie sie die Beobachtung ergiebt, nicht erwarten lassen.

Unter den Strukturarten rhombischer, monokliner und trikliner Krystalle enthält nach *Sohncke* (l. c. p. 541) keine die Bedingungen zur Hervorrufung einer Drehung der Polarisationsebene, da etwa vor- handene Schraubenaxen stets nur zweizählig sind. Falls also Krystalle

241) Unter den tetragonalen enantiomorphen Punktsystemen mit Schrauben- struktur giebt es noch eines in der hemimorph-tetartoedrischen Klasse (Nr. 26, 27 der *Sohncke'schen* Tabelle, p. 175), dessen Krystalle aus (im allgemeinen triklinen) aber *unter* 90° gedrehten Blättchen aufgebaut gedacht werden können. Das in diese Klasse gehörige weinsaure Antimonylbaryum zeigt in der That keine Zirkularpolarisation (*Sohncke*, Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 530).

242) Eine theoretische Untersuchung der Lichtbewegung in aufeinander- geschichteten Krystalllamellen gab auch *Mallard* in Explications des phéno- mènes optiques anomaux etc. Paris 1877 und eine Verallgemeinerung derselben auf Packete ungleich dicker Lamellen und mit wechselndem Azimuth ihrer Schwingungsrichtungen in Bull. soc. min. de France 4 (1881), p. 71, auch Ann. des mines 19 (1881), p. 256, und Traité de crist. 2 (1884), p. 313.

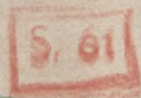
dieser Systeme zirkular polarisieren, könnte dies *nur* im Bau der Moleküle selbst begründet sein, womit bei einigen Substanzen dieser Art in Übereinstimmung ist, dass sie Drehung auch im amorphen Zustande zeigen (Zucker, Kali- und Ammoniak-Seignettesalz, d-Methyl- α -Glukosid, Weinsäure, Rhamnose); indessen sind neuerdings auch solche bekannt geworden, welche in Lösung inaktiv sind (Bittersalz, Natriummonophosphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)²⁴³). Hier müsste also die Ursache der Drehung doch in der Krystallstruktur gesucht werden, und *mehr als zweizählige Schraubenachsen erscheinen damit nicht mehr als unumgängliche Bedingung für das Drehungsvermögen*²⁴⁴).

55. Schlusswort. Wie aus diesem nur das Wichtigste enthaltenden Überblick hervorgeht, lassen die bisherigen Erfahrungen, abgesehen von der bereits unter B hervorgehobenen Übereinstimmung der beobachteten Symmetrieklassen mit den aus der Theorie folgenden, noch nicht erkennen, wie weit das von den Strukturtheorien entworfene Bild der Krystalle der Wirklichkeit entspricht. Es liegt das vielleicht daran, dass die bisher vorzugsweise untersuchten Vorgänge in Krystallen (Fortpflanzung und Absorption der Lichtstrahlung, Leitung von Wärme und Elektrizität, elastische und thermische Deformation u. a.) nicht so unmittelbar von der Struktur abhängig zu sein scheinen, wie die bisher weniger genau bekannten Vorgänge des Wachstums, der Umwandlung von Krystallen ineinander und überhaupt ihrer Entstehung. Darauf weist wenigstens der Umstand hin, dass die Symmetrie der erstgenannten Vorgänge im allgemeinen erheblich höher ist, als diejenige der Symmetriegruppe, der ein Krystall nach der *Gesamtheit* seiner Eigenschaften und namentlich nach den Vorgängen des Wachstums angehört. Es kommt daher in den ersteren die die Symmetrie bedingende Struktur gewissermassen nur verhüllt zum Ausdruck und weitere Aufklärungen über die Struktur sind deshalb vermutlich am ehesten von Fortschritten in der Erkenntnis der zu zweit genannten Vorgänge zu erwarten.

243) H. Dufet, Soc. franç. de phys. Nr. 213 (1904), p. 1, auch Bull. soc. franç. de min. 27 (1904), p. 162.

244) v. Fedorow hält die Analogie zwischen schraubenförmig angeordneten Krystalllamellen und Krystallstrukturen mit Schraubenachsen überhaupt für irreführend, vgl. Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 220, und die daselbst angeführte russische Litteratur.

(Abgeschlossen im Oktober 1905.)



WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



16677

L. inw.

Druk, U. J. Zam. 356. 10,000.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000301672