

# Einige physikalische Eigenschaften des gegossenen Quarzes.

Von

H. STIERLIN.

---

## Einleitung.

---

Die Physik braucht zu Mess-, resp. Vergleichszwecken Körper, deren Eigenschaften möglichst wohldefiniert und genau bekannt sind. Das erste Erfordernis, dem ein solcher Vergleichskörper genügen muss, ist das, dass er vollständig homogen ist. Ferner muss er leicht chemisch rein erhältlich sein; er soll möglichst unempfindlich sein gegen äussere Einflüsse (Druck, Schlag; Erschütterungen, raschen Temperaturwechsel, chemische Agentien); seine Eigenschaften sollen sich in weiten Temperaturgrenzen untersuchen lassen und sollen sich mit der Temperatur nur wenig ändern.

Der amorphe Quarz, wie er von Heräus in Hanau hergestellt und in den Handel gebracht wird, genügt den meisten dieser Anforderungen: die von genannter Firma verfertigten Geräte werden aus reinem Bergkristall, also aus kristallisiertem, chemisch reinem, in der Natur reichlich vorhandenem, daher auch billigem Ausgangsmaterial gegossen; sie sind wenig spröde, sehr hart, höchst unempfindlich gegen raschen Temperaturwechsel, und werden unter allen häufiger auftretenden chemischen Feinden physikalischer Apparate nur von den Alkalisalzen etwas angegriffen. Dagegen muss hier schon bemerkt werden, dass die Homogenität der Quarzstücke in mehrerer Hinsicht noch zu wünschen übrig lässt: grössere Stücke können bis jetzt noch nicht völlig blasenfrei hergestellt werden; auch machen sich Spannungen in der erkalteten Flussmasse bei optischen Untersuchungen störend bemerkbar. — Der Schmelzpunkt des Quarzes liegt bei etwa  $2000^{\circ}$ , also höher wie die Schmelzpunkte der meisten Edelmetalle. Sein thermischer Ausdehnungskoeffizient ist sehr klein und ändert sich wenig mit der Temperatur. (Es geht dies schon hervor aus der

oben erwähnten Unempfindlichkeit gegen rasche Temperaturwechsel.) Dieses Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten liesse erwarten, dass auch andere Eigenschaften keine grosse Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einige physikalische Eigenschaften, nämlich

1. die Dichte,
2. die magnetische Drehung der Polarisationsenebene,
3. die spezifische Wärme

dieses amorphen Quarzes genauer zu untersuchen. Es soll gezeigt werden, inwiefern der amorphe Quarz vermöge dieser Eigenschaften sich zu Messzwecken eignet.

Ferner sollen die genannten Eigenschaften des gegossenen Quarzes verglichen werden mit denen des Bergkristalls. Es liegt hier einer der nicht sehr häufigen Fälle vor, wo die Eigenschaften einer und derselben chemischen Verbindung in verschiedenen Modifikationen, kristallinen und amorphen, leicht untersucht werden können. Eine Vergleichung dürfte also für die Theorie der Kristallstruktur von Nutzen sein.

### I. Dichte.

**Material.** Das zu dieser Untersuchung verwendete Quarzstück hat Zylinderform, ist ca. 25 mm lang und 15 mm dick; seine Oberfläche ist vollständig glatt. Es zeigt im Innern nur einige ganz kleine Luftblasen, deren Volumen ich insgesamt auf höchstens  $\frac{1}{10}$  mm<sup>3</sup> oder also auf 0,03<sup>0</sup>/<sub>100</sub> des Gesamtvolumens schätze.

**Versuchsordnung.** Die Messung wurde nach der Auftriebsmethode ausgeführt.

Der Quarzzyylinder wurde an einem möglichst dünnen Kokonfaden in destilliertem Wasser aufgehängt, dann dieses gekocht, bis das Kochen nur mehr stossweise geschah, hernach das ganze Gefäss im Rezipienten einer Wasserstrahlpumpe bei abnehmendem Druck auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die sämtlichen Wägungen wurden ausgeführt mit einer kleinen Wage von Hermann, Mechan. Werkstätte, Zürich, die per 1 mg bei den in Betracht kommenden Belastungen einen Ausschlag von ca. 4 Sk. T. zeigt. Da die Sk. T. ca. 1 mm messen, können also Gewichtsunterschiede von 0,02 mg noch leicht abgeschätzt werden.

Der verwendete Gewichtssatz stammt aus der Fabrik von Hughershoff, Leipzig. Die grösseren Stücke bis abwärts zu 1 g sind aus Bergkristall geschliffen; die Stücke 0,5 g bis 0,005 g bestehen aus Pt, die 2 und 1 mg Stücke aus Al. Die Fehler sind in einer Aichtabelle der

phys. Reichsanstalt für die Quarzstücke auf 0,1 mg, für die kleineren Gewichte auf 0,01 mg angegeben. Die nämliche Tabelle enthält die Volumina der einzelnen Gewichtsstücke auf  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup>. Ausserdem wurde noch ein 0,5 mg Stück aus einem andern Gewichtssatz verwendet. Der Fehler dieses 0,5 mg Stückes liegt nach eigener Vergleichung unter der Grenze des bei der angegebenen Empfindlichkeit Bemerkbaren.

Die einzelnen Wägungsserien wurden nach folgendem Schema ausgeführt:

- |                                  |   |                   |             |
|----------------------------------|---|-------------------|-------------|
| 1. Nullpunktsbestimmung,         | } | Empfindlichkeits- |             |
| 2. Wägung,                       |   |                   | bestimmung, |
| 3. Wägung mit 0,5 mg Übergewicht |   |                   |             |
| 4. Nullpunktsbestimmung,         | } | Empfindlichkeits- |             |
| 5. Wägung,                       |   |                   | bestimmung, |
| 6. Wägung mit 0,5 mg Übergewicht |   |                   |             |
| 7. Nullpunktsbestimmung.         |   |                   |             |

Jede Ruhelagebestimmung ergab sich aus 7 aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten. Das Mittel zweier benachbarter Nullpunktsbestimmungen wurde als Gleichgewichtslage der unbelasteten Wage für die zwischenliegende Wägung angenommen.

Die Wägungen in Wasser und in Luft wurden in je 2 solchen Serien durchgeführt. Zur Reduktion auf den luftleeren Raum wurden Luftdruck und Temperatur im Wagekasten vor und nach jeder ganzen Serie abgelesen und die hieraus sich ergebenden Mittel in Rechnung gebracht.

Die Messresultate sind die folgenden:

#### I. Wägung in Wasser:

	1. Serie.	2. Serie.
Aufgelegte Gewichte	4829,0 mg	4829,0 mg
Korrektur auf Nullage	— 0,19 "	— 0,06 "
Korrektur der benutzten Gewichtsstücke	+ 1,11 "	+ 1,11 "
Gewicht in Wasser	4829,92 mg	4830,05 mg
Barometerstand	730 mm	725 mm
Temperatur	16,8°	16,8°
Dichte der Luft <sup>1)</sup>	0,001173	0,001165
Volumen der Gewichtsstücke	1,55 cm <sup>3</sup>	1,55 cm <sup>3</sup>
Korrektur auf den luftleeren Raum	— 1,82 mg	— 1,81 mg
Gewicht in Wasser (korr.)	4828,10 mg	4828,24 mg

<sup>1)</sup> Nach Tabelle 6, Kohlrausch, Praktische Physik 9. Aufl.

## II. Wägung in Luft.

	1. Serie.	2. Serie.
Aufgelegte Gewichte	8826,0 mg	8826,0 mg
Korrektur auf Nullage	− 0,16 "	− 0,19 "
Korrektur der benützten Gewichtsstücke	+ 2,31 "	+ 2,31 "
Gewicht in Luft	8828,15 mg	8828,12 mg
Barometerstand	725 mm	718 mm
Temperatur	16,7°	17,5°
Dichte der Luft	0,001162	0,001145
Volumen des Quarzes	$V_Q = 4,00 \text{ cm}^3$	
	$V_G = 3,06 \text{ "}$	
Volumen der Gewichtsstücke	$V_Q - V_G = 0,94 \text{ cm}^3$	
Korrektur auf den luftleeren Raum	+ 1,09 mg	+ 1,08 mg
Masse des Quarzstückes	8829,24 mg	8829,20 mg
Daraus ergibt sich für die Masse des verdrängten Wassers:	$A = 4001,14 \text{ mg}$	4000,96 mg
Spez. Volumen des Wassers bei 16,8° <sup>1)</sup>	$v = 1,001165$	
also Volumen des Quarzstückes	4005,80 mm <sup>3</sup>	4005,62 mm <sup>3</sup>
Hieraus ergibt sich die Dichte des amorphen Quarzes zu	$d = 2,2041$	2,2042
und im Mittel	$d_{\text{amorph}} = 2,2042$ bei 16,8°.	

In der Literatur sind für die Dichte des amorphen Quarzes folgende Angaben vorhanden:

Deville<sup>2)</sup> 1855  $d = 2,21-2,23$  geschmolzener Quarz,  
H. Rose<sup>2)</sup> 1859  $d = 2,190-2,218$  amorphe Kieselsäure aus Silikaten und Fluorkiesel.

Eine neuere Dichtebestimmung, die von Herrn P. Chappuis in Basel an einer in der optischen Werkstätte von Zeiss, Jena, hergestellten, vollständig blasenfreien Quarzlinse vorgenommen wurde, lieferte den Wert:

$$d = 2,2016 \text{ bei } 0^\circ. \text{ } ^3)$$

Dieser Wert ist um den relativ grossen Betrag von 1,2‰ kleiner wie der von mir gefundene. Eine Differenz von dieser Grössenordnung schien zum vornherein unwahrscheinlich und machte eine Nachprüfung

<sup>1)</sup> Nach Landolt-Börnstein Tabellen (1905) 14.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen 1905.

<sup>3)</sup> P. Chappuis, Eigenschaften von geschmolzenem Quarz. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft Basel 16 (1903). pag. 172—183.

des von mir gefundenen Wertes nötig. Herr Merkens, der im Physik-Laboratorium der Universität Zürich diese zweite Messung der Dichte des untersuchten Quarzstückes vornahm, erhielt genau denselben Wert wie ich.

Nachträglich bestimmte ich die Dichten der beiden bei den optischen Untersuchungen (s. u. pag. 12) benutzten Quarzzyylinder.

Ihre Massen sind:

$$m_1 = 20,3985 \text{ g}$$

$$m_2 = 27,8307 \text{ „}$$

ihre Volumina:

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = 9,2633 \text{ cm}^3 \\ v_2 = 12,6337 \text{ „} \end{array} \right\} \text{ bei } 22,0^\circ.$$

Zylinder I enthält einige grössere und mehrere kleine Blasen; ich schätzte ihr Gesamtvolumen auf  $3 \text{ mm}^3$ ; Zylinder II dagegen nur wenige ganz kleine, deren Volumen zusammen höchstens  $0,3 \text{ mm}^3$  ausmacht. Werden die Volumina  $v_1$  resp.  $v_2$  um diese Beträge korrigiert, so ergeben sich die Dichten dieser beiden Quarzstücke zu

$$d_1 = 2,2028$$

$$d_2 = 2,2029.$$

Diese beiden Werte sind um ca.  $0,6\text{‰}$  kleiner wie der früher gefundene  $d = 2,2042$  und um ca.  $0,6\text{‰}$  grösser wie der von Chappuis bestimmte Wert  $d = 2,2016$ .

Im Anschluss hieran sei darauf hingewiesen, dass auch für den Ausdehnungskoeffizienten des geschmolzenen Quarzes verschiedene Werte gefunden wurden. Für die lineare Ausdehnung dieses Körpers liegen die Ausdrücke vor:

1. Chappuis<sup>1)</sup>:

$$l_t = l_o (1 + 0,384741 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,1150 \cdot 10^{-8} t^2)$$

2. Phys. techn. Reichsanstalt<sup>2)</sup>:

$$l_t = l_o (1 + 0,322 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,147 \cdot 10^{-8} t^2).$$

Hieraus ergeben sich z. B.

	1. nach Chappuis,	2. nach phys. techn. Reichsanstalt
$l_{50} =$	$l_o \cdot 1,00002212$	$l_o \cdot 1,00001978$
$l_{100} =$	$l_o \cdot 1,00004997$	$l_o \cdot 1,0000469$
$l_{200} =$	$l_o \cdot 1,00012295$	$l_o \cdot 1,0001232.$

<sup>1)</sup> P. Chappuis l. c.

<sup>2)</sup> Wissenschaftliche Abhandlungen der phys. techn. Reichsanstalt Heft 1. 1904. pag. 35—60.

Daraus erhält man für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten:

	1. n. Chappuis	2. n. Reichsanstalt	Untersch. (1—2)
zwischen 0 u. 50°:	$0,442 \cdot 10^{-6}$	$0,396 \cdot 10^{-6}$	+ 10,4%
„ 0 u. 100°:	$0,500 \cdot 10^{-6}$	$0,469 \cdot 10^{-6}$	+ 6,2%
„ 0 u. 200°:	$0,615 \cdot 10^{-6}$	$0,618 \cdot 10^{-6}$	— 0,5%

Man steht also vor der Tatsache, dass verschiedene Stücke ein und desselben chemisch reinen Körpers physikalische Konstanten besitzen, die erheblich voneinander abweichen. Worin dies seinen Grund hat, werden weitere Untersuchungen zeigen müssen.

Für die Dichte des kristallisierten Quarzes wird angegeben:<sup>1)</sup>

$d = 2,650$ Forster	$d = 2,653$ Schaffgotsch
2,651 Rose	2,654 Bendant
2,653 Scheerer	2,656 Deville.

Um den Unterschied zwischen den Dichten beider Modifikationen möglichst genau feststellen zu können, führte ich parallel mit der obigen Messung und unter Befolgung genau desselben Schemas eine Bestimmung der Dichte von kristallisiertem Quarz durch. Ich benützte hiezu ein Stück eines vollständig wasserklaren Bergkristalls von ca. 10 g.

Es ergab sich:

	1. Serie.	2. Serie.
Gewicht in Wasser von 16,8° auf luftleeren Raum reduziert	6,26493 g	6,26500 g
Masse	10,05582 „	10,05582 „
Auftrieb in Wasser von 16,8°	3,79089 g	3,79082 g
Volumen	3,79530 cm <sup>3</sup>	3,79523 cm <sup>3</sup>
Dichte:	2,6495	2,6496
oder Mittelwert	$d_{(krist.)} = 2,6496$ bei 16,8°.	

Aus den gefundenen Werten ergibt sich, dass bei 16,8° die Dichte des amorphen (gegossenen) Quarzes 83,19% derjenigen des Bergkristalls ausmacht.

Der amorphe Quarz würde sich sehr gut eignen als Senkkörper bei der Untersuchung der spezifischen Gewichte von Flüssigkeiten, speziell also auch zur Messung der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten. — Vorzüge des amorphen Quarzes in dieser Hinsicht sind:

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen 1905.

1. seine grosse chemische Beständigkeit (keine Volumänderung wegen Auflösung an der Oberfläche, leicht zu reinigen);
2. seine physikalische Beständigkeit:
  1. grosse Härte, 2. ziemliche Unempfindlichkeit gegen Stoss,
  3. ist verwendbar bis gegen 2000°, 4. erträgt plötzliche Temperaturänderungen, 5. besitzt sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten.

## II. Magnetische Drehung der Polarisationssebene.

Mit der Tangentenbussole absolute Stromstärkemessungen auszuführen ist heutzutage wegen der lästigen Störungen durch nahe Starkstromleitungen in den meisten Laboratorien ein Ding der Unmöglichkeit. Galvanometereichungen mit Hilfe des Silbervoltameters sind, wenn sie genügend genaue Resultate liefern sollen, ziemlich umständlich und zeitraubend. Es ist deshalb schon wiederholt der Vorschlag gemacht worden, die von Faraday entdeckte elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene in durchsichtigen Medien zu Stromstärkemessungen zu verwenden. Kopp<sup>1)</sup> untersuchte die Verwendbarkeit von Schwefelkohlenstoff, dessen spezifische Drehung gross ist, aber ungünstigerweise ziemlich starke Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Joubert, Mascart, Quinke untersuchten verschiedene Gläser, auch Zinkblende und Eisensalzlösungen, u. a.; Junghans<sup>2)</sup> und Pollak<sup>3)</sup> eine Serie von schweren Silikat-Flint-Gläsern und Barium-Silikat-Gläsern von Schott & Gen. Jena. Die Drehung in diesen Gläsern ist noch grösser (bis auf das 2,33 fache) wie diejenige von  $CS_2$  und ist wenig abhängig von der Temperatur. Dagegen sind eben Gläser Mischungen, die praktisch unmöglich immer von genau gleicher Zusammensetzung, also von zuverlässig gleichen Eigenschaften sind. Diesen Übelstand weist der Quarz als Verbindung nicht auf; es scheint deshalb dieses Material für den angeführten Zweck sehr geeignet zu sein. Und zwar käme in erster Linie in Betracht der Bergkristall. — Man könnte daran denken, einen Quarzzylinder parallel der optischen Achse zu verwenden; die magnetische Drehung homogenen Lichtes würde sich dann einfach zur natürlichen addieren und könnte aus der Differenz zweier Ablesungen am Teilkreis des Polarisationsapparates ermittelt werden. Um eine magnetische Drehung von nur einigen Graden zu erhalten, müssten Quarzschichten von mehreren

<sup>1)</sup> R. Kopp, IX. Jahresber. der phys. Ges. Zürich.

<sup>2)</sup> Junghans, Inaug. Diss., Zürich 1902.

<sup>3)</sup> Pollak, Inaug. Diss., Zürich 1903.

cm Länge verwendet werden. Bei einer Schichtlänge von 5 cm z. B. wäre aber die natürliche Drehung für eine Na Welle <sup>1)</sup> ca.  $50 \cdot 21,7^\circ = 1085^\circ$ . Da sich diese Drehung pro  $1^\circ$  Temperaturänderung um ca.  $0,15\text{‰}$ , also um  $0,16^\circ$  ändert, so ist leicht ersichtlich, dass genaue Messungen der magnetischen Drehung unmöglich wären. Borel <sup>2)</sup> hat die natürliche Drehung durch Hintereinanderschalten von 2 entgegengesetzt drehenden Quarzzylindern möglichst gleicher Länge kompensiert und ist so zu genauen Resultaten gekommen.

Der von mir untersuchte gegossene Quarz zeigt als homogener Körper keine natürliche Drehung, und kann daher in einfachster Weise verwendet werden.

Versuchsordnung. Die mir zur Verfügung stehenden Apparate waren dieselben, die von Pollak <sup>3)</sup> verwendet wurden. Ich operierte mit Na Licht und wählte als vorteilhaftesten Schattenwinkel des als Halbschattenapparat gebrauchten Wildschen Polaristrobometers bei allen Messungen den Winkel  $-7^\circ$ . Die felderzeugende eisenfreie Spule wurde mit Strom beschickt, der von einer 30zelligigen Akkumulatorenbatterie geliefert wurde. Zur Messung der Stromstärke diente ein mit der Spule in Serie geschaltetes Siemensches Milli-Ampèremeter mit passendem Shunt.

Material. Ich verwendete zu diesen Untersuchungen zwei Quarz-zylinder I und II von ca. 50, resp. 72 mm Länge und etwa 13 mm Durchmesser, deren Grundflächen in der optischen Werkstätte von Zulauf & Cie., Zürich, planparallel geschliffen wurden. Auch diese Zylinder wiesen vereinzelte kleine Luftbläschen auf; störender als diese machte sich eine in Vorversuchen konstatierte, offenbar von unvorsichtiger Kühlung herrührende Doppelbrechung der Quarzstücke bemerkbar. Durch längeres Erhitzen der Zylinder auf über  $800^\circ$  in einem elektrischen Ofen und nachheriges langsames Abkühlen gelang es, die vorhandenen Spannungen zum grössten Teil wegzubringen: Zwischen gekreuzte Nicols gebracht und bei homogenem Licht untersucht, lieferten die Zylinder annähernd gleichmässig dunkles Gesichtsfeld, während dasselbe vor der beschriebenen Behandlung fleckig aufgehellt war.

---

<sup>1)</sup> Praktisch könnte das sonst so bequeme Na Licht wegen seiner Inhomogenität bei solchen Schichtlängen gar nicht verwendet werden.

<sup>2)</sup> A. Borel, Sur la polarisation rotatoire magnétique du Quartz, Dissertation. Genève 1903.

<sup>3)</sup> Vergl. S. Pollak, Magnetische Rotation der Polarisationsebene, Inaug. Diss. Zürich 1903.



**Versuche.**

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf folgende drei Punkte:

1. Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke;
2. Bestimmung der Verdetschen Konstanten;
3. Änderung der Verdetschen Konstanten mit der Temperatur.

1. Nach Faraday und Verdet ist die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene direkt proportional der Feldstärke. Um die Gültigkeit dieses Gesetzes für den amorphen Quarz nachzuweisen, mass ich die Drehung im (damals zur Verfügung stehenden) Zylinder No. I bei 4 verschiedenen Feldstärken (Maximum  $H = \text{ca. } 800 \text{ cm}^{-1/2} \text{ gr.}^{1/2} \text{ sec.}^{-1}$ ). Da bei der Felderzeugung durch eine Spule die Feldstärke proportional der Stromstärke ist, seien die abgelesenen Drehungen als Funktionen der Stromstärke angegeben.

Es bedeute  $2\alpha$  die Differenz der Ablesungen am Analysatorsteilkreis nach Einstellungen bei positiver und negativer Richtung des Stromes  $i$  Ampère in der Spule;  $l = 5,0182 \text{ cm}$  die Länge des Quarzzyllinders. Dann ergaben sich als Mittel von je 10 Doppelablesungen:

$2\alpha$	$i$ Amp.	$\frac{\alpha}{i}$	$\frac{\alpha}{i \cdot l}$
0.497	2.10	0.1184	0.02359
1.186	4.85	0.1223	0.02437
1.455	5.99	0.1214	0.02420
1.875	7.70	0.1218	0.02426

Fig. 1 zeigt, dass die Kurve, welche die Drehung als Funktion der Stromstärke darstellt, fast genau eine Gerade wird. Bei der Stromstärke 2.10 Amp. weicht der für  $\frac{\alpha}{i}$  gefundene Wert von dem Mittel der drei letzten Werte um ca. 2,8% ab. Da bei dieser kleinen Stromstärke die doppelte Drehung weniger wie  $0,5^\circ$  beträgt, und weil, wie aus der weiter unten in extenso angeführten Beobachtungsreihe ersichtlich ist, die einzelnen Ablesungen trotz grösstmöglicher Anstrengung des Auges bei den Einstellungen noch maximale Unterschiede von mehreren Hundertstelgraden aufwiesen, so ist die Abweichung des Wertes  $\frac{\alpha_1}{i_1}$  vom Mittelwert um 2,8% leicht erklärlich.

Es darf also angenommen werden, dass die magnetische Drehung der Polarisationssebene in Quarz im Untersuchungsgebiet der Feldstärke proportional ist.

2. Das elektromagnetische Drehvermögen eines Körpers ist definiert durch seine Verdet'sche Konstante, d. i. die Drehung pro Längeneinheit beim magnetischen Potentialgefälle 1. Die Verdet'sche Konstante drückt sich demnach aus in der Form:

$$C = \frac{\alpha}{\Phi_+ - \Phi_-}$$

Dabei bedeutet  $\Phi_+$  das magnetische Potential in der Eintrittsfläche u.  $\Phi_-$  dasjenige in der Austrittsfläche der Lichtstrahlen. Für nicht ferromagnetische Medien wird demnach:

$$C = \frac{\alpha}{H \cdot l}$$

wobei  $\alpha$  in Minuten  
 $H$  in Gauss  
 und  $l$  in cm anzugeben sind.

Pollak<sup>1)</sup> leitet nach dem Beispiel von Köp-

sel<sup>2)</sup> für die benützte felderzeugende Spule folgende Formel ab:

$$\Phi_+ - \Phi_- = H \cdot l = 4 \pi i \cdot N \cdot \frac{p}{b} \left[ 1 - \frac{1}{6} \frac{a'^2 + a' a'' + a''^2}{b^2 - p^2} \right].$$

Darin ist

- $i$  = die Stromstärke in *C G S*
- $N = 3911$  Windungszahl der Spule
- $b = 24,35$  cm halbe Spulenlänge
- $a' = 0,93$  cm Radius der innersten Windungslage
- $a'' = 5,15$  cm Radius der äussersten Windungslage
- $p = 3,598$  cm halbe Länge der drehenden Schicht  
 (Quarzzylinder No. II).

Daraus bekommen wir für  $C$ :

$$C = \frac{\alpha \cdot b}{4 \pi i \cdot N \cdot p \cdot \left[ 1 - \frac{1}{6} \frac{a'^2 + a' a'' + a''^2}{b^2 - p^2} \right]}.$$

1) Pollak l. c.

2) Köpssel, Annalen d. Physik und Chemie, Bd. 26. 1885.

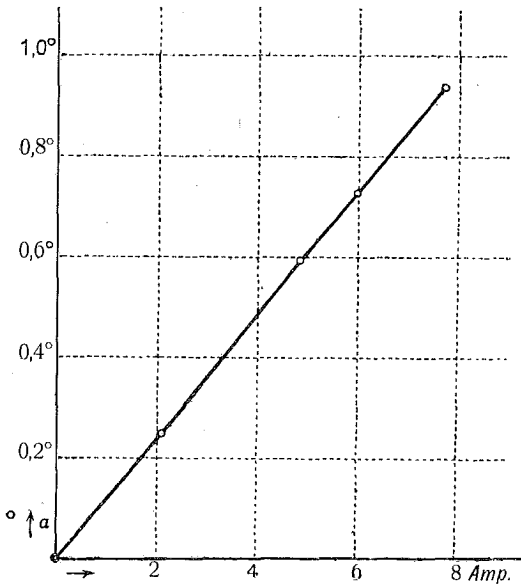


Fig. 1.

Zur Bestimmung dieser Konstanten wurden bei einer Stromstärke von ca. 7 Amp. 3 Versuchsreihen mit Quarzzylinder II ausgeführt, deren eine ausführlich beschrieben sei:

Es wurde hierbei nach jeder Einstellung die Stromstärke am Ampèremeter abgelesen, dann der Strom unterbrochen, damit keine merkliche Erwärmung der Spule eintrat, hernach der Teilkreis Nonius abgelesen und darauf das Ganze bei umgekehrter Stromrichtung wiederholt.

Die Einstellungen geschahen in einem sorgfältig verdunkelten Raum; für die Ablesungen wurde nur kurze Zeit eine eben genügende Gasflamme hochgedreht, so dass das Auge für geringe Lichtunterschiede möglichst empfindlich blieb.

Die Ablesungen waren die folgenden:

Temperatur 25°.			
$+i$	$A_1$	$-i$	$A_2$
0,691	184,49 <sup>0</sup>	0,702	182,09 <sup>0</sup>
0,690	49	0,695	08
0,687	52	0,695	10
0,687	53	0,693	09
0,685	50	0,690	06
0,695	51	0,700	08
0,692	50	0,696	12
0,690	52	0,696	10
0,690	51	0,696	09
0,688	52	0,693	14
Mittel:	<u>0,6895</u> 184,509	<u>0,6956</u>	182,095

Daraus ergibt sich:

$$2\alpha = 2,414^0 = 144,84'$$

$$2i = 1,3851 \text{ gr.}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec.}^{-1}$$

und demnach durch Einsetzen der Werte in obigen Ausdruck für  $C$ :

$$\begin{aligned}
 & C_1 = 0,01453' - 0,00006 \\
 \text{analog aus zwei weiteren} & C_2 = 0,01468' + 0,00009 \\
 \text{Beobachtungsreihen} & C_3 = 0,01456' - 0,00003 \\
 \text{Mittel: } & C_{25^0} = 0,01459' + 0,00005 \text{ oder } 0,34\% \\
 & \text{cm}^{-1/2} \text{ gr.}^{-1/2} \text{ sec.} \text{ (mittlerer Fehler).}
 \end{aligned}$$

3. Eine Vorrichtung, um die magnetische Drehung bei genau messbarer höherer Temperatur zu untersuchen, stand mir nicht zur

Verfügung. Doch gelang es, durch Stromüberlastung der Spule zwischen den einzelnen Ablesungen die Temperatur während längerer Zeit bei ca.  $100^\circ$  innerhalb  $5^\circ$  konstant zu erhalten. Als Mittel aus 20 Doppelablesungen wurde erhalten:

$$\begin{aligned} 2i &= 1,1813 \text{ CGS.} \\ 2\alpha &= 1,447^\circ = 86,82' \\ p &= 2,509 \text{ cm (Zylinder I).} \end{aligned}$$

Temperatur, aus 5 über die ganze Serie gleichmässig verteilten Ablesungen an einem geaichteten Quecksilberthermometer, das jeweilen an das Quarzstück herangeschoben wurde, im Mittel  $102^\circ$ . Hieraus berechnete sich  $C$  ( $102^\circ$ ) zu

$$C_{102^\circ} = 0,01465' \text{ cm}^{-1/2} \text{ gr.}^{-1/2} \text{ sec.}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem bei  $25^\circ$  gefundenen, so ergibt sich, dass das magnetische Drehvermögen von  $25^\circ$  bis  $102^\circ$  mit der Temperatur wächst, und zwar beträgt die Zunahme pro  $77^\circ$   $0,00006'$  oder  $0,41\%$ , folglich für  $100^\circ$  extrapoliert ca.  $0,5\%$ .

Diese Änderung der Verdet'schen Konstanten mit der Temperatur ist aber so klein, dass das erhaltene Resultat nur als qualitativ richtig angenommen werden darf.

### Vergleichung mit andern Messungen.

Die magnetische Drehung in kristallisiertem Quarz ist, wie schon erwähnt, von Borel<sup>1)</sup> des genaueren untersucht worden.

Borel findet für die Verdet'sche Konstante des Bergkristalls bei Na Licht:

$$\begin{aligned} C_{24^\circ, 4} &= 0,016843' \\ C_{96^\circ} &= 0,017008'. \end{aligned}$$

Es zeigt sich also, dass das Drehvermögen des amorphen Quarzes, entsprechend der Dichte, kleiner ist wie das des kristallisierten, und zwar beträgt

$$C_{\text{amorph.}} \text{ ca. } 86,2\% \text{ von } C_{\text{krist.}}$$

oder das Verhältnis beider Drehvermögen ist:

$$\frac{C_{\text{amorph.}}}{C_{\text{krist.}}} = 0,862 \quad \text{entsprechend Dichtenverhältnis:} \\ = 0,832.$$

Borel findet auch für den kristallisierten Quarz eine Zunahme des Drehvermögens mit der Temperatur. — Beide Modifikationen unterscheiden sich hierdurch prinzipiell von den meisten übrigen Körpern:

<sup>1)</sup> Borel l. c.

Gläser, Zinnchlorid, Wasser, hauptsächlich aber Schwefelkohlenstoff weisen bei höherer Temperatur entsprechend der geringeren Dichte ein kleineres Drehvermögen auf wie bei tiefer Temperatur.

Zur Stromstärkemessung mittelst Beobachtung der magnetischen Drehung der Pol. Ebene eignet sich der amorphe Quarz wegen seiner konstanten Zusammensetzung besser wie Gläser; als fester Körper ist er für diesen Zweck geeigneter wie Schwefelkohlenstoff, dessen Schlierenbildung störend ist. Er hat aber ein kleineres Drehvermögen<sup>1)</sup>, müsste also in längeren Schichten angewandt werden, um dieselbe Empfindlichkeit der Strommessung zu gestatten. Vorsichtige Behandlung beim Giessen dürfte seine ihm etwa anhaftende störende Inhomogenität verunmöglichen.

### III. Spezifische Wärme.

#### Einleitung.

Wird einem Körper Wärme zugeführt, so ruft dieselbe im Körper drei verschiedene Wirkungen hervor:

1. Die kinetische Energie der Massenteilchen wird vergrößert (Temperaturerhöhung).

2. Die potentielle Energie, welche den Massenteilchen vermöge der Anwesenheit benachbarter Teilchen zukommt, wird verändert (innere Arbeit).

3. Es wird äussere Arbeit geleistet.

Der Betrag von zugeführter Energie, der in äussere Arbeit verwandelt wird, ist bei festen Körpern sehr klein, darf also vernachlässigt werden.

Nach Clausius ist die kinetische Energie eines kleinsten Massenteilchens direkt proportional der absoluten Temperatur des Körpers. Wird die Temperatur der Masseneinheit eines Körpers um 1° erhöht, so wird hierzu (abgesehen von innerer Arbeit) immer die gleiche Energiemenge verbraucht, wie auch die Anfangstemperatur des Körpers sei.<sup>2)</sup> Wenn daher die spezifische Wärme eines festen Körpers nicht eine Constante ist, so muss der Grund dafür darin liegen, dass

<sup>1)</sup> Bezeichnet man das Drehvermögen des amorphen Quarzes mit 1, so beträgt dasjenige

des schwersten von Junghans (l. c.) untersuchten Glases 6,71

von CS<sub>2</sub> (Köpsel, W. A. 26 1885 pag. 456) 2,88

von H<sub>2</sub>O (Arons, W. A. 24 1885 pag. 161) 0,89.

<sup>2)</sup> Damit dieser Schluss gültig ist, müssen wir die Annahme machen, dass sich die Zahl der kleinsten Teilchen in der Masseneinheit des betrachteten Körpers mit der Temperatur nicht ändert. (Dissoziation ausgeschlossen.)

der Betrag an zugeführter Energie, der parallel der Temperaturerhöhung um  $1^\circ$  in innere Arbeit verwandelt wird, bei verschiedener Temperatur verschiedenen Wert hat.

Die innere Arbeit besteht in der Überwindung der zwischen den einzelnen Massenteilchen wirkenden Kräfte längs eines bestimmten Weges, nämlich längs der Vergrößerung der mittleren Abstände von Massenteilchen zu Massenteilchen. Das Wachsen dieser Abstände geht aber parallel der Volumzunahme des ganzen Körpers. Demnach müsste der Betrag der in innere Arbeit verwandelten Wärme mit dem Ausdehnungskoeffizienten eines Körpers wachsen, und Körper mit grossem Ausdehnungskoeffizienten müssten eine grosse Wärmemenge zu innerer Arbeitsleistung beanspruchen. Umgekehrt: ist der Ausdehnungskoeffizient eines Körpers klein und ändert er sich wenig mit der Temperatur, so wird die pro  $1^\circ$  Temperaturänderung geleistete Arbeit klein ausfallen und sich auch wenig ändern.

Der amorphe, durch Schmelzen von Bergkristall erhaltene Quarz besitzt einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten (vgl. pag. 390). Es liesse sich also erwarten, dass seine spezifische Wärme anormal klein ist (z. B. kleiner als die des kristallisierten Quarzes, dessen Ausdehnungskoeffizient grösser ist<sup>1)</sup>), und dass sie nahezu unabhängig ist von der Temperatur.

Dies zu untersuchen war neben den eingangs erwähnten Punkten Zweck des folgenden.

### Versuchsmethode.

Alle Versuche wurden ausgeführt nach der Mischungsmethode. Als Calorimeterflüssigkeit diente destilliertes Wasser. Die Temperaturmessungen im Calorimeter wurden mit Thermoelementen ausgeführt, im Heiz-, resp. Kühlgefäss teils auch mit Thermoelement, teils mit Quecksilber-, resp. Toluol-Thermometern.

### Versuchsmaterial.

Ca. 5 mm weite Quarzröhren, von Heräus in Hanau geliefert, wurden in 30 mm lange Stücke geschnitten. Solcher Röhren, deren Masse je etwa 1 g betrug, wurden je nach Anfangstemperatur und Wasserwert des Calorimeters eine günstige Anzahl (Max. 7) mit feinem Pt-Draht in ein Bündel zusammengebunden. Diese Form der Calori-

<sup>1)</sup> Lin. Ausdehnung des Bergkristalls;

parallel der Hauptaxe:  $l_t = l_0 (1 + 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,815 \cdot 10^{-8} \cdot t^2)$   
senkrecht zur Hauptaxe: Ausdehnungskoeffizient grösser.

metrischen Substanz ist äusserst günstig: 1. wird die Gefahr des Zerspringens bei rascher Abkühlung (wie es z. B. beim Abschrecken von Bergkristall eintritt) durch die geringe Dickendimension bedeutend vermindert; 2. geht der Wärmeaustausch infolge der relativ grossen Oberfläche des Körpers sehr rasch vor sich, was die immer unsichere Strahlungskorrektur auf ein Minimum beschränkt. Bei den Versuchen, bei welchen das Quarzbündel aus dem Ofen direkt ins Calorimeterwasser fiel, betrug die Zeit zwischen Einwurf und Erreichung der höchsten Temperatur nur 30 Sek., die Strahlungskorrektur nie über 4<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Gesamtwärme.

Ein Zerspringen der Quarzröhrchen trat auch bei den rasantesten Temperatursprüngen, welche dieselben durchzumachen hatten, nie ein.

### Calorimeter.

So lange die Anfangstemperatur unterhalb 600° blieb, wurde das Quarzbündel immer direkt ins Calorimeterwasser eingeworfen. Das zu diesen Versuchen verwendete Calorimeter besteht aus dünnem Kupferblech, besitzt einen Inhalt von ca. 30 cm<sup>3</sup>, ist mit einem hinter dem eingeführten Quarzbündel sich automatisch schliessenden Deckel, einem an der Wand befestigten feinen *Cu*-Röhrchen zur Aufnahme des Thermoelementes und einem ebenfalls aus *Cu* bestehenden Rührer versehen. Der Wasserwert des Ganzen beträgt 0.452 Cal.

Das Röhren wurde auf folgende Art besorgt: Neben dem Calorimeter<sup>1)</sup>, auf dem gleichen Fussbrett montiert, steht eine *U*-förmig gebogene Röhre; der eine Schenkel ist mit einer kugelförmigen Erweiterung versehen und mündet oben in einen Schlauchansatz aus. Der untere Teil der *U*-Röhre ist mit Quecksilber gefüllt. Im geraden Schenkel schwimmt auf dem Quecksilber ein gläserner Hohlkörper, der eine senkrechte, in Führungen leicht bewegliche Stange trägt. Ein hölzerner Arm, oben an der Stange angebracht, besorgt schliesslich die Verbindung mit dem Rührer. Ein längerer Gummischlauch führt vom Ansatzrohr zu einem Gummiball am Beobachtungsort. Durch Druck auf diesen Ball wird pneumatisch das *Hg* in die Steigröhre hinübergedrängt, der Rührer dadurch um nahezu Calorimeterhöhe gehoben, beim Loslassen des Balls wieder gesenkt. Diese Einrichtung wurde bei allen Versuchen angewendet und erwies sich dadurch als praktisch, dass ein regelmässiges, ununterbrochenes Röhren vom entfernten Standpunkt des Beobachters aus möglich war.

Als die Anfangstemperatur über 600° gewählt wurde, machte sich beim Einwurf des Körpers ins Calorimeterwasser ein deutliches

<sup>1)</sup> Siehe Fig. 2.

Zischen bemerkbar, was bei tieferen Anfangstemperaturen nicht beobachtet werden konnte. Wägungen des Calorimeters vor und nach dem Versuch ergaben eine Differenz, die beträchtlich (bis 15 mgr.) grösser war wie die Masse des sonst während der gleichen Zeit und bei gleichen Umständen von der Oberfläche aus verdunsteten Wassers. Es wurde also bei diesen hohen Anfangstemperaturen des Körpers beim Einwerfen desselben ins Calorimeter Wasser verdampft. Ich schreibe diesen Umstand, der von früheren Beobachtern auch bei noch höheren Anfangstemperaturen ausdrücklich nicht konstatiert werden konnte, der eigentümlichen Form meines Untersuchungskörpers, seiner grossen Oberfläche zu.

Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wurden alle Versuche von 600° aufwärts so ausgeführt, dass der erhitzte Körper nicht direkt ins Wasser fiel, sondern erst nachdem er sich unter 100° abgekühlt hatte, mit dem Calorimeterwasser in Berührung gebracht wurde. Das diesem Zwecke dienende Doppelcalorimeter ist in Fig. 2 veranschaulicht.

Das innere, aus Silber bestehende Calorimeter  $C_1$  ist leer und schwimmt, durch Führungen orientiert, in der Mitte des mit Wasser fast ganz gefüllten äusseren  $C_2$ . Ein aus der Figur ersichtlicher Fadenzug hält  $C_1$  in solcher Höhe fest, dass sein oberer Rand wenig unter dem oberen Rand von  $C_2$  liegt. Der Rührer des äusseren Calorimeters ist mit der oben beschriebenen Rührvorrichtung verbunden.

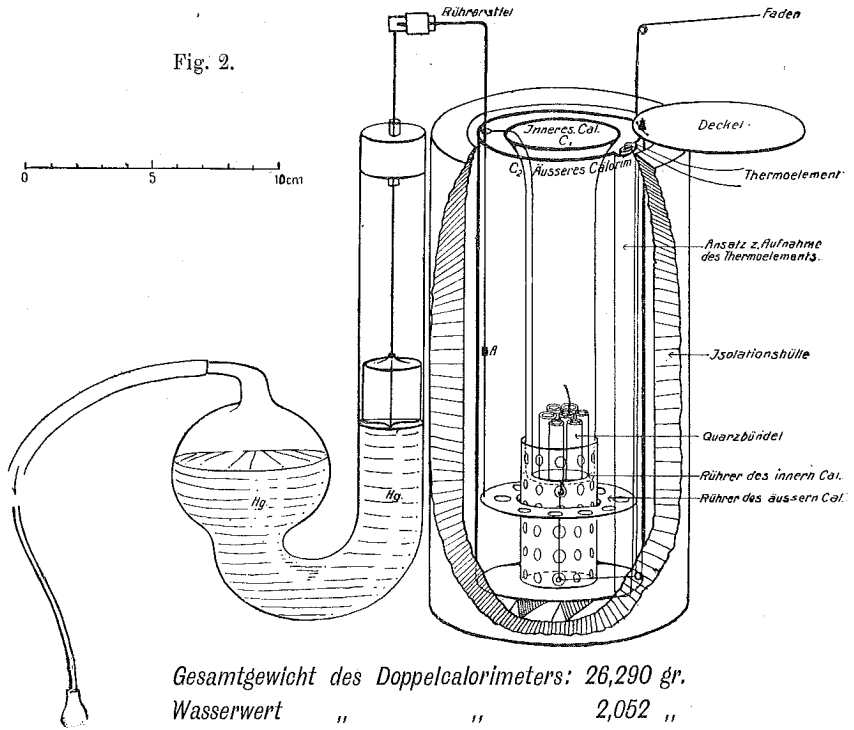
Die Versuche mit diesem Calorimeter nahmen folgenden Verlauf: Nachdem das Rührwerk in regelmässigen Gang gebracht und die Temperatur des Calorimeters bestimmt war, wurde das erhitzte Quarzbündel in das sorgfältig getrocknete innere Calorimeter fallen gelassen. Unmittelbar nachher wurde die Arretierung des mit einer Schliessfeder versehenen, blank versilberten Deckels (2. Fig.) gelöst und also das äussere Calorimeter verschlossen. Der Wärmeaustausch ging nun zunächst hauptsächlich durch Strahlung vor sich. War die Temperatur des Quarzes etwas unter 100° gesunken, was aus dem Verhältnis der schon eingetretenen Temperaturerhöhung des Calorimeters zu der im voraus ungefähr ausgerechneten gesamten Temperaturerhöhung leicht erkannt werden konnte, so wurde durch Zug am Faden das innere Calorimeter ganz auf den Boden des äusseren heruntergebracht. Dabei füllte sich  $C_1$  zu etwa  $\frac{2}{3}$  mit Wasser, und sein Rührer, dessen Stiel mit einer Öse den Stiel des äusseren Rührers lose umfasst, wurde von diesem Moment an durch die Verdickung  $A$  am Stiel des äusseren Rührers gehoben und gesenkt. Durch Wärmeleitung geschah jetzt der endgültige Wärmeausgleich sehr rasch.

Die Zeitdauer zwischen der Ablesung der Anfangs- und der Endtemperatur des Calorimeters war natürlich ziemlich grösser wie bei



den früheren Versuchen. Sie stieg aber nie über 6 Min.; die Strahlungskorrektur betrug gewöhnlich etwa 5‰ der Gesamtwärme; sie stieg in einem einzigen Falle auf 11‰.

Nimmt man an, dass die Strahlungskorrektur auf 10‰ ihres Wertes genau sich berechnen lässt, was mit Sicherheit möglich ist,



so ist ein Fehler, durch die Strahlung verursacht, immer kleiner als die angestrebte Genauigkeitsgrenze ca. 3‰ der Gesamtwärme. Dass auch der Fehler, der etwa durch Entweichen von erwärmter Luft aus dem inneren Calorimeter entstehen könnte, unter die Grenze der gewünschten Genauigkeit der Messungen fällt, soll durch folgende Überlegung erwiesen werden.

Die Zeit zwischen Einwurf des erhitzten Körpers und Verschliessen des äusseren Calorimeters betrug höchstens eine Sekunde. Während dieser Zeit konnte ein merklicher Verlust nicht eintreten. Nachher aber konnte erhitzte Luft nur langsam unter den Rändern des zwar leicht konstruierten, aber möglichst gut schliessenden Deckels abfliessen, und war so gezwungen, längere Zeit mit den Wänden des inneren Calorimeters in Berührung zu bleiben, und dort den Hauptteil der aufgenommenen Wärme wieder abzugeben. Jedenfalls aber

war ein Einströmen von kalter Ersatzluft ausgeschlossen. Nehmen wir an, dass bei einer Versuchsanfangstemperatur von  $900^{\circ}$  die Luft im inneren Calorimeter in der Nähe des heissen Quarzstückes auf  $900^{\circ}$  erhitzt werde, dass sie in  $C_1$  aufsteigend mit einer Temperatur von  $100^{\circ}$ , was sicher zu hoch gegriffen ist, beim Deckel ankommt. Die mittlere Temperatur im inneren Luftraum wäre also gestiegen von  $20^{\circ}$  auf ca.  $500^{\circ}$ ; das Volumen der Luft wäre dadurch auf den  $2\frac{1}{2}$ -fachen früheren Betrag ausgedehnt worden, und es müssten also  $\frac{3}{5}$  der früher vorhandenen Luft abfliessen.

Nun beträgt der Inhalt des inneren Calorimeters ca.  $35\text{ cm}^3$ , enthält also bei Zimmertemperatur  $35 \cdot 1,2\text{ mgr.} = 42\text{ mgr.}$  Luft. Davon fliessen ab  $\frac{3}{5}$  oder  $25\text{ mgr.}$ , und zwar bei  $100^{\circ}$ . Hierdurch gehen für die Beobachtung verloren:  $25 \cdot 0,25 \cdot 80 = 500\text{ mgr.}$  Calorien.

Da die bei der Versuchstemperatur  $900^{\circ}$  ins Calorimeter eingeführte Wärmemenge (siehe unten) über  $800\text{ gr.}$  Calorien betrug, fällt der Fehler, der infolge Wärmetransportes durch abfliessende Luft entsteht, ebenfalls unter die Grenze der verlangten Genauigkeit.

Herr Brunner<sup>1)</sup>, der im Physik-Laboratorium der Universität Zürich die spezifischen Wärmen von Calcium und Magnesium untersuchte, hat unmittelbar nach meinen Messungen mit einem ähnlichen Doppelcalorimeter gearbeitet. Eine ganz analoge Berechnung ergibt, dass auch bei seinen Versuchen der Fehler, entstehend durch Wärmeverlust beim Entweichen von erhitzter Luft, kleiner wie  $1\text{‰}$  ausfällt, dass also der Einwurf der Rezension<sup>2)</sup>, es könnte in einem solchen Wärmeverlust eine erhebliche Fehlerquelle liegen, unbegründet ist.

### Kühl- und Heizapparate.

Als Anfangstemperaturen wählte ich für meine Versuche ca.  $-80^{\circ}$ ,  $+100^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$ ,  $300^{\circ}$ , . . .  $900^{\circ}$ .

Die Temperatur  $-80^{\circ}$  wurde hergestellt mittelst eines Gemisches von fester Kohlensäure und Äther in einem Gefäss, wie es Fig. 3 zeigt.

Bei diesen Versuchen ist hauptsächlich dafür Sorge zu tragen, dass während der Abkühlung keine Spur von Wasser, resp. Eis sich auf dem Quarz niederschlagen kann, weil sonst die ganze Schmelzwärme dieses Eises nachher dem Calorimeter entnommen wird, was die spezifische Wärme des untersuchten Körpers zu gross ausfallen

<sup>1)</sup> R. Brunner, Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des festen Calciums und Magnesiums von der Temperatur. Inaug. Diss., Zürich 1906.

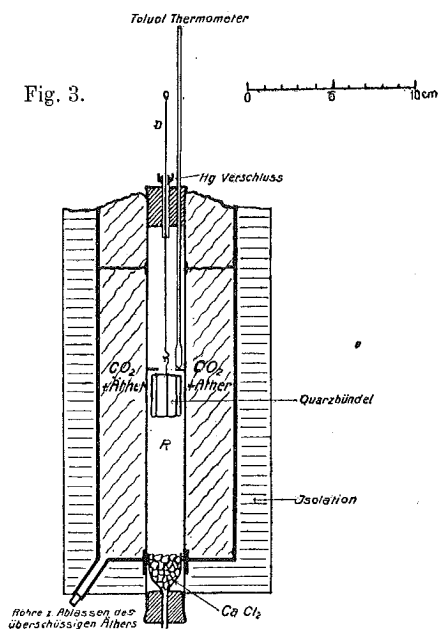
<sup>2)</sup> Annalen der Physik. 5. 1907, Beiblätter (Dr. H. Alt, München).

liesse. Es sind dagegen folgende Vorsichtsmassregeln getroffen worden: Das den Körper aufnehmende, in der Mitte des Kühlgefässes stehende Glasrohr *R* ist oben und unten mit gut paraffinierten Korkpfropfen verschlossen. Der eiserne Draht *D*, an welchem der Quarz hängt, läuft durch ein feines Kapillarrohr, das wie auch das Toluolthermometer mit Paraffin im oberen Pfropf eingedichtet ist. Ein Tropfen Quecksilber in einer Erweiterung der Kapillare macht den luftdichten Abschluss oben vollständig. Den unteren Pfropf durchdringt auch eine Kapillare, die unmittelbar über dem Kork in ein grösseres Gefäss erweitert ist. Dieser Trichter ist mit wasserfreiem Chlorkalcium angefüllt. — Bevor das Kühlgefäss mit der  $CO_2$ -Äthermischung beschiekt wurde, trocknete ich jeweilen sorgfältig die innere Röhre längere Zeit mit  $CaCl_2$ . Die Luft, die während der Abkühlung ins Innere des Glasrohres durch die untere Kapillare eindrang, wurde in der  $CaCl_2$  Schicht vollständig getrocknet.

Das Kühlgefäss war so hoch über dem Experimentiertisch aufgestellt, dass das Calorimeter unmittelbar unter die untere Mündung des Glasrohres geschoben werden konnte. Der Quarz konnte also, nach Entfernen des unteren Pfropfens, direkt ins Calorimeter fallen gelassen werden.

Der Transport des auf konstante Temperatur abgekühlten Quarzbündels ins Calorimeter nahm daher so wenig Zeit in Anspruch, dass weder eine Erwärmung, noch eine Kondensation von Wasserdampf aus der durchlaufenen Schicht der Zimmerluft möglich war.

Die Ablösung des Quarzbündels vom Aufhänge Draht geschieht folgendermassen: Durch Zug an diesem Draht wird das Bündel etwas gehoben, stösst gegen einen fest im Rohr sitzenden Drahttring und kann dem Zug nicht weiter folgen. Dadurch wird das aus feinem *Pt* Draht bestehende Aufhängehäkchen aufgebogen; der Körper wird frei und fällt nach unten.



Ein doppelwandiges Gefäß (siehe Figur 4), in welches aus einem ca. 2 l fassenden Siedegefäß Wasserdampf in kräftigem, kontinuierlichem Strom eingeleitet wurde, diente zur Herstellung der Anfangstemperatur bei  $100^{\circ}$ . Ein Schlangenkühler nimmt den Abdampf auf; ein offenes Wassermanometer erlaubt die Druckmessung im Heizgefäß.

Alle höheren Anfangstemperaturen wurden mittelst eines von Heräus in Hanau gelieferten elektrischen Ofens erzielt. Der Heiz-

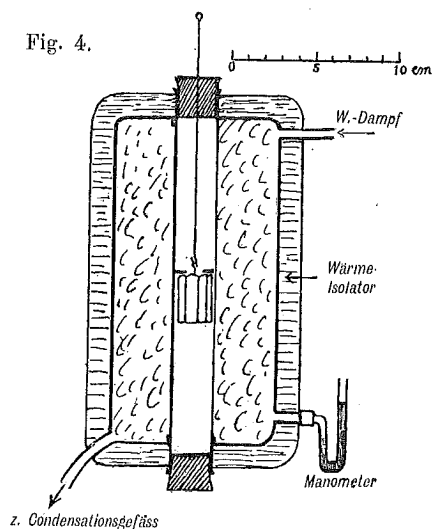
strom wurde einer 30 zelligen Akkumulatorenbatterie entnommen, die währenddessen nicht anderweitig beansprucht war. Das Anheizen geschah mit ziemlich hoher Stromstärke. Näherte sich die Temperatur in der Mitte des Ofens dem gewünschten Wert, so wurde nach und nach die Stromstärke verkleinert, bis schliesslich der stationäre Zustand eintrat. Nachher genügt eine kleine Regulierung des Vorschaltwiderstandes, um die Temperatur innerhalb 2 bis  $3^{\circ}$  konstant zu halten.

Dieser Ofen besteht aus einem 60 cm langen Porzellanrohr von

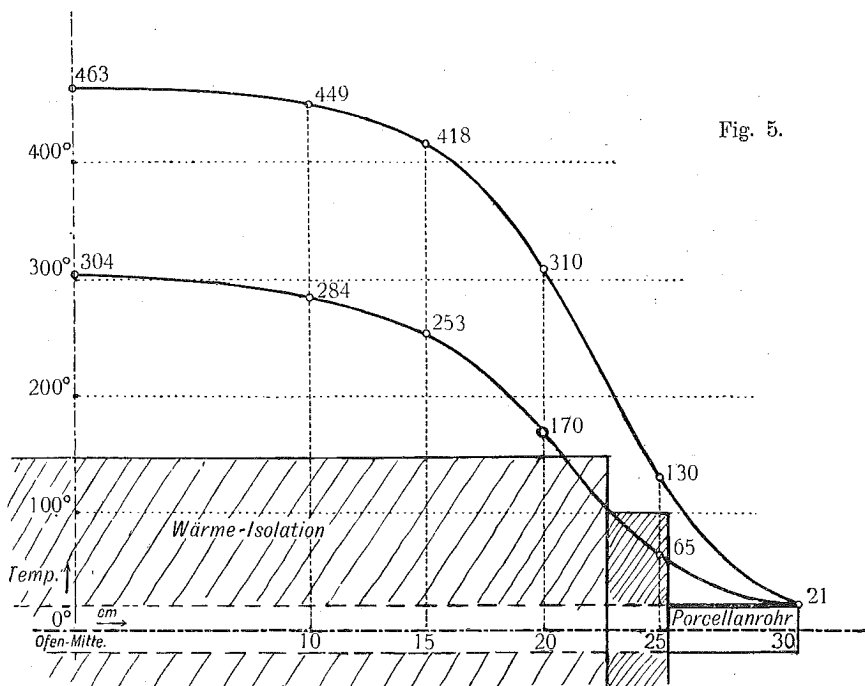
20 mm Lichtweite. Es ist auf einer Strecke von 45 cm mit einer *Pt*-Bandspirale umwickelt, die den Heizstrom führt. Nach aussen isoliert thermisch eine 6 cm mächtige Asbestschicht. Das Ganze ist auf einem Brett montiert, das um eine horizontale Axe umgekippt werden kann und ist so hoch über dem Arbeitstisch aufgestellt, dass die Mündung des Porzellanrohres bei schiefer Stellung des Ofens fast die Calorimeteröffnung berührt. Während des Heizens steht der Ofen horizontal. Das Porzellanrohr ist auf beiden Seiten mit Asbestpfropfen verschlossen; der Quarz liegt in der Mitte des Rohres, an die Lötstelle des zur Temperaturmessung dienenden Thermoelements mit feiner *Pt* Drahtöse angebunden. Das Fallenlassen des Körpers ins Calorimeter geschieht bei Kipplage des Ofens nach Entfernung des vorderen Asbestpfropfens durch eine Manipulation, wie sie bei den Versuchen bei  $-80^{\circ}$  beschrieben wurde.

Die Temperaturverteilung in diesem Ofen wurde bei zwei verschiedenen Mittentemperaturen aufgenommen. Fig. 5 zeigt das Resultat.

Fig. 4.



Wie aus der Figur ersichtlich ist, fällt die Temperatur von der Mitte des Ofens gegen aussen rasch ab. Z. B. bei der Mitten-temperatur  $304^{\circ}$  betrug der Temperaturfall auf einer Strecke von 10 cm  $20^{\circ}$ . Da die Länge der Quarzröhrchen nur 3 cm betrug, und weil das Bündel gut in der Mitte des Ofens unmittelbar neben der Lötstelle des Thermoelements lag, konnte wohl die Angabe des Thermoelements höchstens einen Fehler von  $1^{\circ}$  aufweisen, also das Resultat im schlimmsten Falle um  $3\text{‰}$  unrichtig ausfallen.



### Temperaturmessungen.

#### a) Temperaturen in den Kühl- und Heizapparaten.

Das Toluolthermometer, das im Kühlapparat angebracht war, ist von Baudin, Paris, hergestellt und kalibriert. Es zeigte nach eigener Prüfung bei  $0^{\circ}$  keinen merklichen Fehler.

$100^{\circ}$ : Vor jedem Versuch wurde der Luftdruck mittelst Quecksilberbarometer bestimmt; dazu wurde addiert der Überdruck im äusseren Raum des Heizgefässes (Fig. 4), der als Mittel einiger Ablesungen der Niveaudifferenz im Manometer durch Umrechnung auf Millimeter Hg erhalten wurde. Die Temperatur des Dampfes bei

dem so bestimmten Druck wurde nach der Tabelle von Wiebe, Braunschweig 1894, in Rechnung gebracht.<sup>1)</sup>

200°: Hier wurde ein Richter *Hg* Thermometer, bis 360° zeigend, verwendet. Das kurze *Hg* Gefäss desselben wurde ganz an das Quarzbündel herangebracht, um den Fehler wegen der schlechten Temperaturverteilung im elektrischen Ofen möglichst klein zu machen. Die Ablesestelle fiel bei dieser Lage noch ins Innere des Ofens; es musste also das Thermometer zur Ablesung etwas herausgezogen werden. Damit während der möglichst rasch besorgten Ablesung das *Hg* Gefäss sich nicht wesentlich abkühlen konnte, war es mit einer dicken Asbestschicht umwickelt. Wegen des ziemlich raschen Abfalls der Temperatur von der Mitte des Ofens gegen die Enden musste an der Ablesung des Thermometers eine Fadenkorrektur angebracht werden. Diese wurde nach einer speziell für diesen Zweck vorgenommenen Bestimmung der Temperaturverteilung im Ofen abschnittsweise berechnet, die Summe der gefundenen Korrekturen zur Ablesung addiert und die so verbesserte Ablesung nach dem Prüfungsschein der P. T. Reichsanstalt korrigiert.

Alle höheren Anfangstemperaturen wurden mit einem Thermolement aus Platin-Platinrhodium von Heräus, Hanau, gemessen.<sup>2)</sup> Für dieses Thermolement sind die elektromotorischen Kräfte entsprechend den Temperaturen der Lötstellen 0° einerseits und 250°, 300° etc. bis 1300° andererseits durch Vergleichung mit den Angaben des Luftthermometers bestimmt.<sup>3)</sup> Das eine Ende dieses Thermolementes war so in den elektrischen Ofen eingeführt, dass die hartgelötete Verbindungsstelle beider Drähte an das Quarzbündel zu liegen kam; zur Isolation der beiden Drähte voneinander war der eine bis zur Lötstelle durch ein Tonpfeifenrohr gezogen. Das andere Ende (Verbindung des *Pt*- und des *Pt Rh*-Drahtes mit den kupfernen Zuleitungen) stak in einer unten geschlossenen Glasröhre, die durch Einstellen in einen grossen, mit Schabeis gefüllten Trichter auf 0° gehalten wurde. Das Thermolement war in Serie geschaltet mit einem Siemens'schen Drehspulengalvanometer von der Empfindlichkeit ca.  $1,8 \cdot 10^{-8}$ , einem Neusilber-Vorschaltwiderstand und einem Ausschalter; der Gesamtwiderstand der Leitung betrug 1470  $\Omega$ . Der Widerstand des Thermolements (ca. 1,6  $\Omega$ ) und also auch seine Änderung konnten bei diesem grossen Gesamtwiderstande vernachlässigt werden. Zur Aichung des Galvanometers wurden dessen Zuleitungsdrähte an zwei Punkte eines sehr grossen (Min. 9000  $\Omega$ )

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Praktische Physik, 9. Aufl., pag. 583.

<sup>2)</sup> Vgl. Adler, Spezifische Wärme des Chroms. Diss. Zürich 1902. Pag. 36–41.

<sup>3)</sup> Drudes Annalen II. 1900. pag. 520.

Widerstandes angelegt, durch den der von einem Clarkelement gelieferte Strom floss.

Sollte z. B. die Aichung für die Temperatur  $500^{\circ}$  vorgenommen werden, wobei laut Angabe der Reichsanstalt die EMK des Thermoelementes 4,145 Millivolt beträgt, so berechnete sich der einzuschaltende Widerstand  $R$  nach der Formel:

$$R = \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} \cdot (E - 1).$$

War die elektromotorische Kraft  $E$  des Clarkelementes für die momentan in demselben bestehende Temperatur  $E = 1,4272$  und wurden für  $W_1$   $30 \Omega$  gewählt, so ergab sich für  $R$  der Widerstand  $10780 \Omega$ . Je am Anfang und Schluss einer bei der nämlichen Temperatur ausgeführten Versuchsreihe wurde das Galvanometer für die beiden einschliessenden Temperaturpunkte geaicht; also z. B. je für  $500^{\circ}$  und  $550^{\circ}$  als die Versuche bei der Anfangstemperatur etwas über  $500^{\circ}$  vorgenommen wurden.

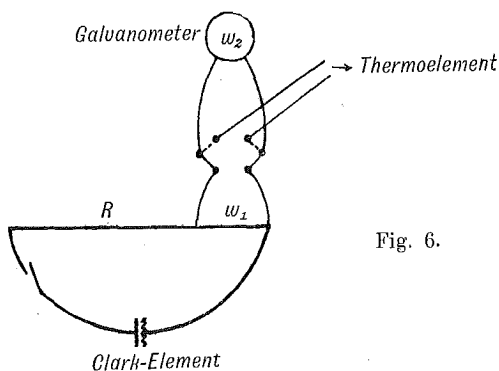


Fig. 6.

Der vom Clarkelement gelieferte Strom blieb bei diesen Aichungen nur möglichst kurze Zeit geschlossen, nämlich etwa 35 Sekunden, in welcher Zeit das Galvanometergehänge zur Ruhe kam. Von Zeit zu Zeit wurde die EMK des gebrauchten Elementes mit derjenigen eines andern, ruhenden, verglichen. Ein Spannungsabfall konnte bis auf 1‰ genau nicht konstatiert werden.<sup>1)</sup>

#### b) Temperaturdifferenzen im Calorimeter.

Um den verschiedenen Schwierigkeiten und Fehlerquellen, welche die Temperaturmessung im Calorimeter mittelst Quecksilberthermometern mit sich bringt, aus dem Wege zu gehen, wurde auch hier ein Thermoelement verwendet. Die Vorteile dieser Methode sind folgende: sehr geringer Wasserwert der thermometrischen Vorrichtung, keine

<sup>1)</sup> Auch bei der zitierten Arbeit des Herrn Brunner, der für seine Aichungen das nämliche Clarkelement bei gleicher Schaltung und ähnlich grossen Vorschaltwiderständen verwendete, dürfte eine Inkonzanz der Vergleichsspannung ausgeschlossen gewesen sein.

Fadenkorrektur, keine Unterbrechung des Röhrens, bequeme Ablesung an einem vom Calorimeter genügend weit entfernten Standpunkt.

Das hier verwendete Thermoelement bestand aus 0,2 mm dicken, ca. 2 m langen, doppelt mit Seide isolierten Konstanten und Eisendrähnen, deren Enden zur Vermeidung des Rostens mit Zink verlötet waren. Die eine Lötstelle wurde während der Versuche in ein dünnes, an der Innenwand des Calorimeters befestigtes *Cu*-Röhrchen gesteckt; die andere Lötstelle blieb dauernd inmitten eines thermisch gut geschützten Wasserbades von ca. 15 l Inhalt, dessen Temperaturgang mittelst eines Beckmannschen Thermometers verfolgt wurde, das seinerseits nach dem bei den weiter unten beschriebenen Aichungen verwendeten Baudin-Thermometer geaicht war. Der *Fe*-Draht war in der Mitte entzwei geschnitten; die beiden Teile mündeten in zwei dünnwandige, unten geschlossene, mit *Hg* gefüllte Röhrchen, die nebeneinandergebunden in einem grösseren Quecksilbergefäss standen. Von diesen beiden Röhrchen aus gingen dickere Kupferleitungen nach einem zweiten, ohne Widerstand geschalteten Drehspulengalvanometer der oben beschriebenen Art. Diese Anordnung verhinderte das Auftreten von Temperaturunterschieden zwischen den beiden Verbindungsstellen des Thermoelementes mit den *Cu*-Leitungen. Der Ausschlag, der in diesem Galvanometer entsteht, ist nun aber abhängig nicht nur von der Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen, der Empfindlichkeit des Galvanometers und dem Gesamtwiderstand, sondern auch: 1. von der Änderung des Gesamtwiderstandes; 2. von der absoluten Temperatur der einen Lötstelle; 3. von etwa an Kontaktpunkten auftretenden fremden Thermospannungen. Es war wünschbar, die Temperaturänderungen im Calorimeter auf  $\frac{1}{100}^{\circ}$  sicher bestimmen zu können. Da dieser Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen eine *EMK* von ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  Volt entspricht, ist leicht ersichtlich, dass die oben erwähnten äusseren Einflüsse sich in erheblichem Masse bemerkbar machen und also berücksichtigt werden müssen. Ein vollständiges Ausschalten derselben schien mir unmöglich; ebenso die Berechnung oder Schätzung eines Korrekturgliedes. Eine Aichung mittelst bekannter elektromotorischer Kraft und Abzweigung, wie sie beim *Pt-Pt-Rh*-Thermoelement ausgeführt wurde, war daher hier ausgeschlossen. Ich half mir schliesslich so, dass ich durch dicke Isolationsschichten eine zeitlich rasche Änderung dieser äusseren, hauptsächlich thermischen Einflüsse verhinderte. Zu diesem Zwecke wurden alle Leitungsdrähte durch Kautschukschläuche gezogen, alle Kontaktstellen und das ganze Galvanometer in viel Watte eingewickelt. Unmittelbar vor und nach jedem Versuch wurde dann geaicht, indem die sonst im Calorimeter befindliche Lötstelle in Wasserbäder ge-



bracht wurde von ungefähr Anfangstemperatur und ungefähr Endtemperatur, die beim Versuch im Calorimeter eintraten. Als Temperatur dieser Wasserbäder wurde das korrigierte Mittel aus zehn hintereinander an einem Baudin-Thermometer gemachten Ablesungen eingesetzt. Abwechselnd mit diesen Temperaturablesungen wurden zehn Ablesungen des Galvanometerausschlages vorgenommen und das Mittel derselben als Mass der Temperaturdifferenz beider Lötstellen verwendet. Schliesslich wurden je die zwei entsprechenden Aichungspunkte, wie sie vor und nach dem Hauptversuch gefunden wurden, durch Mittelnahme zusammengefasst und aus ihnen und den während des Versuches gemachten Galvanometerablesungen die Temperaturänderung im Calorimeter berechnet. Das eben erwähnte Baudin-Thermometer umfasst den Temperaturbereich  $0-30^{\circ}$  und ist in  $1/10^{\circ}$  eingeteilt. Diese Skalenteile messen noch ca. 1 mm; die Ablesungen wurden mit einer Zeiss-Lupe gemacht; es konnten also mit Leichtigkeit die  $1/100^{\circ}$  geschätzt werden. Das Thermometer zeigt laut beigelegtem Aichungsschein bei  $0^{\circ}$  den Fehler  $-0,04$ , seine Kalibrierung ist bis auf hundertstel Grade richtig.

Wie man sieht, wurde die Temperaturmessung im Calorimeter im Grunde genommen mit diesem Baudin-Thermometer ausgeführt. Doch hat der Umweg via Thermoelement vor der direkten Anwendung des *Hg*-Thermometers u. a. den Vorteil einer wesentlich grösseren Genauigkeit. Der Ausschlag pro  $1^{\circ}$  betrug bei meinen Versuchsanordnungen ca 110 Skalenteile. Zur Aichung können Thermometer beliebig grosser Empfindlichkeit verwendet werden; bei direkten Messungen sind sehr empfindliche Thermometer wegen ihres grossen Wasserwertes und eventuell auch wegen ihrer Form ausgeschlossen. Ferner kann jede einzelne Ablesung des Thermometers während der Aichung mit aller Ruhe und Genauigkeit gemacht, die Fadenkorrektur kann ganz vermieden oder auf ein Minimum beschränkt werden; all dies ist kaum möglich, wenn das Thermometer dem raschen Temperaturgang im Versuchscalorimeter folgen soll.

### Die Versuche und deren Berechnung.

Nach dem Gesagten ist zur Illustration des Verlaufes eines Versuches nur noch folgendes anzuführen: der Quarz blieb vor jedem Versuche mindestens  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Heizapparat; als Anfangstemperatur wurde die Ablesung im Moment des Einwurfs in Rechnung gebracht. Die Temperaturbestimmungen im Calorimeter erfolgten unter gleichmässigem Rühren von 10 zu 10 Sek.; sie begannen 10 solcher Zeiteinheiten vor dem Einwurf und schlossen 10 Zeit-

einheiten nach derjenigen Ablesung (Endablesung des Versuchs), von welcher an der Temperaturverlauf ein linearer wurde. Durch den Rumfordschen Kunstgriff wurden die Strahlungskorrekturen klein gehalten (Maximum 11 ‰). Ihre Berechnung geschah im allgemeinen nach der neuesten in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., S. 157 angegebenen Methode, mit dem Unterschied, dass die Aussen-temperatur nicht berechnet, sondern als Mittel zweier direkter Messungen mit dem Thermoelement an der Innenwand der Calorimeterhülle gefunden wurde. Die ganze Strahlungsberechnung wurde nicht mit den Temperaturen des Calorimeters, sondern mit den Ablesungen am Galvanometer durchgeführt, so dass die Temperaturkorrektur in Skalenteilen erhalten wurde und zur Endablesung addiert werden konnte. Erst dann geschah nach der zugehörigen Aichung die Umrechnung in Grade der Celsiuskala. Die Masse des Calorimeterwassers bestimmte ich je am Schlusse eines Versuches durch Wägung.

Für das folgende seien nachstehende Bezeichnungen eingeführt:

$Q$  = Masse des Quarzes,

$Pt$  = Masse des die Quarzröhrchen verbindenden  $Pt$ -Drahtes,

$W_{Cal}$  = Wasserwert des leeren Calorimeters,

$m$  = Masse des Calorimeterwassers,

$T$  = Anfangstemperatur des Quarzes,

$\tau$  = Endtemperatur des Quarzes und Calorimeters (korr.)

$t$  = Anfangstemperatur des Calorimeters.

$\Delta T$  =  $T - \tau$  = Temperaturänderung des Quarzes,

$\Delta t$  =  $\tau - t$  = Temperaturänderung des Calorimeters,

$C_{\tau}^T$  = mittlere spez. Wärme des Quarzes zwischen  $\tau$  und  $T$ ,

$C_{Pt}$  = " " " " Platins "  $\tau$  und  $T$ ,

$C_W$  = " " " " Wassers "  $t$  und  $\tau$ ;

bezogen auf die 15° Calorie <sup>1)</sup>.

$\Sigma w = W_{Cal} + m C_W$  Gesamtwasserwert des Calorimeters. Dann ist:

$$(Q \cdot C_{\tau}^T + Pt \cdot C_{Pt}) \cdot \Delta T = \Sigma w \cdot \Delta t$$

und daraus

$$C_{\tau}^T = \frac{\Sigma w \cdot \Delta t - Pt \cdot C_{Pt} \cdot \Delta T}{Q \cdot \Delta T}$$

Die gesamte von 1 gr. Quarz bei der Abkühlung von  $T^0$  auf  $\tau^0$  abgegebene Wärmemenge  $W_{\tau}^T$  wird darnach:

$$W_{\tau}^T = C_{\tau}^T \cdot \Delta T = \frac{\Sigma w \cdot \Delta t - Pt \cdot C_{Pt} \cdot \Delta T}{Q}$$

<sup>1)</sup> Zur Berechnung der mittleren spezifischen Wärme des Wassers zwischen  $t$  und  $\tau$  für  $C_{15} = 1$  wurden die Angaben benutzt, die in Kohlrausch, Prakt. Phys., 9. Aufl., pag. 180 als Mittel neuerer Beobachtungen angeführt sind.

### Zusammenstellung der Versuchsdaten.

Um die Versuche bei ungefähr gleicher Anfangstemperatur untereinander vergleichen zu können, wurde bei jedem einzelnen die mittlere spezifische Wärme  $C_\tau^T$  berechnet. Das arithmetische Mittel aus den so gefundenen Werten gibt dann den wahrscheinlichsten Wert von  $C_\tau^T$  für diese Versuchsgruppe. In den folgenden Tabellen bedeuten  $\Delta$  die Abweichungen der einzelnen Resultate vom Mittel,  $\varepsilon$  die hieraus sich ergebenden mittleren Fehler der einzelnen Messungen und  $E$  den mittleren Fehler des Mittelwertes, und zwar berechnen sich  $\varepsilon$  und  $E$  nach den Formeln:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{\sum (\Delta)^2}{n-1}} \quad ; \quad E = \pm \sqrt{\frac{\sum (\Delta)^2}{n(n-1)}} = \pm \frac{\varepsilon}{\sqrt{n}}$$

( $n$  Anzahl der Versuche einer Gruppe).

Schliesslich ist der mittlere Fehler  $E$  des Mittelwertes noch in Promillen des Mittelwertes ausgedrückt.

#### I. Versuchsreihe bei $-80^\circ$ .

No.	$Q$	$Pt$	$\Sigma W$	$T$	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_\tau^T$	$\Delta$ = 0,000
1.	6,8090	0,1279	21,615	-77,0	18,1	95,1	4,592	0,15268	-15
2.			21,577	-77,0	17,9	94,9	4,608	0,15327	+44
3.			21,541	-76,6	18,2	94,8	4,589	0,15254	-29
				-76,9	18,1	94,9		0,15283	
			$W^{-76,9}_{18,1} = -14,519$					$\varepsilon = \pm 0,00039$	
								$E = \pm 0,00022 = \pm 1,4\text{‰}$	

#### II. Versuchsreihe bei $+100^\circ$ .

No.	$Q$	$Pt$	$\Sigma W$	$T$	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_\tau^T$	$\Delta$ = 0,000
4.	6,8077	0,1203	22,588	98,73	19,67	79,06	4,557	0,19078	-06
5.			23,520	98,63	19,52	79,11	4,384	0,19097	+13
6.			24,200	99,01	20,29	78,72	4,236	0,19076	-08
				98,79	19,83	78,96		0,19084	
			$W^{98,79}_{19,83} = 15,076$					$\varepsilon = \pm 0,00012$	
								$E = \pm 0,00007 = \pm 0,4\text{‰}$	

#### III. Versuchsreihe bei $200^\circ$ .

No.	$Q$	$Pt$	$\Sigma W$	$T$	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_\tau^T$	$\Delta$ = 0,000
7.	6,8090	0,1279	25,526	218,4	26,4	192,0	10,537	0,20514	+13
8.			25,549	218,1	26,4	191,7	10,485	0,20463	-38
9.			25,644	217,1	26,4	190,7	10,399	0,20470	-31
10.			25,628	218,3	26,8	191,5	10,490	0,20556	+55
				218,0	26,5	191,5		0,20501	
			$W^{218,0}_{26,5} = 39,259$					$\varepsilon = \pm 0,00043$	
								$E = \pm 0,00022 = \pm 1,1\text{‰}$	

IV. Versuchsreihe bei 300°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\frac{\Delta}{\tau} = 0,000$
11.	3,8863	0,0706	25,025	312,4	24,7	287,7	9,620	0,21452	+ 034
12.			24,523	315,4	25,4	290,0	9,886	0,21490	+ 072
13.			24,356	312,6	24,7	287,9	9,834	0,21312	- 106
				313,6	24,9	288,5		0,21418	

$$W_{24,9}^{313,6} = 61,834$$

$$\varepsilon = \pm 0,00094$$

$$E = \pm 0,00054 = \pm 2,5\text{‰}$$

V. Versuchsreihe bei 400°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\frac{\Delta}{\tau} = 0,000$
14.	2,8614	0,0438	26,274	409,7	25,9	383,8	9,355	0,22339	- 49
15.			25,627	411,8	26,2	385,6	9,675	0,22435	+ 47
16.			25,490	411,8	26,5	385,3	9,700	0,22390	+ 02
				410,9	26,2	484,9		0,22388	

$$W_{26,2}^{410,9} = 86,127$$

$$\varepsilon = \pm 0,00048$$

$$E = \pm 0,00028 = 1,2\text{‰}$$

VI. Versuchsreihe bei 500°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\frac{\Delta}{\tau} = 0,000$
17.	2,3860	0,0459	25,650	512,8	25,1	487,7	10,584	0,23268	+ 55
18.			26,217	511,0	25,1	485,9	10,282	0,23189	- 24
19.			26,500	511,0	24,6	486,4	10,176	0,23174	- 39
20.			25,872	511,8	25,1	486,7	10,450	0,23220	+ 07
				511,6	25,0	486,6		0,23213	

$$W_{25,0}^{511,6} = 112,955$$

$$\varepsilon = \pm 0,00042$$

$$E = \pm 0,00021 = 0,9\text{‰}$$

VII. Versuchsreihe bei 600°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\frac{\Delta}{\tau} = 0,000$
21.	5,7864	0,1428	107,79	614,0	23,7	590,3	7,496	0,23576	- 73
22.			108,27	609,1	23,8	585,3	7,424	0,23665	+ 16
23.			109,11	613,5	23,8	589,7	7,439	0,23707	+ 58
				612,2	23,8	588,4		0,23649	

$$W_{23,8}^{612,2} = 139,151$$

$$\varepsilon = \pm 0,00067$$

$$E = \pm 0,00039 = 1,6\text{‰}$$

VIII. Versuchsreihe bei 700°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\frac{\Delta}{\tau} = 0,000$
24.	4,9350	0,1115	109,60	705,8	23,9	681,9	7,488	0,24316	+ 73
25.			108,79	705,3	24,0	681,3	7,498	0,24189	- 54
26.			108,67	701,6	23,9	677,7	7,477	0,24223	- 20
				704,2	23,9	680,3		0,24243	

$$W_{23,9}^{704,2} = 164,925$$

$$\varepsilon = \pm 0,00066$$

$$E = \pm 0,00038 = 1,6\text{‰}$$

## IX. Versuchsreihe bei 800°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\Delta$ = 0,00
27.	3,8866	0,0809	108,50	801,8	23,7	778,1	6,852	0,24521	- 117
28.			109,63	800,0	24,0	776,0	6,828	0,24757	+ 119
29.			106,77	818,1	24,4	793,7	7,136	0,24636	- 002
				806,6	23,9	782,7		0,24638	

$$\underline{W_{23,9}^{806,6} = 192,842}$$

$$\varepsilon = \pm 0,00097$$

$$E = \pm 0,00056 = \pm 2,3\text{‰}$$

## X. Versuchsreihe bei 900°.

No.	Q	Pt	$\Sigma W$	T	$\tau$	$\Delta T$	$\Delta t$	$C_{\tau}^T$	$\Delta$ = 0,00
30.	3,8866	0,0809	108,09	896,5	24,3	872,2	7,939	0,25237	+ 194
31.			109,51	899,1	24,5	874,6	7,760	0,24939	- 104
32.			108,25	904,0	24,7	879,3	7,897	0,24953	- 090
				899,9	24,5	875,4		0,25043	

$$\underline{W_{24,5}^{899,9} = 219,226}$$

$$\varepsilon = \pm 0,00168$$

$$E = \pm 0,00097 = \pm 3,9\text{‰}$$

Aus den gefundenen Werten  $W_{\tau}^T$  berechnete ich zunächst die Gesamtwärmen zwischen  $20^{\circ}$  und  $T^{\circ}$ . Da  $\tau$  bei allen Versuchen in der Nähe von  $20^{\circ}$  liegt, ist die Umrechnung von  $W_{\tau}^T$  auf  $W_{20}^T$  möglich, sobald ein Näherungswert der wahren spezifischen Wärme bei  $20^{\circ}$  bekannt ist. Ein solcher ergibt sich leicht aus den Versuchsreihen I und II. Dort wurde gefunden:  $C_{18,1}^{-76,9} = 0,15283$  und  $C_{19,8}^{98,8} = 0,19084$ . Nehmen wir an, dass für diese beiden Intervalle die mittleren spezifischen Wärmen gleich den wahren spezifischen Wärmen bei den mittleren Temperaturen sind, so wird

$$C_{18,1}^{-76,9} = C_{-29,4} = 0,1528 \quad \text{und} \quad C_{19,8}^{98,8} = C_{59,3} = 0,1908$$

und daraus

$$\underline{C_{20} = 0,1740 \text{ (Näherungswert).}}$$

Nun ist

$$W_{20}^T = W_{\tau}^T + W_{20}^{\tau}$$

und

$$W_{20}^{\tau} = (\tau - 20) \cdot C_{20} = 0,1740 (\tau - 20) \text{ für } \tau \approx 20^{\circ}.$$

Die folgende Tabelle zeigt diese Korrekturglieder  $W_{20}^{\tau}$ , die zu  $W_{\tau}^T$  addiert,  $W_{20}^T$  ergeben.

$W_{\tau}^T$	$\tau - 20$	$W_{20}^{\tau}$	$W_{20}^T$	$T$
- 14,519	- 1,9	- 0,331	- 14,850	- 76,9
+ 15,076	- 0,2	- 0,035	+ 15,041	+ 98,8
39,259	+ 6,5	+ 1,131	40,390	218,0
61,834	4,9	0,853	62,687	313,6
86,127	6,2	1,079	87,206	410,9
112,955	5,0	0,870	113,825	511,6
139,151	3,8	0,661	139,812	612,2
164,925	3,9	0,679	165,604	704,2
192,842	3,9	0,679	193,521	806,6
219,226	4,5	0,783	220,009	899,9.

Die Gesamtwärme  $W_{20}^T$  ist eine Funktion von  $(T - 20)$ ; ich wählte als solche, um den Messresultaten geringen Zwang anzutun, eine Funktion 4. Grades, stellte also  $W_{20}^T$  dar in der Form:

$$W_{20}^T = \alpha (T - 20) + \beta (T - 20)^2 + \gamma (T - 20)^3 + \delta \cdot (T - 20)^4.$$

Aus den 10 Versuchsreihen ergaben sich so 10 Gleichungen von der eben angeführten Form, aus denen die 4 unbekanntenen Koeffizienten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  nach den Regeln der Ausgleichsrechnung berechnet wurden.<sup>1)</sup>  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  bekamen die Werte:

$$\begin{aligned} \alpha &= + 0,174743 \\ \beta &= + 0,000168292 \\ \gamma &= - 0,000000132352 \\ \delta &= + 0,000000000432990. \end{aligned}$$

Es wird also:

$$W_{20}^T = 0,174743 (T - 20) + 0^3,168292 (T - 20)^2 - 0^6,132352 (T - 20)^3 + 0^{10},432990 (T - 20)^4 \quad \text{I.}$$

Die wahre spezifische Wärme bei bestimmter Temperatur ist der Zuwachs der Gesamtwärme pro 1° Temperatursteigerung; wir bekommen also die wahre spezifische Wärme als Funktion von  $T - 20$ , wenn wir den Ausdruck für  $W_{20}^T$  nach  $T$  differenzieren:

$$C_T = \frac{d W_{20}^T}{d T} = \alpha + 2\beta (T - 20) + 3\gamma (T - 20)^2 + 4\delta (T - 20)^3.$$

Diese Funktion kann einfacher dargestellt werden in der Form:

$$C_T = a + b T + c T^2 + d T^3,$$

wobei für  $a b c d$  durch Gleichsetzen der Glieder desselben Grades in  $T$  beider Ausdrücke  $C_T$  erhalten wird:

<sup>1)</sup> Siehe Weinstein, Handb. der physikal. Bestimmungen, I. Seite 421 f.

$$\begin{aligned}
 a &= \alpha - 2 \cdot 20 \beta + 3 \cdot 20^2 \gamma - 4 \cdot 20^3 \delta = +0,167851 \\
 b &= \quad 2 \beta - 2 \cdot 3 \cdot 20 \gamma + 3 \cdot 4 \cdot 20^2 \delta = +0,000352674 \\
 c &= \quad \quad \quad 3 \gamma - 3 \cdot 4 \cdot 20 \delta = -0,000000407447 \\
 d &= \quad \quad \quad \quad \quad 4 \delta = +0,000000000173196.
 \end{aligned}$$

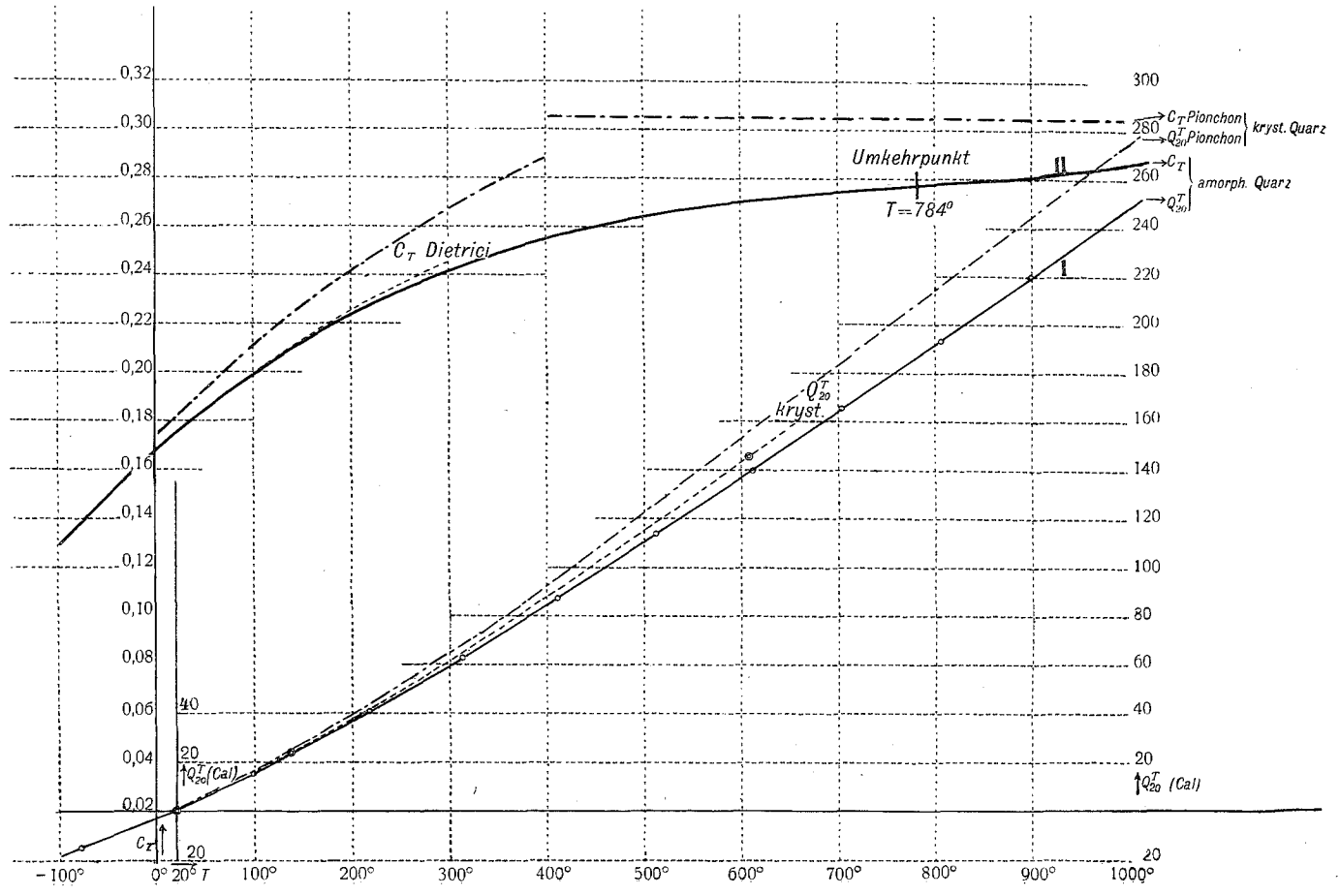
Die wahre spezifische Wärme von amorphem (geschmolzenem) Quarz bei der Temperatur  $T^\circ C$  ist also:

$$C_T = 0,167851 + 0^3,352674 \cdot T - 0^6,407447 T^2 + 0^9,173196 T^3 \text{ II.}$$

Die aus den Gleichungen I und II von 100 zu 100° berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$T$	$W_{20}^T$	$W_0^T$	$C_T$
— 273°			0,03769
— 100°	— 18,30	— 14,88	0,12834
0°	— 3,42	0	0,16785
+ 100°	+ 14,98	18,40	0,19922
200°	36,18	39,60	0,22348
300°	59,48	62,90	0,24166
400°	84,34	87,76	0,25482
500°	110,32	113,74	0,26398
600°	137,04	140,46	0,27018
700°	164,28	167,70	0,27448
800°	191,91	195,33	0,27790
900°	219,87	224,29	0,28149
1000°	248,28	251,70	0,28627

Überdies sind auf der Tafel pag. 413 durch Kurve I die Gesamtwärme  $W_{20}^T$  und durch Kurve II die wahre spezifische Wärme  $C_T$  je als Funktion der Temperatur dargestellt. Die in der Nähe der Kurve I markierten Punkte repräsentieren die Gesamtwärme  $W_{20}^T$ , wie sie unmittelbar aus den Versuchen sich ergaben. Wie ersichtlich, folgt die Kurve ziemlich gut dieser Punktreihe; es ist also in der Tat  $W_{20}^T$  mit genügender Annäherung an die Wirklichkeit durch eine Funktion 4. Grades in  $T$  darstellbar. In Kurve II macht sich in der Gegend zwischen 700 und 800° eine Änderung der Krümmungsrichtung bemerkbar. Die Lage dieses Wendepunktes ergibt sich genauer durch zweimalige Differenziation von  $C_T$  nach der Temperatur und Nullsetzen dieses 2. Differentialquotienten zu  $T = 784^\circ$ .





Ein ähnliches Verhalten ist von Bontschew<sup>1)</sup> bei Aluminium, von Adler<sup>2)</sup> bei Chrom, von Brunner<sup>3)</sup> bei Calcium und Magnesium bemerkt worden. Frühere Beobachter haben meist die spezifische Wärme als Funktion 2. Grades von  $t$  darstellen können. Ein zweites vermehrtes Anwachsen der spezifischen Wärme mit der Temperatur machte sich ihnen also nicht bemerkbar. Doch scheint es nicht ausgeschlossen, dass bei Untersuchungen mit grossem Temperaturbereich auch bei andern Körpern eine solche Inflexion der Kurve der spezifischen Wärme gefunden wird, dass dies also eine ziemlich verbreitete Eigenschaft der festen Körper ist. Ob ein Zusammenhang zwischen diesem Verhalten der spezifischen Wärme und der Änderung gewisser elastischer Eigenschaften (Stabilisierungspunkt, Anlasstemperatur etc.) fester Körper besteht, werden weitere Untersuchungen klarlegen müssen.

#### Vergleichung meiner Resultate mit denen anderer Untersuchungen über die spezifische Wärme des Quarzes.

Im Verlaufe meiner Arbeit publizierte C. Dietrici<sup>4)</sup> eine Arbeit über die spezifische Wärme des Wassers bei hohen Temperaturen (bis 300°). Dietrici schloss bei seinen Versuchen, die mit dem Eis-calorimeter ausgeführt wurden, Wasser in Quarzröhren ein, musste also die spezifische Wärme dieser Einschlussröhren durch Nebenversuche bestimmen. Er erhält für die wahre spezifische Wärme des amorphen Quarzes im Temperaturbereich 0—300° den Ausdruck:

$$C_t = 0,16791 + 0,000350 \cdot t - 0,0000003075 \cdot t^2,$$

und zwar ist  $C_t$  hier ausgedrückt in Bunsenschen Calorien. Zur Vergleichung mit meinen Ergebnissen, denen die 15° Calorie zugrunde liegt, müssen die von Dietrici gefundenen Werte durch das Verhältnis der 15° Calorie zur 0—100° Calorie dividiert werden. Dieses Verhältnis ist nach Rowland<sup>5)</sup> 1,0032, nach einer neueren Bestimmung von Behn<sup>6)</sup> 1,0003.

Die folgende Tabelle zeigt in der zweiten Kolonne nochmals die gefundenen Werte von  $C_T$ , in den beiden folgenden die nach Rowland

<sup>1)</sup> Bontschew, Spezifische Wärme des Aluminiums. Diss. Zürich 1900.

<sup>2)</sup> Adler, Spezifische Wärme des Chroms. Diss. Zürich 1902.

<sup>3)</sup> Brunner l. c.

<sup>4)</sup> C. Dietrici, Spezifische Wärme des Wassers bei hohen Temperaturen. Drudes Annalen 1905, Heft 4.

<sup>5)</sup> Wüllner, Wärme pag. 506. Mit dem angegebenen Wert stimmt gut überein der von Velten zu 1,0035 gefundene.

<sup>6)</sup> Behn, Drudes Annalen 1905, pag. 653.

resp. Behn auf die 15° Calorie umgerechneten Resultate Dietricis samt den Abweichungen in Prozenten von den meinigen:

$t$	$C_t$ gefunden	$C_t$ nach Rowland umgerechn.	%	$C_t$ nach Behn umgerechn.	%
0	0,16785	0,16738	— 0,28	0,16786	0,00
100	0,19922	0,19919	— 0,01	0,19977	+ 0,28
200	0,22348	0,22489	+ 0,63	0,22554	+ 0,92
300	0,24166	0,24444	+ 1,15	0,24515	+ 1,45

Alle ändern mir bekannten Untersuchungen der spezifischen Wärme des Quarzes behandeln nicht gegossenen amorphen Quarz, sondern kristallinen. Die angegebenen Resultate stimmen aber nicht gut überein, was vielleicht seinen Grund z. T. in der Verschiedenheit des Versuchsmaterials hat.

Die ausgedehnteste Arbeit dieser Art stammt von Pionchon<sup>1)</sup>, der die spezifische Wärme bis gegen 1200° bestimmte. Er vergleicht die Gesamtwärme, die der Quarz bei der Abkühlung auf 0° abgibt, mit der Gesamtwärme einer auf dieselbe Temperatur erwärmten Pt-Kugel und nimmt für die spezifische Wärme des Pt den von Violle<sup>2)</sup> gefundenen Wert als richtig an. Pionchon erhält so für Gesamtwärme und wahre spezifische Wärme die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} C_0^t &= 0,1737 \cdot t + 0,000197 t^2 - 0,00000009 \cdot t^3 \\ C_t &= 0,1737 + 0,000394 t - 0,00000027 t^2 \end{aligned} \right\} \text{ gültig von } 0-400^\circ.$$

und

$$\left. \begin{aligned} W_0^t &= -26,57 + 0,305 \cdot t \\ C_t &= 0,305 \end{aligned} \right\} \text{ zwischen } 400 \text{ und } 1200^\circ.$$

In der Tafel pag. 36 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Wie ersichtlich, steigt die Kurve für die wahre spezifische Wärme anfangs rasch an und wird über 400° horizontal.<sup>3)</sup> Die spezifische

<sup>1)</sup> Pionchon, C. R., 106, pag. 1344. Leider findet sich in dieser Abhandlung keine Angabe über die Art und Form des verwendeten Materials. Ferner hat sich hier offenbar in der Literatur ein Druckfehler eingeschlichen: Sowohl in C. R. l. c. wie auch in Winkelmann, Handb., Bd. III, Wärme, 1906, pag. 183 sind die Ausdrücke angegeben:

$$\begin{aligned} W_0^t &= 0,1737 t + 0,000197 t^2 - 0,000000009 t^3 \text{ (8 Nullen!)} \\ C_t &= 0,1737 + 0,000394 t - 0,000000027 t^2 \text{ (7 Nullen!)} \end{aligned}$$

während aus den angegebenen Daten sich die obigen Werte ergeben.

<sup>2)</sup> Violle, C. R. 85, pag. 543, spez. Wärme des Pt:  $C_t = 0,0317 + 0,000006 \cdot t$ .

<sup>3)</sup> Die Kurvenstücke für  $C_t$  berechnet aus den beiden Formeln  $t \leq 400^\circ$  schliessen bei 400° nicht aneinander an!

Wärme des kristallinen Quarzes wäre demnach von  $400^{\circ}$  an konstant. — Neuere Untersuchungen des Platins<sup>1)</sup> liefern für dessen spezifische Wärme Werte, die etwa 4% kleiner sind wie die von Violle erhaltenen; also dürften auch die spezifischen Wärmen des Quarzes nach Pionchon ca. 4% zu gross ausgefallen sein.

Eine direkte Messung der spezifischen Wärme des kristallisierten Quarzes schien mir wünschenswert. Bei einer ersten Versuchsreihe erhitzte ich ein ziemlich wohlgestaltetes Stück Bergkristall von ca. 9 gr. auf die Anfangstemperatur  $138^{\circ}$ .

Beim ersten Versuch ergab sich zwischen  $138^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  eine mittlere spezifische Wärme

$$C_{20}^{138} = 0,177.$$

Die darauf folgenden Versuche lieferten: 2. „ = 0,188

$$3. \text{ „ } = 0,200$$

$$4. \text{ „ } = 0,20147$$

$$5. \text{ „ } = 0,20339$$

$$6. \text{ „ } = 0,20328.$$

Dieses merkwürdige Verhalten hat folgenden Grund: Bei der plötzlichen Abkühlung des Bergkristalls im Calorimeter von  $138^{\circ}$  auf etwa  $20^{\circ}$  bildeten sich im Innern des Stückes eine Masse von Sprüngen. Der Wärmewert der Arbeit, die bei dieser Sprengung geleistet wird, geht für die calorimetrische Messung verloren: die gesamte ans Calorimeter abgegebene Wärme, und mit ihr die spezifische Wärme, fallen zu klein aus. Beim 2. Versuch wurde die Anzahl der Sprünge noch vergrössert; nach dem dritten sah der früher glasklare Kristall, der im übrigen seine äussere Form beibehielt, milchweiss undurchsichtig aus. Offenbar bildeten sich in der Folge nicht mehr viele neue Sprünge; die spezifische Wärme blieb vom 4. Versuch an ungefähr auf demselben, jetzt richtigen Wert. Bei einem späteren Zerbröckeln des Kristalls zeigte es sich, dass selbst die kleinsten dadurch erhaltenen Teilchen noch weiss aussahen, dass also der ganze Quarzkristall in sehr kleine Teile zersprungen war. Die Wärmemenge, die bei diesem Pulverisieren aufgewendet wurde, berechnete sich aus den angeführten Versuchen zu insgesamt etwa 20% der Gesamtwärme zwischen  $138$  und  $20^{\circ}$ , was pro 1 gr. ungefähr 5 Calorien oder 2 mkg. ausmacht. Ob Pionchon bei seiner Untersuchung der spezifischen Wärme auf das Zerspringen der Quarzstücke Rücksicht genommen oder aber dasselbe durch Verwendung von fein pulverisiertem Material vermieden hat, ist mir nicht bekannt (vergl. Anm. 1 pag. 415).

Berechnet man aus den drei letzten Versuchen die Gesamtwärme,  $W_{20}^{138}$ , so ergibt sich:  $W_{20}^{138} = 23,96$ .

<sup>1)</sup> Tilden, Proc. Royal Soc. 71. pag. 220 (1903).

Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher aus Bergkristall hergestellter feiner Quarzsand, in einer Hülse aus dünnem Silberblech eingeschlossen, auf ca.  $600^{\circ}$  Anfangstemperatur gebracht wurde, lieferte als Mittel:  $W_{20}^{609} = 145,65$  Cal. In der Tafel sind diese beiden Punkte bezeichnet. Beide Werte sind kleiner als die von Pionchon gefundenen ( $24,15$  resp.  $156,03$ ), aber je um ca.  $4,5\%$  grösser wie die Gesamtwärmen des gegossenen amorphen Quarzes zwischen den entsprechenden Temperaturen.

### Vergleichung der Resultate mit den Gesetzen von Neumann und Kopp.

Neumann stellt in Analogie mit dem Dulong-Petitschen Gesetz den Satz auf: In chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern ist das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Wärme: die Molekularwärme, konstant. Untersuchungen von Regnault ergaben im Mittel für die Molekularwärme der Oxyde von der Form  $RO_2$  den Wert  $14,35$ .<sup>1)</sup> Da das Molekulargewicht des  $SiO_2$   $M = 28,4 + 32 = 60,4$  beträgt, ergibt sich aus meinen Versuchen für die Molekularwärme des Quarzes:

bei	$0^{\circ}$ :	$60,4 \cdot 0,1679 = 10,13$
	$100^{\circ}$ :	$0,1992 = 12,03$
	$200^{\circ}$ :	$0,2235 = 13,50$
	$300^{\circ}$ :	$0,2417 = 14,60$

Zwischen  $200$  und  $300^{\circ}$  ist die Molekularwärme des Quarzes normal.

Koppscher Satz: Die Molekularwärme einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmen ihrer Komponenten.

Für die Atomwärme des  $O$  in Verbindungen findet Regnault im Mittel  $4,2$ .<sup>2)</sup> Nach den Versuchen von H. F. Weber<sup>3)</sup> sind die spezifischen Wärmen des Siliciums bei verschiedenen Temperaturen:

$C_0 = 0,160$	$C_{200} = 0,205$
$C_{100} = 0,196$	$C_{300} = 0,210$

Demnach wird:

Temperatur	Atomwärme des $Si$	Molekularwärme von $O_2$	Molekularwärme von $SiO_2$	gefunden
0	4,5	8,4	12,9	10,1
100	5,6	8,4	14,0	12,0
200	5,8	8,4	14,2	13,5
300	6,0	8,4	14,4	14,6

<sup>1)</sup> Wüllner, Wärme, 5. Aufl., pag. 623.

<sup>2)</sup> Wüllner, Wärme, 5. Aufl., pag. 627.

<sup>3)</sup> H. F. Weber, Spezifische Wärmen von  $C$ ,  $B$  und  $Si$ , Programm zur 56. Jahresfeier der Akademie Hohenheim.

Die gefundene Molekularwärme stimmt zwischen 200 und 300° mit der aus den Komponenten berechneten überein.

### Resultate.

Die spezifische Wärme des amorphen gegossenen Quarzes nimmt mit der Temperatur im ganzen untersuchten Bereiche zu. Die Zunahme ist am grössten bei den tieferen Temperaturen, nimmt nachher ab, um von ca. 800° an neuerdings zu wachsen. Die spezifische Wärme ist im untersuchten Gebiet wesentlich kleiner wie diejenige des kristallisierten Quarzes.

Es ist eingangs erwähnt worden, dass die spezifische Wärme vom Ausdehnungskoeffizienten abhängig ist, dass sie diesem  $\propto$  sich ändert. Es wäre also zu erwarten gewesen, dass der amorphe Quarz entsprechend dem kleinen Ausdehnungskoeffizienten eine anormal kleine spezifische Wärme besitzt, und dass dieselbe kleiner ist wie die des Bergkristalls.<sup>1)</sup> Das letztere ist der Fall; dagegen ist die spezifische Wärme nicht anormal klein, sondern folgt dem Gesetz von Kopp, wie sich nach dem Verhalten der *Si*-Komponente erwarten liess, bei etwas erhöhter Temperatur, nämlich bei 200 bis 300°.

Nach Untersuchungen von Regnault<sup>2)</sup> wird die spezifische Wärme einer Substanz unter sonst gleichen Umständen kleiner, wenn die Dichte der Substanz grösser wird. Die Dichte des geschmolzenen Quarzes ist um ca. 17% kleiner wie die Dichte des kristallisierten Quarzes. Das umgekehrte Verhalten der spezifischen Wärme des Quarzes gegenüber dem anderer Körper lässt sich zum Teil dem wesentlich kleineren Ausdehnungskoeffizienten der amorphen Modifikation zuschreiben, teils aber wohl auch der Verschiedenheit des molekularen Aufbaues der beiden Modifikationen, wie dies bei *S*, *As* u. a. der Fall ist.

Der gegossene Quarz darf für die praktische Verwendung bei thermischen Messungen sehr empfohlen werden. Seine Unempfindlichkeit gegen rasche Temperaturwechsel, seine grosse Festigkeit und seine chemische Beständigkeit machen ihn hierzu sehr geeignet. Insbesondere wird er, wie dies die zitierte Arbeit von Dietrici beweist, als Einschlussmaterial bei der Bestimmung der spezifischen Wärme, der Schmelzwärme, Verdampfungswärme und Dissoziationswärme etc. von an der Luft oxidierenden Körpern, von Flüssigkeiten und Gasen grosse Dienste leisten können. Die hier bestimmte spezifische Wärme des amorphen Quarzes vermittelt seine Verwendbarkeit bis zu Temperaturen von 900°.

<sup>1)</sup> Vergl. pag. 390. <sup>2)</sup> Regnault, Poggend. Ann. LXII u. LI.