

WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN
DER
KAISERLICHEN NORMAL-EICHUNGS-
KOMMISSION

(FORTSETZUNG DER „METRONOMISCHEN BEITRÄGE“)



VII. HEFT.

ZUR AUSDEHNUNG DES ÄTHYLÄTHERS UND EINIGER MISCHUNGEN DES ÄTHERS MIT ÄTHYLALKOHOL
VON DR. W. BEIN.

BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSPIGELUNG UND ANDERER PHYSIKALISCHER KONSTANTEN VON
ESSIGSÄURE-WASSERMISCHUNGEN VON PROF. DR. LEO GRUNMACH.

ÜBER UNGLEICHARMIGE WAGEN, IM BESONDEREN ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DES HEBELVERHÄLT-
NISSES VON DER DURCHBIEGUNG DER HEBEL SOWIE ÜBER DIE UNTERSUCHUNG GROSSER WAGEN
VON JULIUS ZINGLER.

MIT 42 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1908.

WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

DER

KAISERLICHEN NORMAL-EICHUNGS-
KOMMISSION

(FORTSETZUNG DER „METRONOMISCHEN BEITRÄGE“)



VII. HEFT

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1908

WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN
DER
KAISERLICHEN NORMAL-EICHUNGS-
KOMMISSION

(FORTSETZUNG DER „METRONOMISCHEN BEITRÄGE“)



ZUR AUSDEHNUNG DES ÄTHYLÄTHERS UND EINIGER MISCHUNGEN DES ÄTHERS MIT ÄTHYLALKOHOL
VON DR. W. BEIN.

BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSpannung UND ANDERER PHYSIKALISCHER KONSTANTEN VON
ESSIGSÄURE-WASSERMISCHUNGEN VON PROF. DR. LEO GRUNMACH.

ÜBER UNGLEICHARMIGE WAGEN, IM BESONDEREN ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DES HEBELVERHÄLT-
NISSES VON DER DURCHBIEGUNG DER HEBEL SOWIE ÜBER DIE UNTERSUCHUNG GROSSER WAGEN
VON JULIUS ZINGLER.

MIT 42 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1908.



ISBN 978-3-642-98929-2

ISBN 978-3-642-99744-0 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-99744-0

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1908

VORWORT.

Von den drei Arbeiten, welche das vorliegende Heft der Wissenschaftlichen Abhandlungen enthält, beruhen die beiden ersten auf experimentellen Untersuchungen, während die dritte Arbeit, wenn auch mit dem unmittelbaren Zwecke praktischer Anwendung, aus theoretischen Erwägungen hervorgegangen ist.

Die Arbeit des ständigen Mitarbeiters Herrn Dr. Bein erweitert und sichert die vielfachen Bestimmungen über die thermischen Eigenschaften des Äthyläthers. Es darf angenommen werden, daß auf Grund ihrer Ergebnisse diese Eigenschaften nunmehr so festgestellt sind, daß von den Konstanten mit aller erforderlichen Genauigkeit Gebrauch gemacht werden kann.

Des Herrn Professor Dr. Grunmach Arbeit umfaßt viel weitergehende Untersuchungen, als sie dem Arbeitsgebiete der Normal-Eichungskommission unmittelbar angehören. Die Behörde hat aber geglaubt, auch die Ermittlungen und Darlegungen, die nicht ihr besonderes Arbeitsgebiet betreffen, in ihren Abhandlungen aufnehmen zu sollen, weil sie das Gesamtbild des Verhaltens einer so vielfach angewendeten Flüssigkeit wie die Essigsäure vervollständigen. Auch sind alle Untersuchungen zum Teil mit den Mitteln und Einrichtungen der Behörde, der der Herr Verfasser auch als Beamter in nebenamtlicher Stellung angehört, ausgeführt. Die Ergebnisse dürften vom physikalischen und chemischen Standpunkte wichtig genug sein.

Die letzte Arbeit, von dem ständigen Mitarbeiter Herrn Zingler verfaßt, bildet einen Abschnitt aus der Theorie der Wage. Sie ist mit Rücksicht auf die von der Normal-Eichungskommission zu erlassenden Vorschriften über Wagen und deren Prüfung unternommen, dürfte jedoch allgemein für den Physiker von Interesse sein. Ein Teil ihrer Ergebnisse ist vom Verfasser bereits anderweit bekannt gegeben worden.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Zur Ausdehnung des Äthyläthers und einiger Mischungen des Äthers mit Äthylalkohol von Dr. W. Bein	1
Erster Teil:	
Die bei der Normal-Eichungskommission ausgeführten Ausdehnungsbestimmungen	3
Umfang der Untersuchung	3
Beschaffenheit der Ätherproben	4
Die Methode zur Bestimmung der Ausdehnung	5
Die Konstanten der Instrumente	7
Die Ausführung der Beobachtungen	9
Die Versuchsergebnisse	12
Zweiter Teil:	
Die Dichte und Ausdehnung des reinen Äthers. Vergleichung mit anderen Ergebnissen	19
Dritter Teil:	
Dichte und Kontraktion von Äther-Alkohol-Gemischen. Vergleichung mit anderen Ergebnissen	30
Vierter Teil:	
Berechnung der Tafel zur Ermittlung der wahren Dichte (bei 15° Celsius) des zur Branntweindenaturierung in Deutschland dienenden Äthers aus der scheinbaren Dichte und der Temperatur	36
Anhang:	
Zusammenstellung einiger Arbeiten und ihrer Ergebnisse, betreffend die Herstellung des reinen Äthers und die Bildung von Verunreinigungen	40
Bestimmung der Oberflächenspannung und anderer physikalischer Konstanten von Essigsäure-Wassermischungen von Prof. Dr. Leo Grunmach	43
Einleitung	45

A. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung	46
Ziel der Untersuchung	46
Die untersuchten Essigsäure-Wassermischungen	48
Versuchsordnung und Meßmethode	51
Beobachtungen	54
Zusammenstellung der Messungsergebnisse	77
Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten	80
B. Bestimmung der Brechungsexponenten	84
Messungsmethode	84
Beobachtungen	85
Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse	90
C. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten	92
Messungsmethoden	92
Beobachtungen	100
I. Eichung der Widerstandsgefäße	100
II. Bestimmung der Galvanometerkonstanten	105
III. Messung der elektrischen Leitfähigkeiten	106
IV. Beobachtungen zur Bestimmung der Änderung der elektromotorischen Kraft der Widerstandszelle bei Stromdurchgang	121
Reduktion der Leitfähigkeitsmessungen auf die einheitliche Temperatur von 20°C.	123
Zusammenstellung der Endergebnisse	126
Literarnachweis, betreffend Untersuchungen an Essigsäure	130

Über ungleicharmige Wagen, im besonderen über die Abhängigkeit des Hebelverhältnisses von der Durchbiegung der Hebel sowie über die Untersuchung großer Wagen von Julius Zingler	131
I. Abhängigkeit des Hebelverhältnisses der Wagen von der Durchbiegung der Hebel	133
A. Durchbiegung eines einzelnen Hebels	135
B. Zwei hintereinander geschaltete Hebel	142
C. Drei hintereinander geschaltete Hebel	143
D. Eine beliebige Anzahl parallel geschalteter Hebel, welche gemeinsam hinter einen Hebel geschaltet sind	144
E. Hauptgattungen von Brückenwagen	146
F. Einfluß der Durchbiegung der Brücke auf das Hebelverhältnis der Lasthebel	150
G. Bestimmung von Durchbiegungskoeffizienten durch Wägungen	151
II. Untersuchung von Brückenwagen	154
A. Prüfung mit konzentrischer Belastung	154
B. Prüfung mit exzentrischer Belastung	166

ZUR

AUSDEHNUNG DES ÄTHYLÄTHERS

UND EINIGER MISCHUNGEN

DES ÄTHERS MIT ÄTHYLALKOHOL

VON

DR. W. BEIN.

ERSTER TEIL.

Die bei der Normal-Eichungskommission ausgeführten Ausdehnungsbestimmungen.

Umfang der Untersuchung.

Die im folgenden beschriebenen Versuche betreffen die Feststellung der Ausdehnung des im Handel erhältlichen reinsten Äthers und einiger Mischungen dieses Äthers mit Alkohol zwischen den Dichten 0,720 und 0,735. Die eine Grenze entspricht derjenigen, welche der reine Äther bei 15° C. besitzt. Die andere Grenze 0,735 ist bedingt durch die Verunreinigungen¹⁾, welche der käufliche Äther enthalten kann. Wesentlich in Betracht kommen als solche Verunreinigungen neben Alkohol: Wasser, Schwefelsäure, organische Säuren (Essigsäure, Ameisensäure), sowie Aldehyd und Äthylperoxyd, in seltenen Fällen vielleicht auch Stoffe mit niedrigerer Dichte, wie etwa Kohlenwasserstoffe, Benzine. Da alle diese Substanzen, vom Alkohol abgesehen, nur in geringer Menge gelöst zu sein pflegen, genügte es, Mischungen bestimmter typischer Zusammensetzung zu untersuchen und — im Hinblick auf die festgestellte geringe Änderung der Ausdehnung durch die Zusätze — die Ausdehnung des technischen Äthers mit seiner wechselnden Zusammensetzung nur als Funktion der Dichte bei 15° anzusehen.

Die Beobachtungen, an denen der ständige Mitarbeiter der Normal-Eichungskommission, Herr Dr. Fischer, teilnahm, wurden so ausgeführt, daß die Ausdehnung bis auf einige Einheiten der fünften Dezimalstelle der Dichte gesichert erschien. Demgemäß wurde die abgeleitete, Seite 38/39 mitgeteilte, besonders für Zwecke technischer und steuerlicher Untersuchung bestimmte Tafel auf 0,0001 der Dichte verkürzt. Eine Steigerung der Genauigkeit erschien, abgesehen von den erheblichen Schwierigkeiten der Untersuchung, von geringer Bedeutung, da die wechselnde Beschaffenheit selbst des reinsten Äthers auf

¹⁾ Siehe den Anhang: Seite 40—42.

die Versuchsergebnisse von Einfluß wird. Reinstes Äther ist, wie im zweiten Teile dieser Arbeit an der Hand der Erfahrungen auch anderer Forscher gezeigt wird, eine an Licht und Luft stark veränderliche Substanz. Dagegen ist der im Handel erhältliche sogenannte reine Äther, welcher als Ausgangsprodukt der Bestimmungen gedient hat, nur noch in geringem Maße zersetzlich. Er gelangt durch längeres Stehen nach seiner Destillation über Natrium in eine Art Beharrungszustand.

Beschaffenheit der Ätherproben.

Untersucht wurden drei ätherische Flüssigkeiten bekannter Zusammensetzung (in folgendem mit B, C, D bezeichnet) und eine technische Äthersorte A. Letztere ist derjenige Äther, welcher im Handel kurzweg als Äther zu beziehen ist. Die von der chemischen Fabrik G. W. A. Kahlbaum erhaltene Flüssigkeit (A) sollte die Dichte $d_{15/15} = 0,728$ besitzen. Äther B, ebenfalls von Kahlbaum, war eine über Natrium destillierte Flüssigkeit. Äther C wurde durch Mischung von 90 Volumteilen des Äthers B mit 10 Volumteilen eines Branntweins von 90 Volumprozent¹⁾ erhalten. Der noch außerdem untersuchte Äther D steht in der Mitte zwischen B und C; er enthält nur die halbe Menge an Alkohol und wurde bereitet durch Mischen von 95 Volumteilen des Äthers B mit 5 Volumteilen des oben erwähnten Branntweins. Die Dichte dieser vier Äthersorten wurde in einem 50 ccm fassenden Pyknometer bei Temperaturen in der Nähe von 15° C (internationale Wasserstoffskala) ermittelt. Die Reduktion auf genau 15° C wurde mit einem angenäherten Ausdehnungskoeffizienten ausgeführt. Die Wägungen, auf den luftleeren Raum reduziert, führen zu folgenden Dichten der 4 Ausgangslösungen:

Sorte	Beschaffenheit	$d_{15/4}$
B	Reinstes Äther des Handels	0,7200
D	„ „ + 5 % Branntwein von 90 Volumprozent	0,7280
C	„ „ + 10 % „ „ „ „	0,7354
A	Technischer Äther des Handels (Marke „0,728“)	0,7274

Die Dichte der 2 Gemische C und D setzt sich nicht additiv aus den Dichten der Bestandteile zusammen. Die eingetretene Kontraktion wird weiter unten im dritten Teile näher besprochen werden.

Auf die quantitative Bestimmung des Alkohols in den 3 Äthersorten B, C, D wurde im Hinblick auf die synthetische Herstellung von C und D, sowie die

¹⁾ Das entspricht etwa den Angaben von Squibb (Chem. News 51 77. 1885), daß der mit Äther ohne Rückstand bei der Destillation übergehende Alkohol 91 % (Gew.-Proz.) hat und als hauptsächlichste Verunreinigung anzusehen ist.

Geringfügigkeit der Verunreinigungen¹⁾ in B verzichtet. Für unseren Zweck genügte der qualitative Nachweis des Alkohols in Äther B mittels Jodoform²⁾. Es fand sich so, daß die Alkoholmenge etwa 0,1⁰/₀¹⁾ betrug. Von anderen Verunreinigungen³⁾ war wahrscheinlich nur Äthylperoxyd vorhanden, da beim Schütteln mit Quecksilber eine kaum wahrnehmbare Oxydhaut sich bildete.

Die Methode zur Bestimmung der Ausdehnung.

Für die Bestimmung der Ausdehnung einer stark flüchtigen Substanz, wie Äther, eignet sich am besten die dilatometrische Methode. Die von Kopp⁴⁾ angegebenen Apparate in der Form zugeschmolzener Thermometer konnten nicht benutzt werden. Abgesehen von den Schwierigkeiten der Füllung und der Umständlichkeit der Reinigung schien keine Gewißheit vorhanden zu sein, daß die Flüssigkeit in der Kugel des Apparates während der Füllung und Erwärmung die ursprüngliche Zusammensetzung behielt. Dagegen erwies sich das von Kreitling⁵⁾ für Alkohol-Wassermischungen benutzte **U**-förmige Dilatometer mit 2 geteilten Kapillaren auch für den vorliegenden Fall als am zweckmäßigsten. Es ist umstehend (Fig. 1 u. 2.) abgebildet. Der **U**-förmige Behälter ging allmählich in die Kapillaren über, sodaß die beim Erwärmen des lufthaltigen Äthers etwa sich bildenden Luftblasen ohne Schwierigkeit aufsteigen konnten. An die Kapillaren, von 1 mm Durchmesser, waren oben engere Rohre von nur 0,2 mm angesetzt, welche die Verdunstung der Flüssigkeit sehr einschränkten⁶⁾. Die Kapillaren waren auf einer Strecke von 200 mm mit einer Teilung in Millimeter versehen. Der tellerförmige Fuß ermöglichte eine sichere Aufstellung in dem als Bad konstanter Temperatur dienenden Weinhold-Dewargefaß. Um das Instrument zum Zwecke der Volumenbestimmung mit

¹⁾ Aus der Squibbschen Tabelle (S. 31) würde sich allerdings der Äther nur zu 99,1 % berechnen.

²⁾ Diese Prüfung wurde nach Lieben (Lieb. Ann. Supplbd. 7 221, 1870; Lieb. Ann. 165 134, 1873) ausgeführt. 100 ccm des Äthers wurden 2mal stark mit der gleichen Menge Wasser im Scheidetrichter geschüttelt. Nach Ablassen des Wassers wurde langsam fraktioniert. Die ersten Anteile des Destillats enthielten nur den gelösten Äther; die folgenden 20 ccm den größten Teil des Alkohols, der im Äther gelöst war. Diese Portion wurde mit einer dunkelroten Lösung von Jod in Jodkalium versetzt bis zur starken Rötung, dann mit einigen Tropfen konzentrierter Ätzkalilösung behandelt, worauf die Rötung verschwand. Nunmehr wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und einige Zeit sich selbst überlassen, bis kein Äthergeruch zu merken war. Dann schied sich das aus dem Alkohol gebildete Jodoform mit seinem charakteristischen Geruch ab.

³⁾ Über die Art der Verunreinigungen und ihren Nachweis siehe den Anhang.

⁴⁾ Pogg. Ann. 72 1, 1847.

⁵⁾ Dissertation Erlangen 1892.

⁶⁾ Die Reibung der Flüssigkeit beim Durchfließen durch die Rohrenden ist zwar beträchtlich, läßt aber immer noch die Füllung aus einer Vorratflasche unter Verwendung eines Druckballes zu.

Wasser gefüllt an die Wage zu hängen, waren 2 Ösen angebracht, an welche passend geschlungene Drähte befestigt wurden.

Die Verdunstung von einem Tage zum andern bewirkte, wenn das Dilatometer offen war, nur eine Standänderung von 1 mm. Während der Versuche war selbst bei höherer Temperatur die Verdunstung bei normalem Verlaufe (also bei Vermeidung einer starken Bewegung der Flüssigkeitsfäden in den Kapillaren und bei Vermeidung des Auftretens von Luftblasen aus dem Innern des Gefäßes) von der gleichen Größenordnung. Ein Abschließen der Kapillaren (durch Glasstöpsel, die durch Schlauchstücke mit der Kapillare verbunden

wurden) erwies sich nicht bloß als unnötig, sondern direkt als schädlich. Ist nämlich der Apparat verschlossen, so stellen sich die Menisken so verschieden ein, daß beim Öffnen eine lebhafte Hin- und Herbewegung der Flüssigkeit eintritt. Da hierbei die Wände stark benetzt werden, so kann erheblich mehr Flüssigkeit verdunsten, als wenn das Gefäß dauernd offen ist.

Benutzt wurden 2 Dilatometer gleicher Form. Mit ihnen ließ sich eine vollständige Beobachtungsreihe, umfassend je einen in bezug auf die Temperatur aufsteigenden und absteigenden Ast im Zeitraume von wenigen Stunden ausführen. Dadurch wurde eine bemerkbare Änderung in der Zusammen-



Fig. 1.

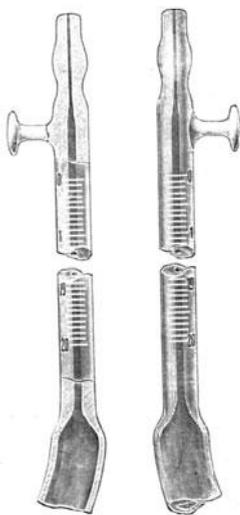


Fig. 2.

setzung der Lösung vermieden. Diese Schnelligkeit und Sicherheit der Versuche ist bei keiner anderen sonst für Dichtebestimmungen benutzbaren Methode (hydrostatische oder pyknometrische) vorhanden. Auch wird die Temperatur in wenigen Minuten konstant. Die hydrostatische Methode, welche großer Flüssigkeitsmengen bedarf, und bei der sich die gewünschte Temperatur nur nach Verlauf von wenigstens einer Stunde hinreichend konstant einstellen läßt, ist in unserm Falle schon nicht anwendbar wegen der sehr starken Verdunstung, welche bei einer Badtemperatur von 25° das Temperaturgleichgewicht in kurzer Zeit durch die an der Oberfläche eintretende Abkühlung erheblich stört. Die pyknometrische Methode erfordert ebenfalls zum Erreichen der konstanten Temperatur erhebliche Zeit. Außerdem ist die Einstellung auf die Marke nicht leicht auszuführen; auch bedingen die Vorbereitungen zur Wägung und die Wägung selbst einen recht störenden Zeitaufwand. Es tritt ferner eine unregelmäßige und unkontrollierbare Ver-

dunstung von Flüssigkeit ein, falls man Pyknometer mit eingeschliffenem Rohr oder Thermometer verwendet¹⁾.

Den dilatometrischen Methoden an Schnelligkeit und Genauigkeit kommt die Verdrängungsmethode gleich, bei welcher die zu untersuchende Flüssigkeit durch Quecksilber abgesperrt ist; die Ausdehnung wird entweder durch Verschiebung eines Quecksilberfadens oder durch Wägung des bei der Erwärmung ausfließenden Quecksilbers gemessen. Derartige Instrumente haben Boguski²⁾ für die Ausdehnung des Amylalkohols; Nichols und Wheeler³⁾ für die Ausdehnung von Ammoniaklösungen benutzt. Hirn⁴⁾ hat ein solches Dilatometer für die umfassende Untersuchung des Äthers bei hohen Drucken ausführen lassen. Die Dilatometerbirne enthielt 6–8 l, die abschließende Quecksilbersäule war 10¹/₂ m hoch. In diesem Falle hält der Abschluß auch bei sehr hohen Temperaturen dicht gegen den Durchgang von flüssigem und dampfförmigem Äther zwischen Glaswand und Quecksilber. Für leichtflüchtige Substanzen bildet eine Höhe der Quecksilbersäule von 10–20 cm keinen genügenden Abschluß. Bereits Pierre⁵⁾ bemerkt, daß schnellverdampfende Substanzen sich in diesem Falle am Quecksilber vorbeibewegen. Hierzu gehören außer Äther noch Schwefelkohlenstoff, Chloräthyl, Rhigolen und wahrscheinlich Benzol. Beim Äther und besonders bei Äther-Alkoholmischungen kommt hinzu, daß Quecksilber gewöhnlich stark oxidiert wird und sich mit einer schwarzen Haut bedeckt, welche eine regelmäßige Bewegung der Quecksilberfäden und die Ausbildung eines regelmäßigen Meniskus in der Kapillare unmöglich macht. Für absolute Alkohole, Alkohol-Wassergemische und Salzlösungen ist aber die Methode gut anwendbar und der dilatometrischen wegen Fortfalls der Benetzungsfehler vorzuziehen.

Die Konstanten der Instrumente.

Das Volumen der Dilatometer 1 und 2, welche bei den Versuchen verwendet wurden, ist in üblicher Weise durch wiederholte Auswägung mit Quecksilber und Wasser ermittelt worden; die inneren Teilfehler und die

¹⁾ Oudemans (Recueil Trav. Chim. 1 56, 1881) hat bei seinen späteren Untersuchungen über die Ausdehnung des Diäthylamins nicht mehr das Gay-Lussacsche Fläschchen mit engem Halse benutzt. Bei seinen umfangreichen Reihen über reinen Äther, die etwa 20 Jahre früher angestellt, aber erst später veröffentlicht sind (Recueil Trav. Chim. 4 269, 1885; Annales Delft 3 1, 1887), hatte er noch mit dem Pyknometer gearbeitet, klagt aber darüber, daß er im Gegensatz zu Kopp und Pierre mehr als ein halbes Jahr zur Bestimmung der Ausdehnung einer einzigen Substanz hätte verwenden müssen.

²⁾ ZS. phys. Chem. 2 482, 1888.

³⁾ Phil. Mag. (5) 11 113, 1881.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. (4) 10 32, 1867.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 15 397, 1845. Ähnliche Beobachtungen hat für Toluol und Chloroform Dony-Hénault (ZS. Elchem. 11 3, 1905) gemacht; vgl. auch Mathieu: Drud. Ann. 9 349, 1902.

Die Ausführung der Beobachtungen.

Die gewählte Methode gestattete erst bei steigender und dann bei fallender Temperatur zu beobachten, sodaß die Beobachtungen symmetrisch zur höchsten Temperatur liegen. Dadurch erhalten die Beobachtungen bei jeder Temperatur das gleiche Gewicht, da die sonstigen Umstände, abgesehen von der wachsenden Verdunstung gleich gemacht werden können. Die Verdunstung ist durch die Unterschiede beim Rückgange gegen den Hingang bestimmt.

Für die 5 Beobachtungstemperaturen: 5°, 10°, 15°, 20° und 25° wurden 5 Wasserbäder hergestellt und nebeneinander gesetzt, sodaß das Dilatometer ohne Zeitverlust auf alle diese Temperaturen unmittelbar hintereinander gebracht werden konnte. Zur Erreichung der Temperatur 0° wurde ein Gefäß mit festgestampftem, fein zerschnittenem Eise gefüllt, und letzteres mit destilliertem Wasser durchtränkt. In ein in der Mitte befindliches Loch wurde das Dilatometer gestellt und solange Schnee und Eiswasser zugefügt, bis das Dilatometer vollkommen bedeckt war. Das mit Eis gefüllte Gefäß stand in einem zweiten Eisbehälter. Die lockere innere Füllung gestattete ein schnelles Herausziehen und Hineinsetzen des Instruments.

Die Badbehälter für die auf 5°, 10°, 15° und 25° zu haltenden Flüssigkeiten waren unversilberte Weinhold-Dewar-Gefäße. Für 5° und 25° waren sie 5 cm, für 10° und 15° 10 cm weit; die Höhe betrug für 15° und 25° 30 cm, für die anderen beiden Temperaturen 20—25 cm. Alle Gefäße standen in einem eng anschließenden Fuß aus Zinkblech, welcher mit Blei ausgegossen war. Die Gefäße ruhten nicht auf der leicht verletzlichen Spitze, sondern auf dem Rande. Der Zwischenraum zwischen den Gefäßwänden war so weit ausgepumpt, daß bei Umlegung von 2 getrennten Streifen aus Goldpapier in der Höhe A und B, welche mit den Enden eines Ruhmkorffschen Induktatoriums verbunden waren, im Innern Röntgenstrahlen auftraten. Die Dewar-Gefäße standen in großen zylindrischen Glaswannen bis zu 20 l Inhalt. Die Temperatur des Wassers dieser Bäder wurde durch Hinzufügen von warmem Wasser oder Eis so eingestellt, daß die Temperatur der Flüssigkeit im Vakuumgefäße zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur dieses großen Behälters lag. Die Zimmertemperatur betrug etwa 20°. Für die Temperaturen 5, 10, 15 und 25° wurde das äußere Bad auf 3½°, 9—9½°, 14½° und 27° eingestellt. Für Beobachtungen bei 20° wurde als inneres Bad ein gewöhnliches Standglas benutzt und das äußere Bad auf 20½° gehalten. In jedem der inneren und jedem der äußeren Bäder schwammen in ganze Grade geteilte Thermometer, so daß man fortdauernd über die Konstanz der Temperatur unterrichtet war. Das Dilatometer wurde 1—2 Minuten lang in das äußere Bad getaucht und kam

dann in das innere Bad; beim Einsetzen änderte sich daher die Temperatur dieses Bades sehr wenig. Bis auf $0,02^\circ$ blieb so ohne jeden Thermoregulator für die Zeit von 15—20 Minuten, während welcher das Instrument im Bade verweilte, die Temperatur konstant.

Innerhalb dieser Zeit, während welcher das Dilatometer in dem Bade blieb, wurde 2 mal abgelesen, und zwar einmal, wenn die Temperatur oberhalb, das zweite Mal, wenn die Temperatur nach Zufügung von kaltem Wasser möglichst ebensoviele Bruchteile unterhalb der gewünschten Temperatur lag. Durch diese Maßnahmen trat auch eine geringe Bewegung des Flüssigkeitsfadens in den Kapillaren ein, welche genügte die Trägheit der Einstellung zu beseitigen. Bei der im folgenden ausführlich mitgeteilten Doppelreihe durchlief in der beschriebenen Art der Äther in dem Instrument 1 innerhalb 3 Stunden folgende Mitteltemperaturen in Graden der hundertteiligen Wasserstoffskale: 0° , $4,99^\circ$, $10,05^\circ$, $15,02^\circ$, $19,99^\circ$, $25,00^\circ$, $20,03^\circ$, $15,02^\circ$, $10,05^\circ$, $5,06^\circ$, 0° . Wegen der bei höherer Temperatur besonders in reinem Äther fast unvermeidlichen Gasentwicklung war es aber nicht immer möglich, Doppelreihen zu erhalten. Man mußte sich begnügen, die entsprechenden Reihen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen auszuführen. Eine Neufüllung des Instruments fand dabei nicht statt. Sonst geschah diese Füllung mittels Heber aus einer hochgestellten Vorratsflasche oder aus einer Art Spritzflasche unter Verwendung eines Druckballes bezw. unter Vorschaltung einer luftleer gepumpten Saugflasche. Es wurde erforderlich, nur soviel Äther einlaufen zu lassen, daß bei Abkühlung auf 0° die Flüssigkeit zwischen 180 und 190 mm stand. War mehr Flüssigkeit vorhanden, so trat beim Erwärmen auf Temperaturen zwischen 25° und 30° der Äther aus der Kapillare heraus. Der überschüssige Äther wurde durch Absaugen mittels Fließpapiers entfernt. Nach der Füllung wurde in einer Kältemischung auf -10° bis -15° etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekühlt, um die Depression des Dilatometerglases zum Verschwinden zu bringen; darauf kam dann das Instrument in das Eisbad. Die Stellung der Fäden wurde nach 15—30 Minuten abgelesen. Dann begann die Beobachtung bei steigender Temperatur und zwar zunächst bei 5° , wobei, wie in allen anderen Bädern, die Kapillare ganz von Flüssigkeit umgeben war. Die Korrektion wegen des herausragenden Fadens fällt daher fort. Nach kräftiger Rührung des Bades wurde 5 Minuten gewartet und abgelesen, darauf die Temperatur um etwa $0,1^\circ$ geändert, wieder gerührt und nach 5 Minuten abgelesen. In dieser Weise wurden allmählich 25° erreicht, worauf in einer großen Zahl von Versuchen die Temperaturbäder in umgekehrter Reihenfolge passiert wurden. Zuletzt kam das Dilatometer wieder in Eis, und es wurde die Standänderung gegen den Anfang bestimmt. Dadurch, daß bei jeder Temperatur 2 mal beobachtet ist, erhält

man eine einfache Kontrolle über die innerhalb der Versuchsperiode eingetretenen wahren (durch Verdunstung) und scheinbaren (infolge Volumenänderung des Gefäßes) Verluste. Die Verdunstung wurde auch direkt (in Einzelversuchen) ermittelt, bei welchen das Instrument kurz hintereinander abwechselnd auf 0° und auf 25° gebracht wurde. Jede Ablesung wurde von 2 Beobachtern vorgenommen. Es genügte, das Instrument mit der Hand nach dem Augenschein annähernd senkrecht zu stellen, um Parallaxe zu vermeiden. Unsere unabhängigen Beobachtungen weichen selten um mehr als 0,3 mm voneinander ab.

Von diesen Beobachtungsreihen und Versuchen sind für die Bestimmung der Ausdehnung verwendet worden und zwar für

Äther B: 1 Doppelreihe, 3 einfache Reihen (steigende Temperatur);
2 einfache Reihen (fallende Temperatur), 5 Einzelversuche.

Äther D: 2 Doppelreihen, 2 Einzelversuche.

Äther C: 2 Doppelreihen, 3 Einzelversuche.

Äther A: 2 einfache Reihen (steigende Temperatur); 2 einfache Reihen
(fallende Temperatur).

Höher als bis 25° zu gehen, war durch die bei 24° bzw. bei 30° (bei alkoholhaltigem Äther) beginnende bereits erwähnte Entwicklung von kleinen Gasbläschen ausgeschlossen. Besonders der reinste Äther zeigt, wie auch Hirn und Regnault fanden, diese Eigentümlichkeit. Die geringste Bewegung bei langsamer Rührung des Bades rief diese Entwicklung hervor. Selbst Auskochen und Auspumpen hilft wenig. Eine große Reihe von Versuchen ging auf diese Weise verloren. Nur wenn sich eine einzige Luftblase gebildet hatte, war es einige Male möglich, sie zum Verschwinden zu bringen; und zwar durch Abkühlung auf Temperaturen unter 0° , wobei sich die Flüssigkeit so weit zusammenzog, daß die Luftblase aufsteigen konnte, und sich die getrennten Flüssigkeitsfäden vereinigten.

Die Versuchsergebnisse.

12

1. Beispiel für den Verlauf eines Versuchs. Bestimmung der Ausdehnung des Äthers C.

Zeit	Temperatur Therm. 512 (Lesung + Korrekt.)	Lesung des Dilatometers 1 + Korrektion		Mittel der korrigierten Lesungen	Mittel, reduziert auf ganze Grade	Zugehörige Einstellung des Dilato- meters; für 0° (deprimiert)	Bemerkungen		
		links	rechts						
1. Hauptversuch.									
11h 45	0°		193,8 + 0	194,3 + 0	194,1	194,1	194,0	194,1 ist der Nullpunkt für 10°*). Bei dauernder Abkühlung auf 0° verschwindet eine Depression von 0,1 mm.	
11h 51	0°		193,8	194,3					
11h 55	5,11	5,05 — 6	162,0 + 3	162,1 — 1	162,4	162,3	194,1		
12h 0	5,10		162,2	161,8					
	5,00	4,99	162,7	162,5					
	5,00		162,4	162,6					
12h 11	10,08	10,08 — 3	129,2 + 3	129,1 — 5	129,3	129,6	194,1		
12h 17	10,08		129,5	129,2					
	10,08	10,05	129,8	129,3					
	10,06		129,7	129,4					
12h 23	15,06	15,07 — 5	96,2 + 3	96,2 — 9	95,9	96,0	194,1		
12h 28	15,07		96,2	96,4					
	15,07	15,02	96,1	96,2					
	15,06		96,3	96,3					
12h 33	20,07	20,05 — 6	61,7 + 1	62,1 — 8	61,7	61,6	194,1 + 0,1 a)		a) Depression für 20° und 25° 0,2 mm. b) Verdunstung beginnt.
12h 41	20,07		61,9	62,0			+ 0,1 b)		
	20,02	19,99	62,1	62,2			194,3		
	20,02		62,2	62,2			194,3		
12h 45	25,09	25,06 — 6	26,3 + 1	26,6 — 5	26,5	26,5	194,3 + 0,2 b)		
12h 51	25,11		26,4	26,4			194,5		
	25,03	25,00	26,9	26,9					
	25,00		26,8	27,1					
12h 59	20,11	20,09 — 6	61,5 + 1	61,9 — 8	61,7	61,9	194,5 + 0,1 b)		
1h 4	20,12		61,8	61,9			194,6		
	20,08	20,03	62,3	62,2					
	20,06		62,1	62,3					
1h 15	15,10	15,07 — 5	96,1 + 3	96,1 — 9	96,2	96,3	194,6 — 0,1 c)	c) Depressionsrückgang beginnt.	
1h 20	15,13		96,3	96,2			194,5		
	15,02	15,02	96,7	96,8					
	15,02		96,9	96,9					
1h 28	10,11	10,08 — 3	129,7 + 3	129,3 — 5	129,6	130,0	194,5		
1h 35	10,12		129,4	129,3					
	10,03	10,05	130,2	130,0					
	10,05		130,0	130,1					
1h 45	5,19	5,12 — 6	161,7 + 3	162,2 — 1	162,4	162,8	194,5 — 0,1 c)		
1h 52	5,20		161,9	161,5			194,4		
	5,21	5,06	161,7	162,0					
	4,99		163,1	162,9					
	5,00		163,0	163,2					
1h 57	0°		194,1 + 0	194,5 + 0	194,3	194,4	194,4	Depression ganz verschwunden. Verdunstung 194,4) — 0,4 mm — 194,0)	
1h 59	0°		194,2	194,5					
2h 41	0°		194,1	195,7	194,4	194,4	194,4		

2. Verdunstungsversuch.

2h 41	0°		194,1 + 0	194,7 + 0	194,4	194,4	195,0 194,4	195,0 194,4 0,6 mm Verdunstung. a) 0,2 mm Depression.
2h 48	25,00	24,96 — 6	33,2 + 1	21,9 — 4	27,7	27,0		
51	24,91		28,1 + 1	28,3 — 5				
		24,90						
2h 56	0°		195,0 + 0	195,3 + 0	195,2	195,2	195,2	b) etwa die Hälfte der Verdunstung entsteht beim Rückgang der Fäden.
3h 8	0°		195,0	195,2	195,2	195,2	— 0,3 b) 194,9	

Berechnung der Ausdehnung.

	0 — 5°	0 — 10°	0 — 15°	0 — 20°	0 — 25°	
a) Hingang	194,1) 31,8 162,3)	194,1) 64,5 129,6)	194,1) 98,1 96,0)	194,3) 132,7 61,6)	194,5) 168,0 mm 26,5)	
b) Rückgang	194,4) 31,6 162,8)	194,5) 64,5 130,0)	194,5) 98,2 96,3)	194,6) 132,7 61,9)	194,9) 167,9 mm 27,0)	

*) Der Reihe ging eine verunglückte Versuchsreihe voraus, die bei 10° abgebrochen wurde.

2. Zusammenstellung der Resultate für die 4Ätherproben.

Ver- suchs- Nr.	Ausdehnung in mm für das Intervall					Bemerkungen			
	0—5°	0—10°	0—15°	0—20°	0—25°	Instru- ment	fallend ← steigend →	Gründe für die von 1 verschie- denen Gewichte, welche den Zahlen in Spalte 2—6 in Klammern beigefügt sind	
1. Äther A (unrein)									
1	32,4	66,3	100,5	136,3	173,1	Nr. 1	→	Eine Luftblase.	
2	30,7	63,0	96,1	130,3	165,4	2	←		
3	31,4	63,3	96,1	130,2	165,2	2	→		
4	32,9	66,4	101,0	137,0 (1/2)	173,7 (1/2)	1	←		
2. Äther B (rein)									
5	33,2 (1/2)	67,5 (1/2)	102,6 (1/2)	138,7 (1/2)	175,9 (1/2)	Nr. 1	→	Unsicherheit über den An- fangspunkt. 0—5°: unbestimmbar. stärkere Verdunstung. starke Verdunstung.	
6	(32,3)	64,7 (1/4)	98,4 (1/4)	132,7 (1/4)	168,2 (1/4)	2	←		
7	33,5 (1/4)	68,0 (1/4)	103,7 (1/4)	140,0 (1/4)	176,7 (1/4)	1	←		
8	31,6 (1/4)	64,9 (1/4)	98,9 (1/4)	133,5 (1/4)	168,6 (1/4)	2	→		
9	33,8	68,5	103,9	140,3	177,8	1	→	Luftblasen. " " " " " "	
11	—	—	—	—	177,8	1			
12	—	—	—	—	177,9	1			
13	32,4 (1/2)	65,3 (1/2)	99,2 (1/2)	133,7 (1/2)	169,6 (1/4)	2	→		
14	32,3 (1/2)	65,1 (1/2)	99,2 (1/2)	134,1 (1/2)		2	←		
15	—	—	—	—	168,7 (1/2)	2			
16	—	—	—	—	169,0 (1/2)	2			
17	—	—	—	—	169,2 (1/4)	2			
3. Äther C (10 v/0 Alkoholzusatz)									
18	—	—	—	—	167,7 (1/2)	Nr. 1			
19	—	—	—	—	168,2 (1/2)	1			
20	32,0	64,9	98,3	132,9	168,4	1	→		
21	32,0	64,8	98,4	133,1		1	←		
22	31,8	64,5	98,1	132,7	168,0	1	→		
23	31,6	64,5	98,2	132,7		1	←		
24	—	—	—	—	167,9 (1/2)	1			
Mittel	31,8	64,7	98,2	132,8	168,1				
4. Äther D (5 v/0 Alkoholzusatz)									
25	33,0	66,6	101,1	136,7	173,5	Nr. 1	→		
26	32,6	66,3	101,3	137,0		1	←		
27	—	—	—	—	173,3	1			
28	32,9	66,7	101,2	137,0	173,3	1	→		
29	32,7	66,5	101,5	137,0		1	←		
30	—	—	—	—	173,3	1			
Mittel	32,8	66,5	101,3	136,9	173,3				

Ist l die in mm ermittelte Ausdehnung, $c^1)$ die Summe der Volumina von einem Millimeter-Intervall des rechten und einem Intervall des linken Schenkels des Dilatometers, $v^1)$ das Volumen zwischen den beiden 200 mm - Punkten bei 0° , ε_t' die scheinbare mittlere Ausdehnung des Äthers für 1° zwischen 0° und t° , so gilt die Beziehung:

$$t \cdot \varepsilon_t' = l \cdot c/v.$$

Setzt man das Volumen bei 0° in allen Fällen = 100 000, so findet man mit Verwendung der vorhergehenden Zahlenangaben für die Volumenzunahme Δv_t der Äther A und B folgende Werte:

Versuchs- Nr.	I n t e r v a l l				
	0—5°	0—10°	0—15°	0—20°	0—25°
Ä t h e r A.					
1	728	1489	2257	3061	3887
2	723	1484	2264	3070	3896
3	740	1491	2264	3068	3892
4	739	1491	2268	3076	3900
Ä t h e r B.					
5	745	1516	2304	3115	3950
6	—	1524	2319	3127	3963
7	752	1527	2329	3144	3968
8	745	1529	2330	3146	3973
9	759	1538	2333	3150	3992
11	—	—	—	—	3992
12	—	—	—	—	3995
13	763	1539	2337	3150	} 3996
14	761	1534	2337	3160	
15	—	—	—	—	3975
16	—	—	—	—	3982
17	—	—	—	—	3987

Das Mittel ist nach den Gewichten zu bilden und es ist zu berücksichtigen, daß in Versuch 5 und 6 der Äther B offenbar noch Veränderungen unterworfen war, da die Werte von Δv_t systematisch ansteigen. Für Äther A und B er-

¹⁾ Für Dilatometer Nr. 1: $c = 1,0848$ cmm, $v = 4831$ cmm; für Nr. 2: $c = 1,0759$ cmm, $v = 4566$ cmm.

geben sich so aus den vorstehenden Zahlen — für C und D aus den Mittelwerten (S. 13) folgende **Endwerte** für das **scheinbare Volumen**:

Äthersorte	B (rein)	D (5v/0 Zusatz)	C (10v/0 Zusatz)	A (unrein)
Temp. $d_{15/4}$	0,7200	0,7280	0,7354	0,7274
0°	100 000	100 000	100 000	100 000
5°	100 758	100 737	100 715	100 732
10°	101 535	101 493	101 453	101 489
15°	102 334	102 275	102 206	102 263
20°	103 151	103 074	102 983	103 068
25°	103 988	103 893	103 775	103 893

Die folgende Tabelle gibt weiter die Werte für die mittlere scheinbare Ausdehnung für 1° im Intervall 0— t° ; einmal, wie sie unmittelbar aus den Beobachtungen folgen, sodann wie sie sich aus den darunter stehenden, durch Ausgleichung gefundenen Formeln für ε_t' berechnen:

Einheit 0,000 001	Äther B (rein)			Äther D (v/0)			Äther C (10v/0)		
	Intervall	beob.	ber. Δ	beob.	ber. Δ	beob.	ber. Δ	beob.	ber. Δ
0—5°	1516	1515	+1	1474	1474	0	1430	1431	-1
0—10°	1535	1535	0	1493	1495	-2	1453	1451	+2
0—15°	1556	1555	+1	1515	1516	+1	1471	1471	0
0—20°	1575	1575	0	1537	1537	0	1491	1491	0
0—25°	1595	1595	0	1557	1558	-1	1510	1511	-1
$\varepsilon_0' =$	1495			1453			1411		
$\varepsilon_t' =$	0,001 495 + 0,0,40 t			0,001 453 + 0,0,42 t			0,001 411 + 0,0,40 t		

Nimmt man endlich die Glasausdehnung zu 0,000 027 gemäß der Bestimmung S. 8 an, so ergibt sich die wahre mittlere Ausdehnung für je 1° zwischen 0 und t° , $\varepsilon_t = \left(\frac{v_t}{v_0} - 1\right) : t$, für

reinen Äther zu: $0,001\,522 + 0,0,40\,t$

Äther 0,7280: $0,001\,480 + 0,0,42\,t$

Äther 0,7354: $0,001\,438 + 0,0,40\,t$.

Die Ausdehnung in Teilen des Volumens läßt sich also durch Formeln von der Gestalt $v_t = v_0 (1 + b t + c t^2)$ darstellen. Ein Glied dritter Ordnung ist nicht erforderlich.

3. Die Genauigkeit der Beobachtungen.

Aus den Schwankungen der Beobachtungsergebnisse um ihren Mittelwert folgen die dem Verfahren eigentümlichen Fehler im Maximum zu etwa 0,0001 des spezifischen Volumens, entsprechend 0,5 mm an jeder Kapillare. Dieselben setzen sich zusammen

1. aus der Unsicherheit der Ablesungen,
2. aus der Unsicherheit der Teil- und Kaliberfehler,
3. aus der Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung,
4. aus der Trägheit der Einstellung,
5. aus der Unsicherheit über den Betrag der Verdunstung,
6. aus der Depression.

Die Unsicherheit der Ablesungen ist den Differenzen der einzelnen Beobachter gemäß auf höchstens 0,3 mm zu veranschlagen. Etwaige Schiefstellung der Dilatometer bei der Ablesung bedingt eine entgegengesetzte Bewegung der Flüssigkeitsfäden und fällt im Mittel heraus. Parallaxe ist durch die Ringform der Hauptstriche auf 0,1–0,2 mm herabgemindert.

Die Teil- und Kaliberfehler sind auf 0,1 mm genau ermittelt.

Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung ist einerseits bedingt durch den Ablesefehler und die mangelhafte Ermittlung der Fehler der Thermometer, andererseits durch die Schwankungen der Temperatur, denen Thermometer und Versuchsflüssigkeit nicht sofort und in gleicher Weise folgen können. Die Thermometer waren in $0,1^\circ$ geteilt und die Fehler auf mindestens $\pm 0,02^\circ$ ermittelt. Das Mittel der Ablesungen dürfte immer auf $\pm 0,01^\circ$ genau sein. $0,02^\circ$ machen 0,000 03 in der Ausdehnung oder 0,15 mm in der Einstellung des Dilatometers aus. Der Temperaturgang in den Bädern war ein regelmäßiger; der Quecksilberfaden des Thermometers und die Flüssigkeitsfäden des Dilatometers bewegten sich in vergleichbarer Weise. Die Empfindlichkeit der Thermometer und Dilatometer ist allerdings verschieden; doch stellen sich die Dilatometer auch bereits nach 1–2 Minuten auf 0,2 mm sicher ein. Ein Zeichen hierfür ist die Standänderung bei jeder zweiten Lesung nach künstlicher Änderung der Badtemperatur. Am schwierigsten und langsamsten vollzieht sich die Einstellung bei 0° . Es ist erforderlich, das Eis stark mit Wasser zu tränken, andererseits ist die Bildung eines Luftkanals längs der Dilatometerschenkel zu vermeiden.

Die Trägheit der Einstellung ist wesentlich bedingt durch das Anhaften von Flüssigkeit an den Wänden der Kapillaren beim Rückgange der Fäden

nach Eintauchen in ein kälteres Bad. Die Wartezeit von 5 Minuten genügt, um den Nachlauf vollständig zu machen. Falsche Einstellungen infolge Reibungen der Flüssigkeit in den Kapillaren wurden durch wiederholtes Klopfen beseitigt.

Die wesentlichste Unsicherheit entsteht aus der Schwierigkeit, die bei jedem Versuche durch die Standänderung des Dilatometers gegen den Anfang (nach Abzug der immer auf 0,1—0,2 mm bekannten Depression) ermittelte Verdunstung auf die einzelnen Phasen des Versuchs zu verteilen. Besonders groß (über 1 mm) war die Verdunstung bei einigen Versuchen mit reinem Äther durch Bildung von Luftbläschen bei 25°, welche beim Entweichen Ätherdampf mit sich führen. Je größer die Verdunstung, um so ungenauer die Verteilung, um so kleineres Gewicht wurde den betreffenden Reihen gegeben. Bei ruhigem Stehen und langsamem Anwärmen während eines Versuchs verdunstet im offenen Dilatometer 0,2—0,3 mm, ebensoviel etwa beim Wiederabkühlen durch Verdampfung des Nachlaufs von den Wänden der Röhren. Jede unregelmäßige Bewegung der Fäden vermehrt die Verdunstung, indem die mit Ätherdampf gesättigte Luft aus dem Apparate herausgetrieben wird und neuer Äther verdunsten kann. Beim Öffnen eines geschlossenen, einer höheren Temperatur ausgesetzten Instruments wird dieses Schwanken des Flüssigkeitsniveaus und damit die Verdunstung verstärkt.

Die Verdunstung betrug

- a) für reinen Äther bei einmaligem Hin- und Rückgang mit Ausschluß der Versuche, bei denen Gasblasen störend auftraten:

Versuch Nr.	5	9	11/12	15/17
	0,9	0,4	0,8; 0,9; 0,5	0,5; 0,9 mm,

- b) für Äther mit 5 ‰ Zusatz:

bei den Einzelreihen und Einzelversuchen 0,0 und 0,5 (Versuch 30); 0,3 (27), — bei den Doppelreihen 0,9 (25/26) und 0,4 (28/29) mm,

- c) für Äther mit 10 ‰ Zusatz:

bei den Einzelreihen und Einzelversuchen 0,5 und 0,7 (Versuch 18/19); 0,6 (24), — bei den Doppelreihen 0,7 (20/21) und 0,4 (22/23) mm,

- d) für den technischen Äther 0,728:

bei den Einzelreihen 0,5 (Versuch 1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,8 (4) mm.

Die Depression überschritt niemals 1 mm und blieb schließlich unter 0,2 mm. Sie wurde ermittelt, indem die Flüssigkeit so schnell es ging (innerhalb 2 Minuten) nach dem Erwärmen auf konstante Einstellung bei 0° gebracht wurde; dann wurde entweder nach längerer Zeit (1 Stunde und mehr) der Stand bei 0° von neuem bestimmt, oder es wurde $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa -15° abgekühlt und wieder auf 0° erwärmt.

Dem Verlaufe der Depression ist ein besonderer Versuch (Nr. 10) gewidmet.

Zeit	Temperatur	Lesungen	Mittel	Bemerkungen
10h 47	0°	185,0 185,0	185,0	Dilatometer 1 befand sich vorher auf Temperaturen über +20° beim Einfüllen des Äthers.
Instrument 15 Minuten auf -11° abgekühlt				
11h 14	0°	184,1 184,1	184,1	$\frac{1}{2}$ h lang also keine Standänderung. Depression für ca. 25° demgemäß 0,9 mm.
11h 31	0°	184,0 184,2	184,1	
11h 45	0°	184,1 184,1	184,1	
15 Minuten auf +10° erwärmt				
12h 0	in Eis	gesetzt		
12h 8	0°	184,4 184,2 184,3 184,3	184,3	Depression für 10° = 0,2 mm.
8 Minuten auf +15° erwärmt				
12h 17	in Eis	— —		
12h 23	0°	184,3 184,3	184,3	Depression für 15° = 0,3 mm.
12h 32	0°	184,4 184,5 184,4 184,2	184,4	
12h 35 — 12h 45 auf +20° erwärmt				
12h 45	in Eis	— —		
12h 48	0°	184,6 184,7 184,7 184,9	184,7	Temperatur noch nicht ganz ausgeglichen.
1h 2	0°	185,0 184,9	184,9	Beträgt die Verdunstung 0,2 mm beim Rückgang der Fäden, so beträgt die Depression für 20° 0,6 mm.
1h 6	0°	184,8 184,9		

Nachdem die Instrumente längere Zeit auf 100° durch Durchleiten von Dampf erwärmt worden waren, wurde die Depression sehr klein und verschwand schon nach halbstündigem Verweilen der Instrumente in Eis oder bei den Doppelreihen während des Versuchs bei fallender Temperatur.

Es wurden festgestellt:

für Instrument 1:

in Versuch Nr. . . .	5	7	9	18/19	25/27
Depressionen von . .	0,9	1,0	0,5	0,2	< 0,2 mm

für Instrument 2:

in Versuch Nr. . . .	2	4	8	15/17
Depressionen von . .	0,5	0,7	0,6	0,4 mm

Der Spielraum, der bei der Verteilung der Verdunstung und Depression gelassen ist, überschreitet höchst selten 0,3 mm. Solche Versuche sind bei der Mittelbildung mit geringerem Gewicht eingesetzt worden.

Alle übrigen Vernachlässigungen erreichen nicht 0,4 mm. Hierzu gehört z. B. der Umstand, daß das Volumen, welches die Fäden bei verschiedener Temperatur einnehmen, gerechnet wird unter der Annahme, daß das Volumen der Kapillare immer dasselbe ist wie bei der Kalibrierung. Verschwindend klein ist die Standänderung durch den inneren Druck der Äthersäule sowie durch den hydrostatischen Druck der Badflüssigkeit. Die Notwendigkeit einer Korrektur für den herausragenden Faden der Äthersäule fällt ganz fort, da das Dilatometer immer genügend tief in das Bad eingetaucht wurde.

ZWEITER TEIL.

Die Dichte und Ausdehnung des reinen Äthers. Vergleichung mit anderweiten Ergebnissen.

Eine große Anzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen ist der Ermittlung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des reinen Äthers gewidmet. Die Resultate der Dichtenermittlung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Beobachter	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Siedepunkt bei ¹⁾ 760 mm	Dichte $d_{t/t}$	t/t	Dichte $d_{15/4}$ ²⁾ (H-Skale)	Reinheitsgrad. Art der Reinigung.
Gay-Lussac	Ann. Chim. Ph. [2] 2 98	1816	35,7°	0,711 9	24,8/24,8	0,7214	{Handelsäther; Waschen mit Wasser, lang mit Kalk behandelt.
Dumas u. Boullay	Ann. Chim. Ph. [2] 36 294	1827	34,6°	0,713 ⁴⁾	20/20	0,7187	nicht angegeben.
Pierre	Ann. Chim. Phys. [3] 15 360, 400	1845	35,6°	0,735 68	0/4	0,7187	{über $Ca Cl_2$ öfters getrocknet, fraktioniert luftfrei.
Kopp	Pogg. Ann. 72 229	1847	34,9°	0,735 81	0/4	0,7188	} $Ca O$, schütteln mit $H_2 O$, $Ca Cl_2$.
Delffs	Lieb. Ann. 92 277	1854	—	0,728 95	6,9/6,9	0,7196	
Mendeléef	Lieb. Ann. 119 1	1851	—	0,728 ⁴⁾	7/7	0,7191	Originalschrift nicht zugänglich.
Regnault	Oeuvres 2 375, 824; Mém. Acad. Franc. 26	1862	34,97°	0,736 44	0/4	0,7194	{über Natrium fraktioniert.
Oudemans	Rec. Trav. Chim. 4 269, 1885; Annales Polyt. Delft 3 1, 1887	(1867)	—	0,736 0	0/4	0,7190	{konz. Kalilauge, $Ca Cl_2$, im Vakuum fraktioniert.
		"	—	0,736 44	} 0/4	0,7194	frisch gereinigt; über Na destilliert.
		"	—	0,736 72		0,7197	älter; über Na destilliert.
		"	—	0,736 51		0,7195	frisch gereinigt; über Na destilliert.
		"	—	0,736 45		0,7194	nochmals über Na .
		"	—	0,736 68		0,7197	nochmals über Na .
Perkin	J. Chem. Soc. 45 513; J. prakt. Ch. 31 481	1884	34,6°	0,735 92	15/15	0,7189	{viel $H_2 O$; Na ; Vakuum.
E. R. u. C. F. Squibb	Chem. News 51 66, 77; Zs. anal. Ch. 26 96	1885	34,3°	0,720 08	15/15	0,7194	{über Phosphorsäureanhydrid destilliert.
				0,709 91	25/25	0,7195	} aus Alkohol u. Schwefels. mit Wasserdampf
				0,731 28	4/4	0,7188	
				0,718 88	15/4	0,7188	
Allen	Chem. News 51 94	1885	34,9°	0,719 7	15/4	0,7190	{viel Wasser; $Ca Cl_2$; Vakuumfraktionierung
Raoult	C. R. 103 1125; Zs. phys. Ch. 2 354	1886	34,7°	—	—	—	gereinigt (keine näheren Angaben).
Grimaldi	Rend. Line. [3] 8 238; Accad. Catania [3] 1830 ³⁾	1886	35,10°	0,719 7	15/4	0,7190	{sehr rein: viel $H_2 O$, $K O H$, $Ca Cl_2$, destilliert, Na .
Ramsay u. Young	Phil. Trans. 178 A. 64; Phil. Mag. [5] 23 435	1887	34,6°	0,736 0	0/4	0,7190	{viel Wasser; $Ca O$; $Ca Cl_2$, Luftdestillation
				0,719 02	15,5/4	0,7196	} $Ca Cl_2$; $H_2 O$; $Ca Cl_2$; über Na destilliert und aufbewahrt.
				0,718 05	16,2/4	0,7194	
				0,716 27	17,95/4	0,7196	
Schuncke	Zs. phys. Ch. 14 331	(1879)	—	0,723 96	12/4	0,7205	{ $H_2 O$, $K_2 C O_3$; Na .
Linebarger	Chem. News 70 52	1894	34,8°	—	—	—	{viel $H_2 O$; $Ca Cl_2$; mit Hg geschüttelt; über Phosphorsäure destilliert.
Tolloczko	Zs. phys. Ch. 20 404	1896	34,8°	0,718 98	15,55/4	0,7196	{viel $H_2 O$; $Ca Cl_2$; fraktioniert u. aufbewahrt
				0,714 60	19,2/4	0,7195	{über Na ; mit Hg geschüttelt.
Noyes u. Abbot	Zs. phys. Ch. 23 62	1897	34,8°	0,720 6	12,9/4	0,7182	{Kahlbaums Äther; konz. $K O H$, viel $H_2 O$; $Ca Cl_2$, wiederholt über Na .
Goodwin u. Burgess	Zs. phys. Ch. 28 104	1899	34,5°	0,721 0	12,9/4	0,7186	{Kahlbaums Äther; 5% $Na O H$; 5mal $H_2 O$; $Ca Cl_2$.
Loomis	Zs. phys. Ch. 32 603	1900	34,3°	0,719 3	15/4	0,7193	{Äther von Squibb erhalten.
Busnikow	J. Russ. Phys. 33 128	1901	—	0,718 9	15/4	0,7189	{Äther nach Squibb dargestellt.
Schükarew	Zs. phys. Ch. 44 554	1903	34,2°	—	—	—	{über Natrium destilliert.
Schiff	Lieb. Ann. 220 332						
	Mem. Acc. Line. 18 329	1883	34,6°	0,695 0	34,6/4	0,7178	{viel Wasser; über Natrium destilliert.
Beckmann	Zs. phys. Ch. 6 472	1890	34,6°	0,696 8	34,6/4	0,7197	{über Natrium destilliert.
Ramsay	J. Chem. Soc. 35 469	1879	34,5°	0,695 6	34,5/0	0,7183	
Ramsay u. Shields	Phil. Trans. 184 A. 647; Zs. phys. Ch. 12 448	1893	—	0,714 3	20/4	0,7200	{sehr viel $H_2 O$; $Ca Cl_2$; geschüttelt mit Quecksilber; über Phosphorsäure destilliert.
				0,689 4	40/4	0,7187	

¹⁾ Reduziert; 50 mm Druckänderung machen 2° im Siedepunkt aus (Land. Börnst. Tabellen).

²⁾ Reduziert auf 15° (H-Skale) mit der in der Normal Eichungskommission gefundenen Ausdehnung; Reduktion a $\pm 0,0001$ ausführbar.

³⁾ Auch Zs. phys. Chem. 1 550, 1887.

⁴⁾ Dichte nicht auf luftleeren Raum reduziert.

Es finden sich größere Abweichungen in den Einzelresultaten, als sie sonst bei leicht zugänglichen Stoffen vorkommen. Bei Nichtberücksichtigung der für die Siedetemperatur erhaltenen Dichten sowie einiger älterer Beobachtungen sind wesentlich 2 Gruppen zu unterscheiden. Der einen Gruppe gehören die Resultate von Kopp, Mendeléef, Perkin, Ramsay und Young u. a. an; die Dichte des Äthers ergibt sich aus ihnen zu $(d_{15/4}) = 0,7195$. In der anderen Gruppe (Regnault, Squibb, Busnikow) findet sich $d_{15/4} = 0,7190$. Oudemans ist bei gleich sorgfältiger Arbeit 1867 zur ersten, 1881 zur zweiten Zahl gelangt. Die Ungenauigkeit der Dichtenermittlung ist so klein, daß ihr diese Abweichungen nicht zur Last gelegt werden können. Die Einzelwerte von Oudemans (1881 für denselben Äther gefunden) sind $d_{0/4} = 0,736\ 00$; 591; 586; 590. Oudemans führt den Unterschied nur auf die Benutzung des Vakuums bei der Destillation, nicht auf die chemischen Reinigungsmittel zurück. Welcher Art der Darstellung des reinsten Äthers und damit welcher Zahl für die Dichte man den Vorzug zu geben hat, ist noch recht unklar.

Es gibt allerdings 2 Methoden, durch welche die Abwesenheit jeder Verunreinigung und damit die Einheitlichkeit des Äthers feststellbar ist. Beide sind aber gerade bei den oben angeführten Arbeiten nicht benutzt.

Nach Turner¹⁾ hat der reinste Äther die Dielektrizitätskonstante 4,37. Bei Anwesenheit von Spuren Alkohol und Wasser steigt diese Konstante beträchtlich an. Entfernt man die Verunreinigungen, so macht sich das am schwersten zu beseitigende Äthylperoxyd trotz seiner ganz geringen Menge durch das Herabgehen der Dielektrizitätskonstanten auf 4,31 bemerkbar. Beseitigung durch anhaltendes Schütteln mit Quecksilber führt wieder zum normalen Werte.

Am leichtesten läßt sich die Entscheidung über die Einheitlichkeit des Ätherpräparats mit Hilfe der Dampfspannung herbeiführen. Festgestellt ist hierüber folgendes: Alle Fraktionen müssen bei der Destillation sowohl im Vakuum (Regnault), als auch an der Luft (Ramsay) bis auf mindestens $0,05^\circ$ denselben Siedepunkt zeigen. Namentlich das Äthylperoxyd erhöht den Siedepunkt sehr erheblich (Linebarger²⁾). Selbst über Natrium wiederholt destillierter Äther siedet nicht einheitlich (Beckmann).

Noch empfindlicher als der Siedepunkt ist der statisch zu ermittelnde Dampfdruck. Demgemäß ist derjenige Äther frei von Verunreinigungen, welcher beim Komprimieren und darauf folgendem Ausdehnen des Dampfes keine Änderung des Dampfdruckes aufweist (Tammann) oder welcher im

¹⁾ Literatur ist im Anhang zusammengestellt.

²⁾ Wasser in kleiner Menge erniedrigt ihn allerdings (Linebarger), bei $0,1\%$ um $0,08^\circ$; bei $0,5\%$ um $0,22^\circ$.

Vakuum des Barometers dauernd (auch im Lichte) denselben Dampfdruck zeigt (Raoult).

Ein von Raoult dargestellter¹⁾ Äther mit dem Siedepunkte $34,7^\circ$ erfüllte diese Bedingung. Am nächsten kommt seiner Darstellung der von Ramsay und Young erhaltene Äther mit dem Siedepunkte $34,6^\circ$. Es scheinen demgemäß die Äther der Dichte 0,7195 den reinen Äther zu repräsentieren. Die im Vakuum destillierten Äther haben bald höheren, bald niedrigeren Siedepunkt.

Der in der Normal-Eichungskommission untersuchte, über Natrium destillierte Äther des Handels, welcher ohne weiteres verwendet wurde, wies die Dichte $d_{15/4} = 0,7200$ auf. Die Abweichung von dem Wert 0,7195 ist auf die Anwesenheit von etwas Alkohol und Wasser, die durch Natrium nicht völlig entfernt werden, zurückzuführen. Die übrigen Verunreinigungen²⁾: Äthylperoxyd, Wasserstoffsperoxyd, Aldehyd, Vinylalkohol, Aceton kommen nur in ganz unbedeutender Menge (unter 0,01 %) erfahrungsgemäß vor. In der kurzen Zeit der Benutzung änderte sich die Dichte dieser Handelsäther nicht, selbst wenn Luft und Luftfeuchtigkeit sowie Tageslicht Zutritt hatten. Erst nach wochenlanger Benutzung trat allmählich³⁾ eine Vermehrung des Äthylperoxydes und in dessen Gefolge auch der übrigen Verunreinigungen ein. Für den von vornherein nicht ganz reinen Äther, der in der Normal-Eichungskommission notwendigerweise der Ausgangspunkt der Untersuchungen sein mußte, ist daher kaum zu befürchten, daß die erhaltenen Zahlen von der Behandlung und der Bezugsquelle abhängen werden. Im Gegensatz zu dem reinsten Äther stellt der über Natrium destillierte Handelsäther eine stets in gleicher Beschaffenheit reproduzierbare Flüssigkeit dar.

¹⁾ Durch chemische Methoden. Die einfachste Art der Darstellung des reinen Äthers ist die Umkristallisation bei -129° , bisher nur von Ramsay und Steele (Ztschr. phys. Chem. 44 352, 1903) benutzt.

²⁾ Über die Menge, die Art und den Nachweis siehe die im Anhang aufgeführten Arbeiten.

³⁾ Durch Einwirkung geringer Mengen Feuchtigkeit bei stetiger Sauerstoffzufuhr und allmählicher Verdunstung, auch im Dunkeln. Nachweis leicht möglich durch Jodkalium oder durch Quecksilber. Über die notwendigen Voraussetzungen für die Bildung der Verunreinigungen herrscht noch Unklarheit. Einige Beobachter (Kappers, Lieben, Lassar-Cohn, Ramsay, Turner) halten eine Selbstersetzung des Äthers auch im Dunkeln für wahrscheinlich und die Anwesenheit von Wasser nicht für nötig, da selbst bei Gegenwart von starken Trockenmitteln die Umwandlung eintritt. Andere (Raoult, Dunstan und Dymond) erhielten ihren Äther jahrelang unverändert bei Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit und von starkem Lichte. Eine langsame Oxydation durch kaum wahrnehmbare oder auszuschließende Feuchtigkeitsspuren (infolge Adsorption an den Aufbewahrungsgefäßen) unter Bildung von Superoxyden und sogar von Salpetersäure (aus dem Luftstickstoff) findet bei vielen Substanzen statt; z. B. bei Petroleum, Benzol, Amylalkohol, Aldehyd (Berthelot, Börrigter) — bezüglich der Literatur siehe Anhang.

Die von uns gefundene Dichte haben daher auch noch einige andere Beobachter¹⁾ erhalten.

Von den vorhandenen **Ausdehnungsbestimmungen** eignen sich zum Vergleich mit den in der Normal-Eichungskommission erhaltenen Resultaten die Beobachtungen von:

Pierre²⁾, Kopp³⁾, Oudemans⁴⁾, Tammann und Hirschberg⁵⁾, Hirn⁶⁾, Grimaldi⁷⁾, Mendeléeef⁸⁾, Avenarius⁹⁾, ^(5)–8) gelegentlich der Untersuchung der Eigenschaften des Äthers bis zur kritischen Temperatur).

Behufs Durchführung des Vergleichs ist zu berücksichtigen, daß die früher benutzte Temperaturskala eine andere ist, als die jetzt allein gebräuchliche Wasserstoffskala. Pierre¹⁰⁾ und Kopp³⁾ haben ihre Thermometer selbst hergestellt, ein Anschluß an das Luftthermometer hat nicht stattgefunden. Oudemans¹¹⁾ hat wohl Thermometer von Geißler aus Thüringer Glas (zwischen 1860 und 1870 gefertigt) benutzt. Wir nehmen zur Reduktion die für analoge Thermometer ermittelten¹²⁾ Werte (eine Unsicherheit von $\pm 0,03^\circ$ spielt keine erhebliche Rolle) folgende Korrekturen an:

- a) für Pierre-Kopp bei $5^\circ - 0,04^\circ$; $10^\circ - 0,06^\circ$; $15^\circ - 0,08^\circ$; $20^\circ - 0,10^\circ$; $25^\circ - 0,12^\circ$
 b) „ Oudemans „ „ $-0,03^\circ$; „ $-0,05^\circ$; „ $-0,07^\circ$; „ $-0,08^\circ$; „ $-0,09^\circ$

Außerdem ist von Pierre und Kopp die Reduktion von scheinbarer zu wahrer Ausdehnung mit Hilfe der durch Dulong-Petit ermittelten wahren Quecksilberausdehnung und der daraus folgenden Glasausdehnung ausgeführt worden. Der frühere für die Quecksilberausdehnung angenommene Wert war

1) Röntgen (Wied. Ann. 44 11, 1891) für $t = 18,08^\circ$ (Hg-Skala), $d = 0,71665$; also $d_{15/4} = 0,7200$; Jahn (Wied. Ann. 43 300, 1891) $d_{20/20} = 0,71535$; also $d_{15/4} = 0,7199$; etwas abweichend: Ångström (Wied. Ann. 33 221, 1888) $d_{0/4} = 0,7363$; also $d_{15/4} = 0,7193$. Von den älteren Autoren, welche Präparate verwendet haben, die den pharmazeutischen Anforderungen entsprechen, sind zu nennen: Hager: [Adjumenta varia chimica Lpz. 1876 p. 147] $d_{17,5/17,5} = 0,7185$, also $d_{15/4} = 0,7204$; Landolt (Pogg. Ann. 122 545, 1866) $d_{20/20} = 0,7166$, also $d_{15/4} = 0,7212$, Beobachtungen mit dem technischen Äther haben angestellt: Saussure und Renard (Bibl. Britann. 54 1813; vgl. Squibb, Chem. News 51 66, 1885); Buchkremer (Dissert. Bonn, ZS. phys. Chem. 6 174, 1890); Kossakowsky (ZS. phys. Chem. 8 267, 1891).

2) Ann. Chim. Phys. (3) 15 260, 357, 1845.

3) Pogg. Ann. 72 228, 1847.

4) Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 4 269, 1885; Annal. Delft 3, 1, 1887.

5) ZS. phys. Chem. 13 548, 1894.

6) Ann. Chim. Phys. (4) 10 32, 1867.

7) Att. Catania (3) 18, 1886; Rend. Linc. (3) 8 238, 1886; ZS. phys. Chem. 1 550, 1888.

8) Lieb. Ann. 119 1, 1861.

9) Bull. Acad. Petersburg 24 523, 1878.

10) Vgl. Ann. Chim. Phys. (3) 5 427, 1842.

11) Rec. Trav. Chim. 1 56, 1881.

12) Metron. Beitrag 3 34, 1881; Abhdl. Phys. Techn. Reichsanstalt 3 264, 1900; ZS. Instr. 21 295, 1901.

für das Temperaturintervall 0° — 100° : 0,018 018; die jetzigen Werte sind aber 0,018 216 (Broch - Regnault¹) — 0,018 254 (Chappuis²) — 0,018 259 (Thiesen-Scheel³).

Für je 1° sind daher die alten Werte des relativen wahren Volumens (bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt) um 0,000 002 zu vergrößern.

Pierre gibt für die Darstellung seiner im zugeschmolzenen Dilatometer (Glasausdehnung = 0,000 027 für 1°) zwischen 7° und 38° erhaltenen Resultate folgende Formel an für die wahre Ausdehnung:

$$v_t = v_0 (1 + 0,001 513 2 t + 0,000 002 36 t^2 + 0,000 000 04 t^3).$$

Diese Formel stellt seine Beobachtungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ des Volumens dar (maximale Differenzen 0,0002). Aus der Formel berechnet sich ($v_0 = 100 000$ gesetzt) folgende Vergleichstafel der Volumenzunahme Δv_t von 0° bis zur Temperatur t .

Temperatur	Δv_t berechnet; Pierres Formel	Reduktion auf H-Skale	Korrektion wegen Glas- ausdehnung	Δv_t korr.	Δv_t nach Ver- such Nr. 5/6 S. 14	Δv_t nach Formel S. 15	Differenz
5	763	+ 6	+ 1	770	758	771	+ 1
10	1541	+ 10	+ 2	1553	1557	1562	+ 9
15	2336	+ 13	+ 3	2352	2353	2373	+ 21
20	3153	+ 17	+ 4	3174	3175	3204	+ 30
25	3993	+ 21	+ 5	4020	4024	4055	+ 35
30	4860	+ 23	+ 6	4889	—	4926	+ 37

Die Ausdehnung des luftfreien, vor Luft und Licht geschützten Äthers entspricht also der von uns für frischen Äther gefundenen.

Der längere Zeit benutzte Äther, für welchen in der Normal-Eichungskommission der höhere Wert der Ausdehnung ($0,001 522 + 0,0_5 40 t$) gefunden wurde, weist auch nach anderen Untersuchungen eine größere Ausdehnung auf.

Kopp hat 2 Reihen im Dilatometer durchgeführt. Er stellt seine Werte durch die Gleichungen dar:

$$\text{I. } v_t = 1 + 0,001 424 2 t + 0,0_5 662 t^2 - 0,0_7 39 t^3$$

$$\text{II. } v_t = 1 + 0,001 489 6 t + 0,0_6 32 t^2 + 0,0_7 93 t^3.$$

¹) Regnault: Oeuvres 1 271, 1847 (Mem. Acad. Franc. Bd. 21); Broch: Trav. Mem. Bur. Intern. Bd. 2 1883.

²) Trav. Mem. Bur. Intern. Bd. 13 C. 1907.

³) Abhdl. Phys. Techn. Reichsanstalt 2 184, 1895; Landolt-Börnstein Tabellen [3] S. 40.

Dabei erreichen aber die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung $\pm 0,0003$ des Anfangsvolumens. Die graphische Darstellung zeigt, daß bei 0° ein größerer Beobachtungsfehler¹⁾ vorliegt.

Ich habe die Kopp'schen Beobachtungen der Volumenzunahme (Δv_t) zwischen 0° und t° auf die nächstliegenden ganzen Grade unter Umrechnung auf die H -Skale reduziert, aus den Δv_t den Ausdehnungskoeffizienten ε_t' (zwischen 0° und t°) berechnet und graphisch ausgeglichen.

Zur Darstellung der Beobachtungen ($v_0 = 100\,000$ gesetzt) ist die Gleichung $\varepsilon_t' = 0,001\,450 + 0,0_5\,48\,t$ ausreichend. Wir erhalten:

Temperatur	5°	6°	7°	11°	14°	15°	16°	19°	21°	22°	27°	31°	31°	32°
Beob. Reihe I . .	1464	1467	—	1494	1516	—	1535	1537	1557	1561	1579	1600	1594	1607
Beob. Reihe II . .	—	1488	1484	1513	—	1512	1540	1522	1554	1552	—	—	—	—
ε_t' ber.	1474	1479	1484	1503	1517	1522	1527	1541	1551	1556	1580	1599	1599	1604

Die erheblichen Abweichungen, welche ganz regellos liegen, sind wohl auf die schlechte Temperaturbestimmung oder Temperierung zurückzuführen.

Nimmt man für die Glasausdehnung mit Rücksicht auf die jetzt genauer bekannte absolute Ausdehnung des Quecksilbers den Wert $0,000\,025$ (Kopp gibt nur $0,000\,023$ an), so erhält man als verbesserte Formel für die Kopp'schen Beobachtungen:

$$\varepsilon_t = 0,001\,475 + 0,0_5\,48\,t$$

und folgende Vergleichstabelle für die relativen Volumenzunahmen Δv_t :

Temp.	Nach Kopp		Nach Oudemans Reihe VI	N. E. K. Äther B (rein)	N. E. K. Versuch 5/6 (Äther rein)	N. E. K. Äther D (5 % Alkohol)
	ε_t ber.	Δv_t ber.				
0°	1475	0	0	0	0	0
5°	1499	750	751	771	758	750
10°	1523	1523	1528	1562	1557	1522
15°	1547	2321	2330	2373	2353	2315
20°	1571	3142	3156	3204	3175	3128
25°	1595	3988	4002	4055	4024	3962
30°	1619	4857	4869	4926	—	4818

Kopp's Äther zeigt also eine erheblich kleinere Ausdehnung als der von Pierre untersuchte (S. 24). Sie nähert sich am meisten einerseits dem reinsten (im Vakuum destillierten) Äther von Oudemans und andererseits unserem mit Alkohol versetzten Äther D.

¹⁾ Vgl. Pogg. Ann. 72 30, 1847.

Oudemans hat 1867 5 verschiedene Äther, 1881 einen im Vakuum destillierten Äther auf Ausdehnung unter Benutzung eines gut verschlossenen Pyknometers untersucht. Er gibt folgende Formeln für die wahre Ausdehnung:

$$\begin{array}{l} \text{I} \quad v_t = 1 + 0,001\,505\,t + 0,0_3 - 414\,t^2 + 0,0_7\,17\,t^3 \\ \text{II} \quad \quad \quad 1\,497 \quad \quad \quad 380 \quad + \quad 08 \\ \text{III} \quad \quad \quad 1\,443 \quad \quad \quad 802 \quad - \quad 64 \\ \text{IV} \quad \quad \quad 1\,483 \quad \quad \quad 524 \quad - \quad 14 \\ \text{V} \quad \quad \quad 1\,500 \quad \quad \quad 392 \quad + \quad 01 \\ \text{VI} \quad \quad \quad 1\,464 \quad \quad \quad 578 \quad - \quad 23 \end{array}$$

Aus diesen Formeln berechnet sich für die Volumenänderung Δv_t :

t_{Hg}	I	II	III	IV	V	VI	Mittel II—VI
5°	763	758	742	754	760	746	752
10°	1548	1536	1517	1534	1540	1520	1529
15°	2356	2334	2324	2337	2339	2319	2331
20°	3188	3153	3156	3164	3158	3142	3155
25°	4047	3993	4007	4013	3997	3986	3999
30°	4932	4856	4879	4883	4856	4851	4865

Die Art der Reinigung bewirkt also keinen Unterschied der Ausdehnung. Äther I unterscheidet sich von den übrigen Äthern, wie die Äther B der Normal-Eichungskommission von dem in Versuch 5/6 untersuchten frischen Äther. Äther I als erster ist wahrscheinlich nicht so schnell, wie die anderen Äther II—VI zur Verwendung gelangt. Die Vergrößerung der Ausdehnung der nicht frischen Äther dürfte wohl auf die Wirkung des allmählich gebildeten Peroxyds zurückzuführen sein. (Bei Pierre und Kopp ist die nachträgliche Bildung ausgeschlossen.)

Vergleicht man die Oudemansschen Äther I—VI. nach Reduktion der Temperatur auf die H -Skale mit den Werten der Normal-Eichungskommission, so sieht man, daß Äther I mit dem nicht frischen Äther B, Äther II—VI mit dem Äther von Versuch 5 übereinstimmen:

Temp.	II—VI Oudemans	Versuch 5 N. E. K.	I Oudemans	Äther B N. E. K.
5°	757	758	768	771
10°	1537	1543	1556	1562
15°	2342	2345	2367	2373
20°	3169	3169	3202	3204
25°	4015	4017	4063	4055

Tammann und **Hirschberg** fanden mit einem unserer Probe B gleich beschaffenen Äther für das relative spezifische Volumen v_t :

Temp.	v_t	reduziert auf Wasserstoff- skale	unser Versuch Nr. 5 gibt	Äther B gibt
10°	1532	1540	1543	1562
20°	3147	3161	3169	3204
30°	4851	4869	(4872)	4926

Es ist also gute Übereinstimmung mit dem von uns frisch untersuchten Äther vorhanden.

Von den bei höheren Drucken untersuchten reinen (über Natrium destillierten) Flüssigkeiten ergeben die Untersuchungen **Mendeléeffs** bei der niedrigsten angegebenen Temperatur t (78,21°):

$$d_{11} = 0,639\ 94, v_t = 11508; \text{ Berechnung a) ergibt } v_t = 11501, \text{ ber. b) } 11447.$$

Das Volumen bei 0° (abgeleitet aus der Dichte 0,736 44) ist = 10 000 gesetzt. Die Originalformel von Kopp:

$$v = 1 + 0,0_2\ 1482\ t + 0,0_5\ 35\ t^2 + 0,0_7\ 27\ t^3 \text{ (Berechnung a)}$$

stellt die Beobachtungsergebnisse bis 158° dar. Die S. 25 abgeleitete, für niedrige Temperaturen bestätigte Formel

$$v = 1 + 0,0_2\ 1475\ t + 0,0_5\ 48\ t^2$$

versagt für höhere Temperaturen (Berechnung b). Bei Ausdehnung über ein größeres Temperaturintervall ist also für den Ausdehnungskoeffizienten eine quadratische Formel einzusetzen. Merkwürdig ist, daß die Kopp'sche Formel überhaupt für diese Beobachtungen gilt, bei denen der Äther unter Druck stand. In der Regel ist infolge der Kompressibilität die Ausdehnung einer Flüssigkeit unter Druck geringer. Für Äther wird diese Erscheinung durch die niedrigen Werte der Ausdehnung, welche Hirn, Grimaldi, Avenarius angeben, bestätigt.

Hirn hat unter ca. 15 Atmosphären Druck zwischen -30° und $+130^\circ$ Werte der Ausdehnung erhalten, welche durch die Formel dargestellt sind:

$$v = 1 + 0,0_2\ 1349\ t + 0,0_5\ 655\ t^2 - 0,0_7\ 345\ t^3.$$

Für die Temperaturen 10°, 20°, 30° berechnet sich

$$\begin{array}{r} v = 10\ 1412 \text{ statt } 1562 \text{ unter dem Drucke von einer Atmosphäre,} \\ 2932 \quad " \quad 3204 \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \\ 4545 \quad " \quad 4926 \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \end{array}$$

Die Ausdehnung ist also erheblich kleiner.

Avenarius hat die Ausdehnung unter Druck (bis zur kritischen Temperatur) in einem allseitig geschlossenen **U**-förmigen Gefäße gemessen, bei dem der Äther ganz oder teilweise die oberen Teile der beiden Schenkel füllte, während das Verbindungsstück Quecksilber enthielt und mit dem Kathetometer die Verschiebung der Kuppen abgelesen wurde. In Beziehung zur kritischen Temperatur γ^1) läßt sich eine Formel angeben von der Form:

$$v = a + b \log (\gamma - t).$$

Für Äther folgt:

$$v = 23\,475 - 5898 \log (192,6 - t).$$

Avenarius konnte v bis 192° bestimmen. Er erhielt z. B.

t (Lufttherm.)	v — beob.	v — ber.	v für Äther B der N. E. K.
0	10 000	10 000	10 000
20,2	10 270	10 283	10 324
71,1	11 150	11 180	—
79,2	11 330	11 301	—
92,3	11 660	11 671	—

Die Werte von v beobachtet sind noch kleiner als diejenigen von Hirn.

Grimaldi hat unter verschiedenen Drucken die Ausdehnung bestimmt. Für 1 m Druck ($= 1\frac{1}{3}$ Atm.) findet er:

t	v beob.	reduziert auf <i>H</i> -Therm.	N. E. K. Versuch 5 gibt
0°	100 000	—	—
10°	101 575	101 583	101 543
20°	103 160	103 174	103 169
30°	104 850	104 868	104 872

Eine geringe Druckerhöhung ändert also nicht die Ausdehnung.

Die Beobachtungen der vorliegenden Arbeit sind daher in prinzipieller Übereinstimmung mit denen anderer Beobachter. Auch das Resultat bestätigt sich, daß die Ausdehnung des frischen Äthers eigentümlicherweise etwas kleiner ist, als diejenige einer Flüssigkeit, welche bereits längere Zeit mit der Luft (in halb gefüllter Flasche) in Berührung war. Im Intervall 0° bis 25° ist die Ausdehnung durch 2 Konstanten als quadratische Funktion der Temperatur ausreichend genau wiederzugeben. Bei einem größeren Intervall

¹⁾ Vgl. Waterston: Phil. Mag. **21** 401, 1861 (On a law of liquid expansion, that connects the volume of a liquid with its temperature and with the density of its saturated vapour)

$$v^{\frac{1}{\rho}} = \frac{k}{\gamma - t}.$$

ist indessen ein drittes Glied hinzuzunehmen. Durch geringe Druckerhöhung wird der Wert der Ausdehnung nicht beeinflusst; unter starkem Drucke sinkt die Ausdehnung (infolge der merklichen Kompressibilität) erheblich.

Da zwei, höchstens drei Konstanten genügen für die Darstellung der Ätherausdehnung, so kommt man auch zu einer halbwegs befriedigenden Darstellung bei Benutzung der eng mit der Theorie der kritischen Zustände verknüpften allgemeinen Flüssigkeitsgleichungen. Der interpolatorische Charakter bleibt aber den Formeln, da eine 0,0001 des Volumens erreichende Wiedergabe der Beobachtungen mit so wenigen Konstanten, wie sie in diesen Flüssigkeitsgleichungen vorkommen, nicht zu erzielen ist.

Die meisten Konstanten (außer der kritischen Temperatur noch zwei) enthält die bereits oben besprochene Formel von Avenarius

$$v = a + b \log (\gamma - t).$$

In der Mendeléeffschen Gleichung¹⁾ $v_t = \frac{1}{1 - k t}$ erweist sich k (der Determinator) als von der Temperatur abhängig.

Unsere Beobachtungen²⁾ führen zu $k = 0,001\,527 + 0,000\,001\,2 t$.

Thorpe und Rücker³⁾ geben einen theoretisch abgeleiteten Wert von

$$k = \frac{1}{a T_1 - 273}$$

a ist für alle Flüssigkeiten = 2. Mit T , der absoluten kritischen Temperatur des Äthers = 466° , erhält man $k = 0,001\,615$, eine Zahl, die der beobachteten Ausdehnung für 80° entspricht.

Die Mendeléeffsche Gleichung ist nur ein spezieller Fall der Gleichung von de Heen⁴⁾, welche auf der Annahme beruht, daß die Ausdehnungsarbeit für alle Körper gleich ist. Sie lautet:

$$v^{m-1} = \frac{1}{1 - (m-1) \alpha t}$$

Für $m = 5$ und $\alpha = 0,001\,242$ sind die Beobachtungen von Avenarius durch diese Gleichung (allerdings nur mit einer Genauigkeit von 1 %) darstellbar.

Unter der Annahme, daß die Ausdehnungsarbeit eine lineare Funktion der Temperatur ist, gelangt Konowalow⁵⁾ zu der modifizierten Beziehung von Mendeléeff—de Heen:

$$v = \frac{1 - k_2 \cdot t}{1 - 2 k_2 \cdot t}; \quad \frac{d v}{d t} = \frac{k_2}{(1 - 2 k_2 t)^2}$$

Naturgemäß erweist sich auch hier k_2 noch als Funktion der Temperatur.

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **16** 1, 1884; J. Chem. Soc. **45** 133, 1884.

2) Vgl. Grimaldi: Att. Catania (3) **18** 82; Rend. Linc. (3) **8** 238, 1886; ZS. phys. Chem. **1** 550, 1887; **2** 379, 1888.

3) J. Chem. Soc. **45** 135, 1884.

4) Bull. Acad. Belg. (3) **11** 553, 1886; La Chaleur Bd. **2** p. 8, 1888.

5) ZS. phys. Chem. **1** 39, 1887; **2** 1, 1888.

Eine weitere Verallgemeinerung der Mendeléeffschen Gleichung führte Heilborn¹⁾ zu der Gleichung:

$$v_t = \frac{v_0}{(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3)^3}$$

Selbstverständlich lassen sich aus den Beobachtungen wie z. B. aus denjenigen von Oudemans Werte von λ , μ und ν berechnen, welche die Beobachtungen hinreichend darstellen.

DRITTER TEIL.

Dichte und Kontraktion von Äther-Alkohol-Gemischen. Vergleichung mit anderweiten Ergebnissen.

Auch unseren Beobachtungen an den Äthern C und D entsprechende Untersuchungen liegen bereits vor. Zu erwähnen sind Veröffentlichungen von Muncke²⁾, den Brüdern Squibb³⁾, Hager⁴⁾, Busnikow⁵⁾, sowie gelegentliche Angaben von Ramsay und Young⁶⁾, Buchkremer⁷⁾ und Philipp⁸⁾.

Muncke gibt für einen von Professor Gmelin in Heidelberg hergestellten Äther der Dichte ($d_{12,5}$) = 0,733 folgende Gleichung (scheinbare Ausdehnung):

$$v_t' = 1 + 0,001\ 502\ t + 0,000\ 002\ 255\ t^2 - 0,000\ 000\ 157\ 8\ t^3 + 0,000\ 000\ 004\ 15\ t^4.$$

Sie bezieht sich auf einen Äther, der nach Squibbs Beobachtungen mit 9 Gewichtsprozent Alkohol versetzt ist. Auf den luftleeren Raum reduziert und umgerechnet auf Wasser von 4 °, folgt $d_{15/4} = 0,7303 \pm 0,0005$.

Trotz der 4 Konstanten weichen Beobachtung und Rechnung bis zu 0,0004 des Anfangsvolumens ab. Zu bemerken ist, daß die Temperierung wenig günstig und die Temperaturbestimmung nur auf $\pm 0,1^\circ$ möglich war.

1) ZS. phys. Chem. **7** 374, 1891.

2) Mem. Savant. Etrang. Petersb. Acad. **1** 337, 1828.

3) Chem. News **51** 66, 77, 1885; ZS. anal. Chem. **26** 96, 1887; Ephemeris of materia medica. Pharmacy, Brooklyn **2** 678, 1885.

4) Adjumenta varia, Leipzig 1876 p. 147.

5) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **33** 128, 1901.

6) J. Chem. Soc. **51** 755, 1887.

7) ZS. phys. Chem. **6** 174, 1890.

8) ZS. phys. Chem. **24** 30, 1897. Zu erwähnen sind noch einige (ungenauere) Angaben von Schiff, Lieb. Ann. **111** 373, 1859.

Bei Annahme einer Glasausdehnung von 0,000 026 stellt die der Dichte 0,7308 zugehörige (aus den Beobachtungen in der Normal-Eichungskommission folgende) Ausdehnungsgleichung $v_t = 0,001 465 + 0,000 004 1 t$ ebenso gut¹⁾ die Beobachtungen dar.

Squibbs umfangreiche Untersuchungen gibt die folgende Tabelle wieder (alle Werte sind auf luftleeren Raum und wahre Dichte bezogen; der Gang der Zahlen ist nicht ausgeglichen).

Gewichts- prozent Äther	S 4/4	S 15/4	S 25/4	
100	0,73 128	0,71 888	0,70 751	
(99)	257	2 020	886	Direkte
98	386	152	1 020	Beob-
(97)	515	285	155	achtungen
96	644	418	289	liegen vor
(95)	764	544	419	für
94	884	670	551	100 0/0
(93)	4 004	794	683	98
92	124	918	814	96
(91)	245	3 044	944	94
				92
90	366	170	2 075	90
(89)	487	295	207	88
88	608	420	336	86
(87)	728	537	457	84
86	817	654	579	80
(85)	968	771	701	76
84	5 086	888	822	72
(83)	193	4 008	944	
(82)	299	129	3 065	
(81)	406	250	186	
80	512	370	307	
(79)	634	488	430	
(78)	756	606	553	
(77)	878	725	676	
76	6 000	843	799	
(75)	127	970	931	
(74)	255	5 098	4 063	
(73)	383	226	195	
72	510	353	327	
(71)	640	478	462	
(70)	0,76 770	0,75 613	0,74 596	

¹⁾ Reduktion der Temperaturskale (Thermometer von 1835), nach den Angaben ZS. Instr. 21 295, 1901.

Der zur Mischung benutzte Brauntwein hatte die Dichte $d_{15/4} = 0,82012$ (die Temperaturskala dürfte wohl die Quecksilberskala sein). Auf die Wasserstoffskala umgerechnet, folgt $d_{15/4} = 0,82003$; und $d_{15/15} = 0,82074$. Diese Angabe entspricht nach der in Deutschland angewendeten, auf den Mendeléeffschen Beobachtungen aufgebauten Fundamentaltafel einem Gehalte von 90,86 % (Squibb gibt 90,75 % an).

Eine Übersicht über die Zahlen der Tafel erhält man am einfachsten, wenn man die Volumenkontraktion berechnet, d. h. den Unterschied in ccm, den die Volumina der ungemischten Bestandteile gegen das Volumen der Mischung (= 1 l angenommen) aufweisen. Für die Berechnung des Volumens an 100%igem Äther in der Mischung sind die von Squibb oben angegebenen Zahlen für die Dichte bei den Temperaturen 4°, 15° und 25° benutzt; für den absoluten Alkohol die Werte 0,8012; 0,7937 und 0,7852.

Die Kontraktion in ccm (auf 1 l der Mischung) berechnet sich danach für einige Mischungen der Zusammensetzung z zu:

z	95% Ae; 0,46% H ₂ O	90% Ae; 0,91% H ₂ O	85% Ae; 1,37% H ₂ O	80% Ae; 1,83% H ₂ O	75% Ae; 2,29% H ₂ O	70% Ae; 2,74% H ₂ O
4°	3,19	6,36	9,18	11,15	13,97	17,10
15°	3,52	6,51	9,09	11,51	13,84	16,73
25°	3,56	6,83	9,60	11,98	14,50	17,49

Die Kontraktion ist die gleiche, ob man die Alkohol-Wasser-Mischung direkt mit dem Äther mischt oder absoluten Alkohol mit dem Äther mischt und dazu das Wasser hinzufügt. Die ganze Kontraktion fällt wesentlich dem Wasser zur Last.

Beispielsweise bestehen bei 15° 1000 ccm der 70%igen Mischung aus 20,73 g Wasser (= 20,75 ccm¹⁾), 206,11 g absoluten Alkohol (= 259,70 ccm¹⁾) und 529,29 g absoluten Äther (= 736,28 ccm¹⁾), zusammen 756,13 g (= 1016,73 ccm¹⁾). Die Mischung selbst enthält also 226,84 g eines 90,86 %igen Alkohols.

Diese Menge hat für sich entsprechend der Dichte²⁾ ein Volumen von 276,59 ccm, die zugehörigen 529,29 g Äther haben ein Volumen von 736,28 ccm, zusammen also — vor der Mischung — 1012,87 ccm. Die Differenz gegen

¹⁾ Im reinen Zustand vor der Mischung. Die Gesamtkontraktion beträgt also 16,73 ccm.

²⁾ 1 l des 90,86%igen Brauntweines wiegt bei 15° 820,12 g und besteht aus 74,96 g (75,02 ccm) Wasser und 745,16 g (938,86 ccm) Alkohol absol. Die Kontraktion beim Lösen zu 1000 ccm beträgt demnach 13,88 ccm. Beim Lösen von 20,73 g Wasser in 206,11 g Alkohol abs. zu 226,84 g eines 90,86% Brauntweins sollte also die Kontraktion 3,84 ccm betragen. Wenig abweichend davon gibt die direkte Rechnung 3,86 ccm.

das Vol. 1016,73 ccm beträgt 3,86 ccm und ist identisch mit der Kontraktion der 20,73 g (20,75 ccm) Wasser beim Lösen in der zugehörigen Menge Alkohol. In dieser Branntweinsmischung nimmt also das Wasser den Raum von 16,89 ccm ein. Tut man jetzt den Äther hinzu, so tritt wiederum eine Kontraktion ein von 12,87 ccm. Da sich nach den Ergebnissen der weiter unten besprochenen Arbeiten absoluter Alkohol und absoluter Äther fast ohne Kontraktion mischen, so unterliegt hier also allein das Wasser der Kontraktion — die ursprünglichen 20,75 ccm behalten nur noch den Raum von 4 ccm¹⁾ übrig. Bei anderen Gemischen ist die Kontraktion des Wassers noch größer. In einem 95 gewichtsprozentigen Äther enthaltenden Gemisch wird die Gesamtkontraktion²⁾ gleich dem Volumen des der Mischung zugefügten Wassers.

Bei der Vergleichung der Versuchsergebnisse der Normal-Eichungskommission mit denen Squibbs ist zu berücksichtigen, daß die Temperatur 15° bei Squibb nur 14,90° (in der Wasserstoffskale) entspricht. Für die Umrechnung der 2 Mischungen C und D der Normal-Eichungskommission auf Gewichtsprozent, kommt in Frage, daß der mit dem Ausgangsäther ($d_{15/4} = 0,719\,97$) gemischte Branntwein ($d_{15/4} = 0,8332$) 90 v/o = 85,82 g/o Alkohol enthält. Es ergibt sich:

1	2	3	4	5	6				
Ausgangsäther B	$d_{15/4}$	Zusammensetzung a) berechnet aus der Herstellung der Mischung	Zusammensetzung b) nach Squibb ³⁾ aus der Dichte (Spalte 2)	Äther B an- genommen zu 99,10/o	%				
Äther D						100,00/o	99,05	99,10/o	0,00/o
Äther C						94,250/o	92,8	93,40/o	0,810/o
		88,60/o	86,85	87,80/o	1,620/o				

Die Kontraktion {berechnet aus der Zusammensetzung a) — Spalte 3} beträgt für 1 l der Mischung 3 ccm (Äther D), beziehungsweise 6 ccm (Äther C), oder zweitens {berechnet aus der Zusammensetzung b) — Spalte 4} 5 und 8 ccm, oder drittens {aus dem Wassergehalt entsprechend der obigen Zusammenstellung — Spalte 6} 6 und 10 ccm. Übereinstimmung ist der Größenordnung nach vorhanden.

Aus der Squibbschen Tabelle erhält man für die den Temperaturen 4° und 25° entsprechenden Dichten, wenn die Dichte bei 15° der gefundenen Dichte der 3 Äther B, C, D gleich angenommen wird, folgende Werte:

¹⁾ Bei Berücksichtigung einer Kontraktion von 0,70/o für die molekulare Mischung von Alkohol und Äther entfallen 5 ccm auf diese Kontraktion, so daß für das Wasser 9 ccm übrig wären.

²⁾ Der gleichen Kontraktion wie bei 1) entsprechen 0,8 ccm für ein Volumen von 1 l.

³⁾ $d_{14,9/4}$ entsprechend der Tabelle.

Temperatur (H Skale)	B = 99,05 g/o		D = 92,8 g/o		C = 86,85 g/o	
	Squibb	N. E. K.	Squibb	N. E. K.	Squibb	N. E. K.
4°	0,732 45	0,732 53	0,740 22	0,740 44	0,747 41	0,747 57
15°	(0,719 97)		(0,728 02)		(0,735 39)	
25°	0,708 58	0,708 32	0,716 89	0,716 47	0,724 56	0,724 07

Die Abweichungen erreichen also 0,0005 der Dichte.

Von den Beobachtungsergebnissen **Busnikows** führe ich die folgenden an:

g/o Wasser	g/o Alkohol absol.	g/o Äther	$d_{15/4}$ dieser Mischung
1,96	55,61	42,43	0,7718
2,26	42,98	54,76	0,7628
2,35	9,40	88,25	0,7363
4,38	17,12	78,50	0,7498
4,45	16,80	78,75	0,7502
6,46	17,49	76,05	0,7574
6,83	20,66	72,51	0,7616
6,53	19,41	74,06	0,7598
6,67	15,69	77,64	0,7566

Für die Lösungen mit 1,96% und 2,26% Wasser ergibt sich die Kontraktion zu 11,4 ccm für 1000 ccm Mischung. Die gleiche Kontraktion gehört nach den Versuchen von Squibb zu dem 80%igen Äther, welcher 1,83% Wasser enthält. Die Kontraktion ist also fast unabhängig vom gegenseitigen Verhältnisse des Alkohols zum Äther und wesentlich eine Funktion des Wassergehalts.

Daß die Kontraktion von reinem Alkohol und reinem Äther in der Tat sehr gering ist, haben **Ramsay** und **Young** nachgewiesen. In einem Apparate (Migmometer), welcher unmittelbar die durch Mischung zweier Flüssigkeiten entstehende Kontraktion abzulesen gestattet, wurde die Kontraktion einer molekularen Mischung (= 60,2%) von Alkohol (46 g) mit Äther (74 g) zu 0,73 v₀¹⁾ bestimmt. Die Dichte ($d_{0,4}$) der Mischung betrug 0,7671, die des Äthers

1) 1% Wasser bewirkt also die gleiche Kontraktion wie ein Zusatz von 40 Volumenprozent absolutem Alkohol und ändert die Dichte um 0,002. Bussy und Bignet fanden (Ann. Chim. Phys. (4) 4 19, 1865) beim Mischen von 1 Äquivalent Alkohol mit 1½ Äquivalent Äther ein Kontraktionsmaximum von 0,9%, also dieselbe Größenordnung der Kontraktion.

0,7362 ($15/4 = 0,7192$), die des Alkohols 0,8062. Aus diesen Dichteangaben folgt in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung die Kontraktion zu 0,74 $\%$.

Zu ähnlichen Werten führen auch die Zahlen von **Buchkremer**, welcher einen (nicht ganz reinen) Äther der Dichte $d_{20/4} = 0,72078$ mit Alkohol mischte. Bei 79,29 $\%$ Gehalt an Äther war die Dichte $d_{20/4} = 0,73893$; bei 59,99 $\%$ betrug sie 0,75412. Die Kontraktion berechnet sich zu 0,67 $\%$ beziehungsweise 0,97 $\%$, also nur wenig mehr, als nach Ramsay.

Sehr gut bestätigt werden die Resultate Ramsays durch **Philipp**, welcher einen Äther der Dichte $d_{16/4} = 0,7168^1$) mit einem 98 $\%$ Alkohol der Dichte $d_{16/4} = 0,7986$ mischte. Für Lösung 1: 81,88 $\%$ iger Äther ($d_{16/4} = 0,7344$) folgt eine Volumenkontraktion C von 0,55 $\%$; für Lösung 2: 51,83 $\%$ iger Äther ($d_{16/4} = 0,7607$) $C = 0,89\%$; für Lösung 3: 19,90 $\%$ iger Äther ($d_{16/4} = 0,7846$) $C = 0,48\%$.

Der Gang der Kontraktion wird auch bestätigt durch **Hager** (Resultate mitgeteilt ohne nähere Angaben der Methode), wenigstens bis 80 $\%$. Der Ausgangsäther hatte die Dichte $d_{17,5/17,5} = 0,7185$ (also $d_{15/4} = 0,7205$). Von den Werten, welche bis zu 40 $\%$ reichen, führe ich die folgenden auf:

g/0 Äther	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	85	80	75
$d_{17,5/17,5}$	0,7185	0,7198	0,7206	0,7215	0,7224	0,7233	0,7242	0,7251	0,7260	0,7270	0,7280	0,7331	0,7386	0,7444

Für einen 81,9 $\%$ Äther, denselben, für welchen Philipp die Dichte $d_{16/4} = 0,7344$ gefunden hatte, ergibt sich $d_{17,5} = 0,7365$. Diese Differenz entspricht der Differenz, welche die 100 $\%$ Äther beider Beobachter aufweisen, nämlich 0,7168 gegen 0,7185. Die Kontraktion ist wegen fehlender Mitteilung über die Beschaffenheit des zugesetzten Branntweins nicht zu berechnen.

¹⁾ $d_{15/4}$ also = 0,7179; ein ungewöhnlich niedriger Wert.

VIERTER TEIL.

**Berechnung der Tafel zur Ermittlung der wahren Dichte (bei 15° Celsius)
des zur Brantweindenaturierung in Deutschland dienenden Äthers aus der
scheinbaren Dichte und der Temperatur.**

Aus den S. 15 erhaltenen scheinbaren Ausdehnungen der 3 Äthersorten B, D, C. erhält man folgende Tabelle der spezifischen Volumina und der spezifischen Gewichte (die Dichte $d_{15/4}$ gemäß den Ermittlungen = 0,7200; 7280 und 7354 gesetzt):

t_H	Äther B		Äther D		Äther C	
	v	$d_{t/4}$	v	$d_{t/4}$	v	$d_{t/4}$
0	100 000	0,736 80	100 000	0,744 55	100 000	0,751 63
5	100 758	0,731 25	100 737	0,739 11	100 715	0,746 29
10	101 535	0,725 65	101 495	0,733 59	101 451	0,740 88
15	102 333	(0,720 00)	102 274	(0,728 00)	102 206	(0,735 40)
20	103 150	0,714 30	103 074	0,722 35	102 982	0,729 88
25	103 988	0,708 55	103 895	0,716 64	103 777	0,724 27
30	104 845	0,702 75	104 737	0,710 88	104 593	0,718 62

Hieraus bekommt man durch Interpolation für die nach 0,001 fortschreitenden Dichten bei der Temperatur 15° folgende Änderungen bei Steigerung der Temperatur um je 5°:

$d_{15/4}$	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736
Δt	Einheit: 0,00001 der Dichte																
0—5°	555	554	553	552	550	549	548	546	544	543	541	540	538	537	536	535	533
5—10°	560	559	559	558	557	556	554	553	552	551	549	547	546	544	543	542	540
10—15°	565	565	564	563	563	562	561	560	559	557	556	554	553	552	550	548	547
15—20°	570	569	569	568	568	567	567	566	565	564	563	561	560	558	556	555	553
20—25°	575	575	574	574	573	573	572	572	571	570	569	567	566	564	562	560	558
25—30°	580	580	579	579	578	578	577	577	576	575	574	573	571	569	567	565	564

Hierbei ist vorausgesetzt, daß nicht die innerhalb nur enger Grenzen schwankende Zusammensetzung die verschiedene Ausdehnung bewirkt, sondern daß die Änderung der Ausdehnung ausschließlich eine Funktion der Dichte $d_{15/4}$ ist. In der Tat hat der technische Äther A trotz verschiedener Zu-

sammensetzung eine Ausdehnung, welche bis auf 0,0001 der Dichte dieselbe ist, wie sie ein Äther der gleichen Dichte zeigt (siehe weiter unten S. 38).

Durch Interpolation von Grad zu Grad erhält man alsdann folgende Tafel für die scheinbare Dichte bei t° , wenn die wahre Dichte (bei 15°) nach 0,001 der Dichte fortschreitet.

$d_{15/4}$	0,720	0,721	0,722	0,734	0,735	0,736
t°	scheinbare Dichte für obige wahre Dichte						
0°	73680	73778	73876	75029	75125	75220
1	3569	3667	3765		4922	5018	5114
2	3458	3557	3655		4815	4911	5008
3	3347	3446	3545		4707	4804	4901
4	3236	3335	3434		4600	4697	4794
5	3125	3224	3323		4493	4590	4687
6	3013	3112	3211		4385	4482	4579
7	2901	3000	3099		4277	4374	4471
8	2789	2889	2988		4168	4266	4363
9	2677	2777	2876		4059	4157	4255
10°	2565	2665	2764		3950	4048	4147
11	2452	2552	2651		3841	3939	4038
12	2339	2439	2538		3730	3829	3928
13	2226	2326	2426		3620	3719	3819
14	2113	2213	2313		3510	3610	3709
15	72000	72100	72200	73400	73500	73600
16	1886	1987	2087		3290	3390	3490
17	1772	1873	1973		3179	3279	3379
18	1658	1759	1859		3067	3168	3269
19	1544	1645	1745		2956	3057	3158
20°	1430	1531	1631		2844	2945	3047
21	1315	1416	1516		2732	2833	2936
22	1200	1301	1401		2619	2721	2825
23	1085	1186	1287		2507	2609	2713
24	0970	1071	1172		2395	2497	2601
25	0855	0956	1057		2282	2385	2489
26	0739	0840	0941		2170	2273	2377
27	0623	0724	0825		2057	2160	2264
28	0507	0608	0709		1943	2047	2151
29	0391	0492	0593		1830	1934	2038
30	70275	70376	70478	71715	71820	71925

Durch Umkehrung der Tafel erhält man schließlich die folgenden Tafeln, welche zu dem Argument: scheinbare Dichte bei Temperaturen von 0° bis 30° die zugehörige wahre Dichte bei 15° zu entnehmen gestatten. (Zur Abkürzung ist immer 0, . . . fortgelassen).

Scheinbare Dichte.

Wärme-grad	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727																								
Wahre Dichte für obige scheinbare Dichte.																																																		
8°																											7191																							
9°																											7192	7202																						
10°																											7193	7204	7214																					
11°																												7195	7205	7215	7225																			
12°																													7196	7206	7216	7226	7236																	
13°																														7197	7207	7217	7227	7237	7247															
14°																															7199	7209	7219	7229	7239	7249	7259													
15°																															7190	7200	7210	7220	7230	7240	7250	7260	7270											
16°																																7191	7201	7211	7221	7231	7241	7251	7261	7271	7281									
17°																																7193	7203	7213	7223	7233	7243	7253	7263	7273	7282	7292								
18°																																7194	7204	7214	7224	7234	7244	7254	7264	7274	7284	7294	7304							
19°																																7196	7206	7216	7225	7235	7245	7255	7265	7275	7285	7295	7305	7315						
20°																																7197	7207	7217	7227	7237	7247	7257	7267	7276	7286	7296	7306	7316	7326					
21°																																7199	7208	7218	7228	7238	7248	7258	7268	7278	7288	7298	7307	7317	7327	7337				
22°																																7190	7200	7210	7220	7230	7240	7250	7259	7269	7279	7289	7299	7309	7318	7328	7338	7348		
23°																																7192	7201	7211	7221	7231	7241	7251	7261	7271	7281	7290	7300	7310	7320	7329	7339	7349	7359	
24°																																7193	7203	7213	7223	7233	7243	7253	7262	7272	7282	7292	7302	7311	7321	7331	7340	7350	7360	7370
25°																																7195	7205	7214	7224	7234	7244	7254	7264	7274	7283	7293	7303	7313	7322	7332	7342	7351	7361	
26°																																7196	7206	7216	7226	7236	7246	7255	7265	7275	7285	7295	7304	7314	7324	7333	7343	7353	7362	
27°																																7198	7208	7218	7227	7237	7247	7257	7267	7277	7286	7296	7306	7315	7325	7335	7344	7354	7363	
28°																																7199	7209	7219	7229	7239	7249	7258	7268	7278	7288	7298	7307	7317	7326	7336	7346	7355	7365	
29°																																7191	7201	7211	7221	7231	7240	7250	7260	7270	7280	7289	7299	7309	7318	7328	7337	7347	7356	7366
30°																																7193	7203	7212	7222	7232	7242	7252	7262	7271	7281	7291	7301	7310	7320	7329	7339	7348	7358	7367

Als Beispiel der Anwendbarkeit dieser Tafel möge die scheinbare Dichte von dem in der Normal-Eichungskommission untersuchten technischen Äther A der Handelsmarke „0,728“ auf wahre Dichte zurückgeführt werden.

<i>t</i>	0°	5°	10°	15°	20°	25°
<i>v</i> (gefunden).	100 000	100 732	101 489	102 263	103 068	103 893
Berechnete scheinbare Dichte <i>δ</i>	0,743 86	0,738 46	0,732 95	(0,727 40)	0,721 72	0,715 99
Zu <i>δ</i> zugehöriger Tafelwert der wahren Dichte	0,727 26	0,727 36	0,727 35	(0,727 40)	0,727 42	0,727 39

Die scheinbare Dichte *δ* ist aus dem scheinbaren spezif. Volumen *v* berechnet unter Benutzung der für 15° gefundenen Dichte 0,727 40. Das spezif. Volumen *v* entspricht den S. 15 gefundenen Werten. Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Werten der wahren Dichte erreichen nur 0,0001 der Dichte, sodaß damit die Zuverlässigkeit der Tafel nachgewiesen ist.

ANHANG.

Zusammenstellung einiger Arbeiten und ihrer Ergebnisse, betreffend die Herstellung des reinen Äthers und die Bildung von Verunreinigungen.

A. Über die Reindarstellung des Äthers, die Entstehung und den Nachweis der in ihm vorkommenden Verunreinigungen haben gearbeitet:

- Gay-Lussac:** Ann. Chim. Phys. [2] **2** 98, 1816 (entdeckte die Veränderlichkeit des reinen Äthers, vor allem durch die Bildung eines explosiven, stark oxydierend wirkenden Öles, Äthylperoxyd).
- Schönbein:** J. Chem. Soc. **4** 134, 1852 (das oxydierende Prinzip wird als Ozon angesehen).
- Regnault:** Mém. Acad. France Bd. **26**, 1861; Oeuvres **2** 375, 824.
- Hirn:** Ann. Chim. Phys. [4] **10** 51, 1867 und Mémoires sur la thermo-dynamique (Kohlenwasserstoffverunreinigungen).
- Lieben:** 1. Lieb. Ann. Suppl. **7** 221, 1870,
2. Lieb. Ann. **165** 134, 1873 (stetige Alkoholbildung in Äther).
- Kappers:** Dissertation Groningen 1871 (Wasserstoffsperoxyd im Äther).
- Kingzett:** J. Chem. Soc. **37** 805, 1880.
- Berthelot:** 1. Ann. Chim. Phys. [5] **27** 229, 1882 (Entstehung des Peroxyds),
2. C. R. **108** 543, 1889.
- Perkin:** J. Chem. Soc. **45** 513; J. prakt. Chem. **31** 481, 1884.
- E. R. u. C. F. Squibb:** Chem. News **51** 66, 76, 1885.
- Börrigter:** Archiv Pharm. **223** 532, 1885.
- Oudemans:** Rec. Trav. Chim. **4** 269, 1885; Annales Polyt. Delft **3** 1, 1887.
- Warden:** Pharm. Journal **15** 521, 1885.
- Buchner:** Chemiker-Ztg. **9** 69, 1885.
- Werner:** Pharm. J. **16** 660, 1886.
- Raoult:** 1. C. R. **103** 1125, 1886.
2. ZS. phys. Chem. **2** 354, 1888.
- Tammann:** Wied. Ann. **32** 683, 1887.
- Ramsay u. Young:** 1. Phil. Mag. [5] **23** 435, 1887; Phil. Transact. **178** A 64, 1887.
- Ramsay u. Shields:** 2. Phil. Transact. **184** A 647, 1893; ZS. phys. Chem. **12** 448, 1893.
3. ZS. phys. Chem. **14** 487, 1894.
- Ramsay u. Steele:** 4. ZS. phys. Chem. **44** 352, 1903.
- Richardson:** 1. Pharm. Journal **17** 84, 1887.
2. Proc. Chem. Soc. 1889, 134.
3. British-Association 1889, 59.
4. Chem. News **62** 257, 1890.
5. J. Chem. Soc. **59** 51, 1891.

- Dunstan u. Dymond:** J. Chem. Soc. **57** 574, 988, 1890.
Pollek u. Thümmel: Ber. Chem. Ges. **22** 2863, 1889 (Vinylalkoholbildung).
Beckmann: ZS. phys. Chem. **4** 536, 1889.
C. Traub: ZS. anal. Chem. **32** 336, 1893; Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1892, 3.
Linebarger: Chem. News **70** 52, 1894.
Lassar-Cohn: Lieb. Ann. **284** 226, 1895 (Aldehyd).
Brühl: Ber. Chem. Ges. **28** 2858, 1895.
Hager, Fischer: Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, Berlin 1895, **2** 787.
Adam: Österr. Chemiker-Ztg. 1899 S. 242.
Turner: ZS. phys. Chem. **35** 415, 1900.
Ditz: 1. Chemiker-Ztg. **25** 111, 1901.
 2. Chemiker-Ztg. **29** 705, 1905.
 3. Ber. Chem. Ges. **38** 1409, 1905.
Freyer: ZS. anal. Chem. **41** 633, 1902 und Anleitung zur Bestimmung des Äthers und seiner Verunreinigungen, Reichsgesetzblatt, Wien 1903 S. 428.
Decker: Ber. Chem. Ges. **36** 1210, 1903.
Schükarew: ZS. phys. Chem. **44** 554, 1903.
Rossolimo: Ber. Chem. Ges. **38** 774, 1905.
Matignon: C. R. **138** 82, 1905.

B. Reaktionen auf die verschiedenen Verunreinigungen, die sich im reinen Äther durch Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bilden.

Wasser: Nachweis von 0,001 % mit Rosanilinacetat; Nachweis größerer Mengen durch Zerfließen von Ätzkalistangen; durch Veränderung eines Tanninpulvers (Pharmazeutische Probe).

Äthylperoxyd: Empfindlichste Probe

1. durch schnelle Entfärbung einer Lösung von Kobaltoxydul in konz. Kalilauge,
2. durch rasche Braunfärbung des Äthers, sobald in ihm Phlorogluzin gelöst ist und er mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt wird (die Art der Färbung ist eine andere, sobald die Salzsäure vorher mit Fetten oder Ölen in Berührung war),
3. durch Oxydation von metallischem Quecksilber.

Reaktion: Zersetzung von Jodkalium, Explosivität des Destillationsrückstandes, besonders wenn der Äther zum Fettextrahieren benutzt worden ist; ungewöhnliche organische Synthesen (Ditz, Decker, Rossolimo).

Wasserstoffsuperoxyd: Die Proben und Reaktionen sind die gleichen wie beim Äthylperoxyd, doch finden sie viel langsamer und weniger intensiv statt.

Äthylalkohol: Nachweis in den wässrigen Ausschüttelungen des Äthers durch Jodoformbildung (Lieben-Hager), oder durch Grünfärbung eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure; quantitative Bestimmung durch Acetylchlorid (Freyer).

Aldehyd: Empfindlichste Probe durch modifiziertes Neßlersches Reagenz.

Reaktionen: Zersetzung von Jodkalium; Gelbfärbung von Ätzkalistücken; Jodoformbildung (Lieben); Reduktion von Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

Aceton: Nachweis durch Jodoformbildung.

Vinylalkohol: Empfindlichste Probe:

1. Färbung des Äthers durch ein paar Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Vanadinsäure oder Ammonium-Vanadat,
2. Niederschlag durch eine „alkalische“ Quecksilberchloridlösung (Lösung in saurem Kaliumcarbonat).

Reaktionen: Jodkaliunzersetzung, Ätzkalistücke gelb gefärbt.

Essigsäure: saure Reaktion des Rückstandes beim Verdampfen.

Salpetersäure: mit Brucin (Berthelot: sie entsteht durch Oxydation des im Äther gelösten Luftstickstoffs).

Kohlenwasserstoffe: Gasblasenbildung bei anhaltendem Kochen unter Druck (Hirn).

C. Reinigungsmethoden.

Wasser wird entfernt:

1. in größerer Menge, aber nicht vollständig durch Chlorkalcium, Ätzkalk, Kaliumcarbonat oder Ätzkalistücke,
2. in Spuren durch Natrium oder besser durch Kalium-Natriumlegierung, durch Calcium und Phosphorsäureanhydrid,

Äthylperoxyd wird entfernt:

1. in größerer Menge durch Schütteln mit Natrium, Kalium-Natriumlegierung, mit Quecksilber; mit Phosphorsäureanhydrid; ferner auch durch Lösungen von schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure,
2. die letzten Spuren durch anhaltendes Kochen mit konz. Kalilauge oder Ätzkalk.

Wasserstoffsperoxyd wird entfernt zugleich mit Äthylperoxyd.

Äthylalkohol wird entfernt:

1. die Hauptmasse durch Digerieren mit Chlorkalcium, Natrium, Phosphorsäureanhydrid,
2. die letzten Spuren durch 20–30-maliges Ausschütteln mit destilliertem Wasser (Probe der Beseitigung: die ersten Anteile des Destillates der Wasserausschüttelungen dürfen nicht die Jodoform-Reaktion geben).

Eine Beseitigung des Alkohols erfolgt durch Oxydation zu Aldehyd und Essigsäure.

Vinylalkohol wird entfernt:

1. zugleich mit dem Äthylalkohol,
2. die letzten Spuren durch Niederschlagen mit alkalischer Quecksilberchloridlösung.

Aldehyd wird entfernt durch Niederschlagen mit alkalischer Quecksilberchloridlösung, durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure oder über Phenylhydrazin.

Essigsäure wird entfernt durch Destillation über Phenylhydrazin oder über Kalilauge.

Aceton wird entfernt durch Destillation über Phenylhydrazin.

Die Destillationen (sei es in Luft oder im Vakuum), das Trocknen und die Fraktionierung sind stets zu wiederholen. Nicht zu empfehlen (Pollek) ist die Benutzung von Oxydationsmitteln (zur Beseitigung der Alkohole, Aldehyde und Ketone) wie freie Chromsäure, Bichromat und Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure und Kaliumpermanganat.

Die gründlichste Reinigung wird durch Umkristallisieren bei -129° erzielt (Ramsay und Shields).

Nach Raoult 2 genügen, um einen unveränderlichen (konstanten Druck im Barometer besitzenden) Äther zu erhalten, folgende Reagenzien:

Vielfache Wasserwaschungen, konz. Kalilauge, Chlorkalcium und Natrium. Sobald beim Schütteln Quecksilber blank bleibt, ist die am schwierigsten zu entfernende Verunreinigung — das Äthylperoxyd — verschwunden.

Nach Turner ist aber dieser Raoult'sche Äther doch nicht frei von Peroxyd, da er bei Zufügung geringer Wassermengen Quecksilber sofort wieder angegriffen wird. Hat aber dieser Äther ein Jahr lang mit Natrium gestanden, wird er dann mit Quecksilber, feuchtem und trockenem Ätzkalk behandelt und über Natrium unter Abschluß von Licht und Feuchtigkeit destilliert, so ist er frei von Peroxyd und hält sich bei Abschluß jeder Spur Feuchtigkeit selbst am Lichte.

BESTIMMUNG
DER
OBERFLÄCHENSPANNUNG
UND ANDERER PHYSIKALISCHER
KONSTANTEN VON ESSIGSÄURE-
WASSERMISCHUNGEN

VON

PROF. DR. LEO GRUNMACH.

Einleitung.

Die im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen an Essigsäure-Wassermischungen sind in den Jahren 1902 bis 1906 vom Verfasser ausgeführt worden. Ursprünglich sollten sie sich beschränken auf experimentelle Bestimmungen der Kapillarkonstanten von Essigsäure-Wassermischungen bestimmter Konzentration und deren Abhängigkeit von der Zähigkeit der Mischungen. Über diesen Teil der Untersuchungen ist vom Verfasser auszugsweise an anderer Stelle¹⁾ bereits berichtet worden. In Rücksicht auf die große Sorgfalt aber, die auf die Herstellung der Mischungen verwandt worden ist, ferner auf die Genauigkeit, mit der die Konzentrations- und Dichtebestimmungen stattfanden, und endlich wegen des großen Interesses, welches gerade die Essigsäure in stöchiometrischer Beziehung der wissenschaftlichen Forschung darbietet — es sei hier nur erwähnt das abweichende Verhalten ihrer Oberflächenspannung gegenüber der van der Waals-Eötvösschen Theorie, ferner das anormale Verhalten ihrer Dampfdichte, welches darauf hinweist, daß mit der Verdichtung und Temperaturerniedrigung des Essigsäuredampfes die Bildung von Doppelmolekülen in immer größerem Maße stattfindet —, ist die Untersuchung auch noch auf die Bestimmung anderer physikalischer Konstanten jener Mischungen, nämlich die der Brechungs-exponenten und der elektrischen Leitfähigkeiten, ausgedehnt worden. Die Bestimmungen dieser letzteren beiden Konstanten sind im physikalischen Institut der Technischen Hochschule ausgeführt worden, und zwar die der elektrischen Leitfähigkeiten vom Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Franz Weidert, dem auch an dieser Stelle für seine wertvolle und treue Mitarbeit herzlicher Dank ausgesprochen sei.

¹⁾ L. Grunmach, Boltzmann-Festschrift, S. 460. Leipzig, 1904.

A. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von Essigsäure-Wassermischungen.

Ziel der Untersuchung.

Die Anregung aber zu der ursprünglich beabsichtigten experimentellen Untersuchung der Oberflächenspannungen von Essigsäure-Wassermischungen wurde gegeben durch die Diskussion, welche sich an einen vom Verfasser auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsbad im Jahre 1902 gehaltenen Vortrag¹⁾ knüpfte, der die an der Normal-Eichungskommission von ihm ausgeführten und in ihren „Wissenschaftlichen Abhandlungen, III“ veröffentlichten²⁾ experimentellen Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Kapillarwellen zum Gegenstand hatte. Herr Prof. M. Planck hatte damals die Frage gestellt, welchen Einfluß die Zähigkeit einer Flüssigkeit auf die Wellenlänge und auf die Oberflächenspannung habe, insbesondere, wie sich die Oberflächenspannungen zweier Flüssigkeiten verhalten, welche dieselbe Dichte und dieselbe Schwingungszahl, dagegen verschiedene Zähigkeiten besitzen. In der von Lord Kelvin für Flüssigkeitswellen, welche in hinreichend weiten und tiefen Gefäßen unter der gemeinsamen Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden können, abgeleiteten Formel

$$\alpha = \frac{1}{2 \pi g} n^2 \lambda^3 \sigma - \frac{\lambda^2 \sigma}{4 \pi^2},$$

welche die Oberflächenspannung α der Flüssigkeit in Funktion ihrer Schwingungszahl n , ihrer Wellenlänge λ , ihrer Dichte σ und der Erdbeschleunigung g darstellt, ist die Reibung zwar nicht enthalten, nach der Theorie müßte aber die zähere Flüssigkeit unter sonst gleichen Umständen eine kleinere Wellenlänge zeigen, weil infolge der größeren Reibung, bei bestimmter durch die erregende Stimmgabel gegebener Schwingungszahl, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und also auch die Wellenlänge verringert wird.

Direkte Versuche über den Einfluß der Zähigkeit auf die Größe der Wellenlänge und der Oberflächenspannung hatte Verfasser vorher nicht angestellt, wohl aber hatte er bei seinen früheren Versuchen an wässerigen Zuckerlösungen sowie an Schwefelsäure- und Glycerin-Wassermischungen gefunden, daß das Entstehen und Fortbestehen der Kapillarwellen durch die Zähigkeit stark beeinflußt wird, daß insbesondere die erregten Kapillarwellen

¹⁾ L. Grunmach, Physik. Zeitschrift 4, S. 31, 1902.

²⁾ L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Eichungskommission III, S. 101—198, Berlin 1902. Vgl. ferner: L. Grunmach, Annal. d. Phys. 4, S. 1263, 1902; Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 4, S. 279, 1902.

um so stärker gedämpft und um so schneller vernichtet werden, je zäher die Flüssigkeit ist, und weiter, daß, je zäher die Flüssigkeit ist, die erregende Stimmgabel um so größere Dimensionen und um so kleinere Schwingungszahl (tieferen Ton) besitzen muß, um durch ihre Schwingungen auf der Flüssigkeitsoberfläche sicher meßbare Kapillarwellen erzeugen zu können. Auf stark konzentrierten Glycerin-Wassermischungen, z. B. auf einer Mischung von 60 Prozent Glycerin und 40 Prozent Wasser, konnten mit der im folgenden angewandten Stimmgabel P. T. R. II. 38, die bei mittlerer Temperatur 253 Schwingungen in der Sekunde ausführt, Kapillarwellen überhaupt nicht mehr erzeugt werden; dies gelang erst bei Anwendung einer großen Königschen Stimmgabel von 192 Schwingungen, und bei einer 86prozentigen Glycerin-Wassermischung erst mit einer solchen von 128 Schwingungen in der Sekunde. Aus diesem Grunde mußte auch bei unseren früheren Messungen an konzentrierteren Zuckerlösungen und Schwefelsäure-Wassermischungen¹⁾ die größere mit Platinspitzen versehene Stimmgabel P. T. R. II. 189 von 157 Schwingungen anstatt der kleineren (mit hoher Schwingungszahl) angewandt werden, weil sich eben mit dieser auf den zäheren Flüssigkeiten meßbare Kapillarwellen nicht erzeugen ließen.

Es wäre von großem wissenschaftlichem wie praktischem Interesse, diese Verhältnisse quantitativ genauer zu untersuchen, also experimentell festzustellen, welche Tonhöhe eine Stimmgabel haben müßte, um auf der Oberfläche einer Flüssigkeit von gegebener Zähigkeit Kapillarwellen noch sicher erregen zu können, weil man auf diesem Wege zu einer strengeren Definition und zu einem schärferen Maße für die Zähigkeit und so vielleicht zu einer praktisch wichtigen Zähigkeitsskala gelangen könnte, etwa die Flüssigkeiten derart nach dem Grade ihrer Zähigkeit, die man sonst mit der inneren Reibung in Beziehung zu setzen pflegt, zu ordnen, als sie durch Normalstimmgabeln bestimmter Tonhöhe zu Kapillarwellen erregt werden können.

Die vorhin erwähnte Fragestellung von Herrn Prof. Planck ist insofern nicht genügend bestimmt, als zwei Flüssigkeiten, welche gleiche Dichte und gleiche Schwingungszahl, aber verschiedene Zähigkeit besitzen, im allgemeinen ihrer Natur nach verschieden sein werden. Wenn sich daher für zwei solche Flüssigkeiten verschiedene Oberflächenspannungen ergeben, so braucht die Verschiedenheit der Oberflächenspannung durchaus nicht eine Folge der verschiedenen Zähigkeit zu sein, sondern würde in erster Linie schon in der Verschiedenheit der Natur der beiden Flüssigkeiten begründet sein. Um die angeregte Frage zur entscheidenden Lösung zu bringen, würde es deshalb nicht

¹⁾ L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Eichungskommission III, S. 174 ff.

ausreichen, heterogene Flüssigkeiten gleicher Dichte und gleicher Schwingungszahl zur vergleichenden Untersuchung zu wählen, weil eine etwa sich ergebende Verschiedenheit der Oberflächenspannung nicht zwingend Folge der verschiedenen Zähigkeit zu sein braucht, sondern es müssen gewählt werden in qualitativer Hinsicht gleiche Flüssigkeiten in Zuständen, in denen die Zähigkeit gewissermaßen als einzige Variable aufgefaßt werden könnte.

Derartige hinsichtlich aller sonstigen Eigenschaften gleichartige Flüssigkeiten werden wohl kaum existieren. Man kann aber wenigstens gewisse gleichartige Flüssigkeiten namhaft machen, welche hinsichtlich einer Haupteigenschaft, nämlich der Dichte, gleich sind.

Die untersuchten Essigsäure-Wassermischungen.

Besonders geeignet für diesen Zweck schienen nun dem Verfasser Essigsäure - Wassermischungen zu sein, welche bekanntlich ein merkwürdiges anormales Verhalten zwischen Konzentration und Dichte zeigen. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfänglich eine Kontraktion statt, die Dichte der Mischung nimmt deshalb anfänglich bei Zusatz von Wasser beständig zu, erreicht ihr Maximum bei einer Mischung von etwa 78 Prozent $C_2H_4O_2$, bei welcher ihre Zusammensetzung dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O (= CH_3 \cdot C[OH]_3)$ entspricht, um dann bei weiterer Verdünnung wieder beständig abzunehmen, und zwar beträgt nach den eingehenden und sorgfältigen Versuchen von A. C. Oudemans¹⁾ der Wert der Dichte bei 15 ° C., bezogen auf Wasser von 4 ° C.,

	für 100-prozentige Essigsäure	$\sigma_{15/4}$	=	1,0553
"	78	"	"	= 1,0748
"	0	"	"	= 0,9992.

Zwischen den Dichten 1,0553 und 1,0748 entsprechen demnach je einem und demselben Dichtewerte stets zwei verschiedene Werte des Prozentgehalts an reiner Essigsäure, z. B.

der Dichte 1,0553 die beiden Werte 100 Proz. und 43,1 Proz.

"	"	1,0616	"	"	"	97,5	"	"	50,2	"
"	"	1,072	"	"	"	87	"	"	67	"

und so bieten sich unserer Untersuchung je zwei ihrer Natur nach gleichartige Flüssigkeiten von gleicher Dichte und (bei Anwendung derselben Stimmgabel) gleicher Schwingungszahl dar, welche aber bezüglich ihres Prozentgehalts an Essigsäure weit auseinander liegen und deshalb verschiedene Zähigkeit besitzen, weil die Zähigkeit der Essigsäure-Wassermischungen nach den ausgedehnten, später zu besprechenden Versuchen von K. Noack²⁾ und

¹⁾ A. C. Oudemans, das spezifische Gewicht der Essigsäure S. 46. Bonn 1866.

²⁾ K. Noack, Wied. Ann. 28, S. 666, 1886.

R. F. D'Arcy¹⁾ verschieden ist bei verschiedenem Prozentgehalt an Essigsäure.

Demgemäß wurden je zwei bezüglich ihres Prozentgehalts an reiner Essigsäure möglichst weit auseinander liegende, der gleichen Dichte entsprechende Mischungen, deren Zähigkeitsverhältnis andererseits bestimmt worden war, ausgewählt und deren Oberflächenspannungen nach der Kapillarwellenmethode bestimmt.

Die Mischungen waren in großen Mengen aus reiner Essigsäure und reinem destilliertem Wasser von dem ständigen Mitarbeiter der Normal-Eichungskommission Herrn Dr. E. Fischer hergestellt worden, welcher auch die Bestimmungen der Dichte sowie die Bestimmung des Gehalts an Essigsäure auf chemischem Wege auszuführen die Gefälligkeit hatte. Der benutzte Eisessig war in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin dargestellt worden, sein Gehalt an Essigsäure betrug 99,7 Prozent; er war noch besonders, gleichfalls von Herrn Fischer, auf seine Reinheit geprüft worden, mit folgendem Ergebnis:

Gesamtrückstand: 50 Gramm des Eisessigs wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, sie hinterließen kaum wägbare Spuren eines festen Rückstands.

Metalle: Etwa 25 Gramm Essigsäure wurden mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium versetzt und auf dem Wasserbade digeriert; es trat weder Fällung noch Dunkelfärbung ein. Weiter wurden 25 Gramm Essigsäure mit Wasser auf etwa das Vierfache verdünnt und in die Mischung reiner Schwefelwasserstoff eingeleitet; es ließ sich keine Färbung erkennen. (Würden — was häufiger bei Essigsäure infolge der Aufbewahrung in metallenen Gefäßen vorkommt — Spuren von Kupfer oder Blei vorhanden gewesen sein, dann würde eine Dunkelfärbung und eventuell eine Fällung eingetreten sein.)

Empyreumatische Stoffe: Etwa 3 Gramm Essigsäure wurden mit 15 Kubikzentimeter frisch destillierten, staubfreien Wassers verdünnt und 3 Kubikzentimeter $\frac{n}{100}$ (einer hundertstel Normallösung) von Kaliumpermanganat zugesetzt. Die Rotfärbung blieb mehrere Stunden bestehen. (Wenn von der Herstellung aus Holzeisig herrührende brenzliche Produkte, Teeröle usw., vorhanden gewesen wären, dann wäre die Rotfärbung verschwunden.)

Freie Mineralsäuren: Die Prüfung des auf 2 Prozent verdünnten Eisessigs mittelst Methylviolett (0,01 Prozent) ergab die Abwesenheit freier Mineralsäuren. Auf Chlor und Schwefelsäure wurde besonders in bekannter Weise (mittelst Silberlösung beziehungsweise Chlorbaryum) geprüft. Feste organische Säuren, wie Oxalsäure oder Weinsäure, konnten nicht vorhanden sein, da der Eisessig, wie anfangs erwähnt, keinen Rückstand hinterließ.

¹⁾ R. F. D'Arcy, Phil. Mag. V. 23, p. 221, 1889.

Die quantitativen Bestimmungen erfolgten durch Titrierung mit $\frac{n}{2}$ Normal-
 lauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Zum Abwägen der
 zur Analyse nötigen Mengen dienten kleine etwa 30 Kubikzentimeter fassende
 Erlenmeyersche Kölbchen, welche durch eine kleine kugelförmige Pipette ver-
 schlossen waren, deren oberes Ansatzrohr in eine Kapillare endigte, so daß
 ein Verdunsten der leicht flüchtigen hochprozentigen Essigsäure während des
 Wägens nach Möglichkeit vermieden wurde. Die benutzte Wage war eine
 schnell schwingende analytische Wage.

Die quantitativen Bestimmungen wurden ausgeführt durch Titrierung mit
 einer Genauigkeit der chemischen Analyse von etwa $\pm 0,1$ Prozent, die Dichte-
 bestimmungen mittels eines 50 Kubikzentimeter fassenden Reischauerschen
 Pyknometers mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,0002$.

Der Untersuchung unterworfen wurden nun folgende Paare korrespon-
 dierender Essigsäure-Wassermischungen, welche auf die angegebene Art herge-
 stellt und bezüglich ihrer Konzentration und Dichte vor und nach Ausführung
 der Messungen ihrer Oberflächenspannungen titriert und pyknometrisch bestimmt
 wurden:

99,7-prozentige Mischung mit der Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0557$	}
43,9 " " " " " " " = 1,0559	}
97,5 " " " " " " " = 1,0616	}
50,2 " " " " " " " = 1,0616	}
87,6 " " " " " " " = 1,0728	}
67,8 " " " " " " " = 1,0725	}

sowie die dem Kontraktionsmaximum entsprechende Mischung von 78,03 Prozent
 Essigsäure und der Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0748$.

Da jedoch, wenn die Untersuchung der Oberflächenspannung auf diese
 7 Konzentrationen beschränkt geblieben wäre, der Verlauf der Kurve, die
 die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Prozentgehalt der Mischung
 an reiner Essigsäure darstellt, in ihrem ersten von 0 bis 43,9 Prozent reichenden
 Teile nicht genügend sicher bestimmt wäre, so wurden später nach Abschluß
 der Versuche im Dezember 1907 und Januar 1908 zur Vervollständigung der
 Kurve noch Essigsäure - Wassermischungen von 10,6 und 20,3 Prozent unter-
 sucht, denen allerdings dann keine Mischungen höheren Prozentgehalts an
 reiner Essigsäure bei gleicher Dichte entsprechen.

Es mag an dieser Stelle besonders hervorgehoben werden, daß bei keiner
 der einzelnen Mischungen während der ganzen ziemlich langen Zeitdauer,
 welche die Kapillaritätsmessungen beanspruchten, merkliche Dichteänderungen
 infolge von Verdunstung der Essigsäure oder von Absorption des Wasser-
 dampfes aus der Luft wahrgenommen wurden. Für die Dichte der

97,5-prozentigen Mischung ergab sich z. B. nach beendigter Ausführung der Kapillaritätsmessungen, welche volle drei Wochen dauerten, der Wert 1,0615; der vorzüglich mit dem vor Beginn der Kapillaritätsmessungen bestimmten Werte (1,0616) übereinstimmte; ebenso blieben für die anderen Mischungen die Abweichungen der Dichtebestimmungen vor und nach Ausführung der Kapillaritätsmessungen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Dichtebestimmung selbst. Sogar beim Eisessig ergab sich nach Ausführung der Kapillaritätsmessungen, die volle 10 Tage dauerten, der Gehalt an $C_2H_4O_2$ durch Titrierung zu 99,6 Prozent und die Dichte $\sigma_{15,4} = 1,0561$, während sie vor Beginn der Messungen die Werte 99,7 Prozent und 1,0557 hatten. Eine solche Konstanz der Dichte während eines längeren Zeitintervalls bei wechselndem Feuchtigkeitsgehalte der Luft ist bei den Messungen anderer Lösungen von mir bisher nicht beobachtet worden. Allerdings wurde bei den Versuchen sorgfältig darauf geachtet, daß die Flüssigkeiten nur während der Dauer der Messungen mit der atmosphärischen Luft in Berührung waren, sonst aber von ihr abgeschlossen blieben.

Versuchsordnung und Meßmethode.

Die Versuchsordnung und Meßmethode waren dieselben wie bei den früheren vom Verfasser¹⁾ ausgeführten und in den „Wissenschaftlichen Abhandlungen III“ mitgeteilten Untersuchungen. Die ganze, in Fig. 1 dargestellte Anordnung befand sich auf einer großen und starken, durch eiserne Streben gehaltenen Wandkonsole im westlichen Eckzimmer des oberen Stockwerks des Dienstgebäudes der Normal-Eichungskommission. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden, nachdem sie in die Woolfsche Flasche F eingefüllt waren, aus dieser mittelst des Preßluftballs D durch das dreimal rechtwinklig gebogene Steigrohr S unter Vermittelung zweier federnder Glasspiralen in die innere trichterförmige Schale T_1 von unten hineingeleitet, während die über den oberen Rand von T_1 überfließende Flüssigkeit durch das Abflußrohr R , welches an das T_1 konzentrisch umschließende Trichtergefäß T_2 unten angeschmolzen ist, in die Flasche F_1 abfließt. Der Doppeltrichterapparat ruht auf einem starken Dreifuß D_1 , der mittelst seiner auf drei Gummiplatten stehenden Stellschrauben so eingestellt wird, daß der eben geschliffene Rand des inneren Trichtergefäßes T_1 genau horizontal steht. Mittelst der Hähne H_1 und H_2 (der letztere ist in Fig. 1 nicht sichtbar) wurde der Zufluß so reguliert, daß die Beobachtungen bei beständig sich erneuernder Flüssigkeitsoberfläche ausgeführt werden konnten.

Als erregende Stimmgabel diente für die bis zum März 1903 ausgeführten Messungen die kleinere mit P. T. R. II 38 bezeichnete Stimmgabel, deren Schwingungszahl durch die Gleichung gegeben ist

$$n_t = 253,13 - 0,0025 (t - 19,4),$$

¹⁾ L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. der Kais. Normal-Eichungskommission III, S. 152 ff. 1902. Ferner: L. Grunmach, Annal. d. Phys. 4, S. 1265 ff. 1902.

für die späteren Messungen die größere mit Platinspitzen versehene und mit P. T. R. 189 bezeichnete Stimmgabel, deren Gleichung lautet

$$n_t = 156,94 - 0,016 (t - 19),$$

für die nach Abschluß der ursprünglichen Versuche im Dezember 1907 und im Januar 1908 noch ausgeführten Messungen endlich wieder die kleinere Stimmgabel P. T. R. II. 38. Die Stimmgabeln sind in dem starken prismatischen Halter

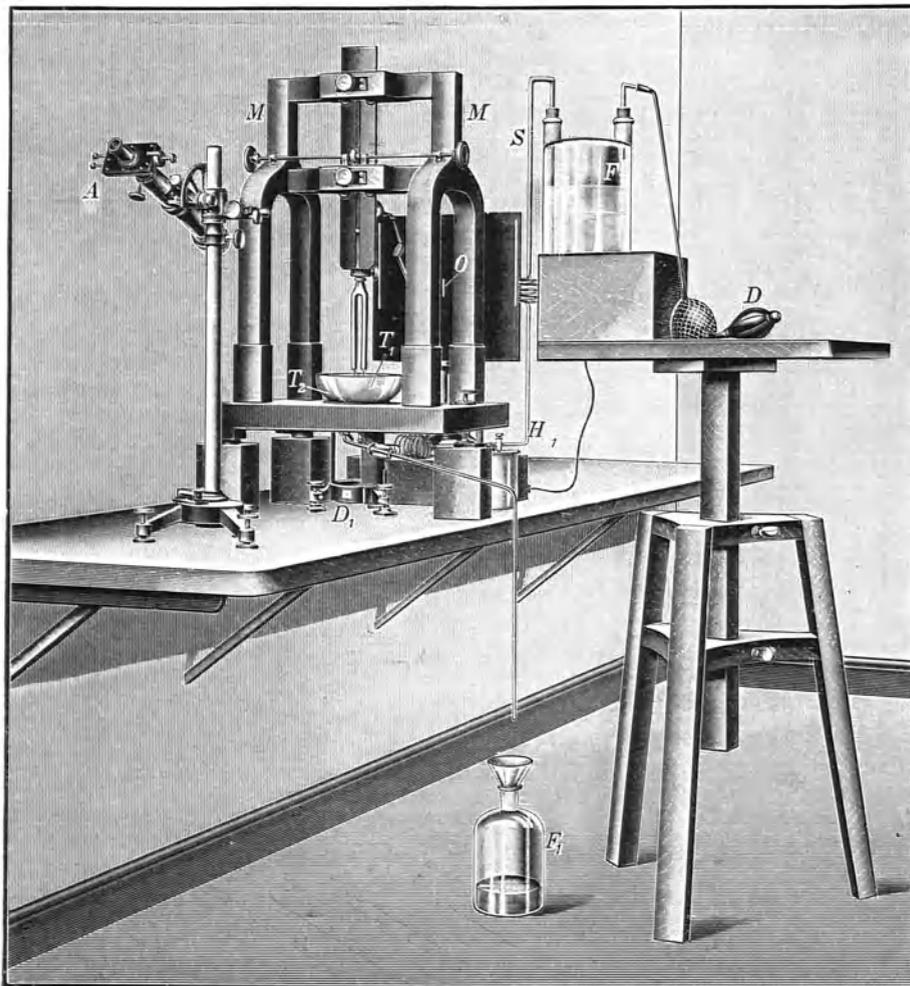


Fig. 1.

des großen soliden Stativs *M* sicher befestigt, in welchem sie durch Trieb und Zahnstange in vertikaler Richtung bewegt und durch zwei Druckschrauben festgeklemmt werden können. Zur Messung der Wellenlängen diente das neuere nach den Angaben des Verfassers von der Firma Schmidt und Haensch ausgeführte Mikromettermikroskop *A*, über dessen nähere Einrichtung auf die vorhin erwähnte Veröffentlichung hingewiesen sei, als Beleuchtungsquelle der durch eine Glühlampe beleuchtete regulierbare Spalt *O*. Spalt, Stimmgabelachse und Achse

des Mikrometernikroskops sind in einer und derselben Vertikalebene derart justiert, daß das von der Flüssigkeitsoberfläche reflektierte Spaltbild genau in der Mitte des Gesichtsfeldes des passend geneigten Mikrometernikroskops erscheint. Die Messungen der Längen der Kapillarwellen erfolgten, wie früher angegeben, stets in der Achse des Hyperbelsystems, symmetrisch zur Mittellinie, etwa in $\frac{1}{3}$ der Entfernung der Erregungszentren; die Anzahl der beobachteten Intervalle betrug bei den ersten 6 Messungsreihen 10, später weniger. Vor und nach den Messungen der Wellenlängen wurde stets die Entfernung der Stimmgabelspitzen bestimmt, die andererseits mit dem Horizontalkomparator genau gemessen war. Die Temperatur wurde während jeder Messungsreihe mittelst eines neben der Stimmgabel in der Höhe der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen feingeteilten Thermometers mehrfach bestimmt. Von jeder der 9 untersuchten Essigsäure-Wassermischungen wurden je 6 (von der dem Kontraktionsmaximum entsprechenden Mischung sogar 8) unabhängige Beobachtungsreihen ausgeführt, deren jede wieder aus mindestens 10 gut untereinander übereinstimmenden Einzelbeobachtungen bestand.

Im folgenden sind chronologisch geordnet die Originalbeobachtungen vollständig nebst ihren Ergebnissen mitgeteilt. Zur Erläuterung ist noch zu bemerken: Die am Anfange jeder Messungsreihe mitgeteilten Werte der Spitzenentfernung der Stimmgabel in Mikrometerpartes sind die Mittelwerte der Messungen, welche vor und nach den Messungen der Wellenlängen λ ausgeführt worden sind. Die mittlere Temperatur t ist der korrigierte Mittelwert aus mehreren während jeder Beobachtungsreihe an einem in $0,1^\circ \text{C}$. geteilten Quecksilberthermometer gemachten Ablesungen. n_t ist die für die Beobachtungstemperatur t nach den auf S. 51 und 52 angeführten Formeln berechnete Schwingungszahl der benutzten Stimmgabel. σ_t gibt die Dichte der untersuchten Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur t , bezogen auf die Dichte von Wasser bei $+4^\circ \text{C}$. als Einheit, unter Zugrundelegung ihrer aräometrischen Bestimmung bei 15°C . und unter Benutzung der von Oudemans¹⁾ gegebenen Tabellen für die Dichte und thermische Ausdehnung von Essigsäure-Wassermischungen.

$\frac{\lambda^2 \sigma}{4 \pi^2}$ ist das von der Schwere herrührende Korrektionsglied der zur Berechnung der Oberflächenspannung α in Gramm/Zentimeter dienenden allgemeinen Gleichung

$$\alpha = \frac{1}{2\pi g} n^2 \lambda^3 \sigma - \frac{\lambda^2 \sigma}{4 \pi^2},$$

in der für die Erdbeschleunigung g der Wert $981,28 \text{ cm/sec}^2$ angenommen ist, und n , λ , σ die vorhin angegebene Bedeutung haben.

Wir gehen nunmehr zur Mitteilung der Kapillaritätsmessungen selbst über:

¹⁾ A. C. Oudemans l. c. S. 39 ff.

Beobachtungen.**1. Essigsäure-Wassermischung von 97,5 Prozent.**Dichte $\sigma_{15,4} = 1,0616$.

28. 11. 1902. Spitzenentfernung = 1915,6 p (Mikrometerpartes) = 2,035 cm.

10 Intervalle = $10 \cdot \frac{\lambda}{2} = 638,0$ p	Bemerkung: Die Essigsäure-
	Wassermischungen waren aus chemisch
	reinsten Essigsäure (von C. A. F. Kahl-
	baum, Berlin) und reinem destilliertem
	Wasser von Herrn Dr. E. Fischer in
Mittlere Temper. $t = 19,23^\circ$ C.	großen Mengen hergestellt worden. Die
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0568$	am 27. 11. 1902 hergestellte Mischung
Schwingungszahl $n_t = 253,13$	ergab den Gehalt an Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$)
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00049$	chemisch bestimmt zu 97,5 Prozent auf
	0,1 Prozent genau. Der Doppeltrichter-
	apparat wurde, nachdem alle Teile des-
	selben vorher sorgfältigst gereinigt und
Mittel = 638,48 p;	mit der 97,5 prozentigen Essigsäure-
$\alpha = 0,0269_3$ g/cm.	mischung ausgespült worden waren,
	mit derselben gefüllt und die Mischung
	längere Zeit durch den ganzen Apparat
	hindurchgepreßt, bevor mit den Mes-
	sungen begonnen ward.
	Die Mischung lief beständig, auch
	während der Einstellungen, in schwachem
	Strome über.

2. 12. 1902. Spitzenentfernung = 1922,6 p.

10 Intervalle = $10 \cdot \frac{\lambda}{2} = 639,2$ p	Bemerkung: Die Mischung läuft
	beständig, auch während der Einstel-
	lungen, in schwachem Strome über.
Mittlere Temper. $t = 19,53^\circ$ C.	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0565$	
Schwingungszahl $n_t = 253,12$	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00049$	
Mittel = 640,51 p;	
$\alpha = 0,0268_1$ g/cm.	

5. 12. 1902.

Spitzenentfernung = 1922,7 p.

10 Intervalle = $10 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	637,3 p	Bemerkung: Wie vorher.
	638,7	
	638,1	
	641,0	
	639,7	
Mittlere Temper. $t = 20,60^\circ \text{ C.}$	641,5	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0553$	641,2	
Schwingungszahl $n_t = 253,09$	640,0	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^3 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00049$	637,9	
	<u>640,5</u>	

Mittel = 639,59 p;

 $\alpha = 0,0266_9 \text{ g/cm.}$

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	516,1 p	Bemerkung: Wegen der kleinen Anzahl der Einzelbeobachtungen erhält bei der Bildung des Hauptmittelwerts der aus der vorliegenden Beobachtungsreihe sich ergebende Wert von α nur das Gewicht $1/2$ gegenüber den aus den
	516,0	
	517,3	
	516,2	
	<u>515,3</u>	

Mittel = 516,18 p; andern Reihen erhaltenen Werten von α .

 $\alpha = 0,0274_4 \text{ g/cm.}$

12. 12. 1902.

Spitzenentfernung = 1920,5 p.

10 Intervalle = $10 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	639,0 p	Bemerkung: Die Flüssigkeit fließt beständig, auch während der Einstellungen, in schwachem Strome über.
	637,6	
	640,9	
	637,7	
	639,2	
Mittlere Temper. $t = 19,98^\circ \text{ C.}$	642,3	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0560$	639,6	
Schwingungszahl $n_t = 253,11$	641,1	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^3 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00049$	641,3	
	<u>642,7</u>	

Mittel = 640,14 p;

 $\alpha = 0,0269_1 \text{ g/cm.}$

16. 12. 1902.

Spitzenentfernung = 1923,7 p.

10 Intervalle = $10 \cdot \frac{\lambda}{2} = 640,8$ p	Bemerkung: Wie vorher.
	642,8
	641,1
	637,1
	640,9
	637,0
Mittlere Temperatur $t = 18,38^\circ$ C.	640,9
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0577$	640,4
Schwingungszahl $n_t = 253,15$	640,9
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00049$	640,4
	642,7
	<u>641,1</u>
Mittel = 640,51 p;	
$\alpha = 0,0268_7$ g/cm.	

Nach Abschluß der Versuche mit der Essigsäuremischung von 97,5 Prozent wurde die Dichte (Anfang Januar 1903) von neuem bestimmt und $\sigma_{15/4} = 1,0617$ gefunden; während der Versuchsdauer von 5 Wochen ergab sich also nur eine Dichteänderung von einer Einheit in der 4. Dezimale.

2. Essigsäure-Wassermischung von 50,22 Prozent.

Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0616$.

6. 1. 1903.

Spitzenentfernung = 1921,1 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 574,5$ p	Bemerkung: Der Prozentgehalt an reiner Essigsäure war von Herrn Dr. E. Fischer zu 50,22 bis auf 0,1 Prozent genautitriert worden. Der Doppeltrichterapparat war vor Beginn der Messungen auseinander genommen worden; alle Teile desselben wurden nach sorgfältigster Reinigung mit der neuen Mischung mehrfach ausgespült, dann wurde der Apparat wieder zusammengesetzt und nun die Mischung längere Zeit durch denselben hindurchgepreßt, bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen wurde. In derselben Weise wurde auch später stets verfahren bei den Messungen an anderen Konzentrationen.
	574,0
	571,3
	570,6
Mittlere Temper. $t = 19,73^\circ$ C.	572,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0579$	576,2
Schwingungszahl $n_t = 253,11$	574,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00062$	571,0
	570,6
	<u>572,9</u>
Mittel = 572,73 p;	
$\alpha = 0,0377_4$ g/cm.	

9. 1. 1903.

Spitzenentfernung = 1925,0 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 576,6$ p	Bei den folgenden Messungen läuft wieder die Flüssigkeit, auch während der Einstellungen, in schwachem Strome über, bisweilen wird sie auf ganz kurze Zeit abgeschlossen.
	579,9
	578,5
	577,9
Mittlere Temper. $t = 19,43^\circ$ C.	578,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0581$	578,2
Schwingungszahl $n_t = 253,12$	574,0
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00063$	575,0
	574,1
	<u>578,4</u>

Mittel = 577,06 p;

 $\alpha = 0,0383_8$ g/cm.

13. 1. 1903.

Spitzenentfernung = 1923,9 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 572,4$ p	
	576,1
	571,7
	568,5
Mittlere Temper. $t = 19,53^\circ$ C.	568,7
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0581$	569,3
Schwingungszahl $n_t = 253,12$	573,4
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00061$	571,8
	572,9
	<u>572,3</u>

Mittel = 571,71 p;

 $\alpha = 0,0373_9$ g/cm.

16. 1. 1903.

Spitzenentfernung = 1925,9 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 572,2$ p	
	570,2
	574,3
	576,7
Mittlere Temper. $t = 19,08^\circ$ C.	574,5
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0584$	574,6
Schwingungszahl $n_t = 253,13$	574,9
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00062$	577,2
	570,3
	<u>570,1</u>

Mittel = 573,50 p;

 $\alpha = 0,0376_3$ g/cm.

58 Bestimmung der Oberflächenspannung usw. von Essigsäure-Wassermischungen.

20. 1. 1903.

Spitzenentfernung = 1925,6 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 571,7$ p
	573,7
	574,2
	573,5
Mittlere Temper. $t = 19,38^\circ$ C.	570,1
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0582$	573,8
Schwingungszahl $n_t = 253,12$	571,0
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00062$	570,3
	573,7
	<u>575,4</u>

Mittel = 572,74 p;

$\alpha = 0,0374_8$ g/cm.

30. 1. 1903.

Spitzenentfernung = 1927,6 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 572,3$ p
	575,1
	575,0
	578,4
Mittlere Temper. $t = 19,08^\circ$ C.	577,2
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0584$	577,0
Schwingungszahl $n_t = 253,13$	572,1
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00062$	572,4
	575,7
	<u>575,6</u>

Mittel = 575,08 p;

$\alpha = 0,0378_4$ g/cm.

Am Schlusse der Messungen wurde die Dichte von neuem bestimmt und $\sigma_{19,4}$ zu 1,0615 gefunden, also übereinstimmend mit der etwa 3 Wochen zuvor ausgeführten Dichtebestimmung, die den Wert 1,0616 ergeben hatte.

3. Essigsäure-Wassermischung von 67,8 Prozent.Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0725$.

3. 2. 1903.

Spitzenentfernung = 1925,1 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 551,5$ p Bemerkung: Vergleiche die Be-

552,4 merkung bei Beginn der Beobachtungs-

555,7 reihen der vorigen Konzentration.

551,3

555,4

Mittlere Temperatur $t = 18,68^\circ \text{C}$.

553,8

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0690$

556,0

Schwingungszahl $n_t = 253,14$

558,3

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00058$

554,1

558,7

Mittel = 554,72 p;

 $\alpha = 0,0344_2 \text{ g/cm.}$

6. 2. 1903.

Spitzenentfernung = 1927,0 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 559,7$ p

557,2

554,9

555,8

559,0

Mittlere Temperatur $t = 18,83^\circ \text{C}$.

554,9

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0689$

556,6

Schwingungszahl $n_t = 253,14$

560,4

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00059$

557,9

557,8

Mittel = 557,42 p;

 $\alpha = 0,0348_2 \text{ g/cm.}$

10. 2. 1903.

Spitzenentfernung = 1927,95 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 555,4$ p

558,2

558,3

555,5

556,5

Mittlere Temperatur $t = 18,58^\circ \text{C}$.

554,0

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0691$

556,8

Schwingungszahl $n_t = 253,14$

559,7

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00059$

556,7

559,9

Mittel = 557,10 p;

 $\alpha = 0,0347_1 \text{ g/cm.}$

60 Bestimmung der Oberflächenspannung usw. von Essigsäure-Wassermischungen.

10. 2. 1903. Spitzenentfernung = 1926,9 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	553,0 p
	557,6
	556,8
	552,7
Mittlere Temperatur $t = 19,43^\circ \text{ C.}$	552,5
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0683$	553,6
Schwingungszahl $n_t = 253,12$	557,0
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00058$	557,0
	<u>553,9</u>
	<u>552,7</u>

Mittel = 554,68 p;

$\alpha = 0,0342_9 \text{ g/cm.}$

13. 2. 1903. Spitzenentfernung = 1927,6 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	552,1 p
	552,8
	555,7
	553,8
Mittlere Temper. $t = 17,23^\circ \text{ C.}$	553,1
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0704$	552,7
Schwingungszahl $n_t = 253,18$	552,7
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00058$	552,8
	554,5
	<u>551,9</u>

Mittel = 553,21 p;

$\alpha = 0,0340_6 \text{ g/cm.}$

Spitzenentfernung = 1929,2 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$		Bemerkung: Diese Messungsreihe
	554,7 p	wurde etwa 1 Stunde später als die
	554,4	vorige angestellt; während der Zwischen-
	553,3	zeit floß beständig die Flüssigkeit in
	555,3	schwachem Strome über.
	551,4	
Mittlere Temper. $t = 18,48^\circ \text{ C.}$	552,5	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0692$	552,8	
Schwingungszahl $n_t = 253,14$	554,8	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00058$	550,5	
	<u>552,6</u>	

Mittel = 553,23 p;

$\alpha = 0,0339_3 \text{ g/cm.}$

Die am Schlusse dieser Messungsreihen von neuem ausgeführte Dichtebestimmung ergab für $\sigma_{15/4}$ den Wert 1,0726, also wieder übereinstimmend mit dem vor Beginn der Messungsreihen gefundenen Werte (1,0725).

4. Essigsäure-Wassermischung von 87,6 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0728.$$

3. 3. 1903.

Spitzenentfernung = 1934,4 p.

$$8 \text{ Intervalle} = 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 528,5 \text{ p} \quad \text{Bemerkung: Vergleiche die vor-}$$

529,6 angehenden Bemerkungen.

528,8

529,8

531,6

Mittlere Temper. $t = 20,03^\circ \text{ C.}$

530,0

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0676$ Schwingungszahl $n_t = 253,11$

528,1

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00053$

528,9

530,3

531,0

Mittel = 529,66 p;

$$\alpha = 0,0294_7 \text{ g/cm.}$$

3. 3. 1903.

Spitzenentfernung = 1928,7 p.

$$8 \text{ Intervalle} = 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 525,2 \text{ p} \quad \text{Bemerkung: Etwa 1 Stunde später;}$$

525,0 inzwischen findet beständiges schwaches525,7 Überströmen der Flüssigkeit statt.

528,9

527,6

Mittlere Temper. $t = 20,13^\circ \text{ C.}$

528,6

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0675$ Schwingungszahl $n_t = 253,11$

527,3

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00053$

525,9

528,2

528,4

Mittel = 527,08 p;

$$\alpha = 0,0292_8 \text{ g/cm.}$$

6. 3. 1903.

Spitzenentfernung = 1926,5 p.

$$8 \text{ Intervalle} = 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 526,0 \text{ p}$$

525,7

530,7

525,4

530,5

Mittlere Temper. $t = 18,48^\circ \text{ C.}$

528,3

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0692$ Schwingungszahl $n_t = 253,14$

525,0

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00053$

527,1

528,3

530,3

Mittel = 527,73 p;

$$\alpha = 0,0295_5 \text{ g/cm.}$$

62 Bestimmung der Oberflächenspannung usw. von Essigsäure-Wassermischungen.

6. 3. 1903. Spitzenentfernung = 1926,4 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	527,2 p
	525,4
	526,9
	526,9
Mittlere Temper. $t = 19,03^\circ \text{ C.}$	525,2
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0686$	530,0
Schwingungszahl $n_t = 253,13$	530,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00053$	526,7
	525,3
	<u>528,1</u>

Mittel = 527,19 p;

$\alpha = 0,0294_1 \text{ g/cm.}$

10. 3. 1903. Spitzenentfernung = 1927,8 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	528,3 p
	525,0
	528,6
	525,8
Mittlere Temper. $t = 17,98^\circ \text{ C.}$	526,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0697$	525,3
Schwingungszahl $n_t = 253,16$	526,3
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00053$	527,9
	527,1
	<u>527,7</u>

Mittel = 526,80 p;

$\alpha = 0,0293_6 \text{ g/cm.}$

10. 3. 1903. Spitzenentfernung = 1927,2 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	529,7 p
	526,7
	527,6
	527,1
Mittlere Temper. $t = 18,53^\circ \text{ C.}$	527,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0691$	526,9
Schwingungszahl $n_t = 253,14$	526,8
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00053$	527,9
	528,4
	<u>528,8</u>

Mittel = 527,69 p;

$\alpha = 0,0295_1 \text{ g/cm.}$

5. Eisessig von 99,7 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0557.$$

2. 6. 1903. Spitzenentfernung = 1684,25 p (Mikrometerpartes) = 1,7895 cm.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	690,8 p	Bemerkung: Der Eisessig war als chemisch rein von C. A. F. Kahlbaum bezogen worden. Der Gehalt an $C_2H_4O_2$ wurde von Herrn Dr. E. Fischer durch Titrierung zu 99,7 Prozent, die Dichte $\sigma_{15/4}$ zu 1,0557 bestimmt. Bei den folgenden Versuchen kommt die große mit Platinspitzen versehene Stimmgabel zur Verwendung, deren Schwingungszahl durch die Gleichung $n_t = 156,94 - 0,016(t - 19)$ gegeben ist.
	694,1	
Mittlere Temper. $t = 23,77^\circ C.$	692,7	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0459$	694,1	
Schwingungszahl $n_t = 156,86$	692,7	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00090$	692,3	
	693,5	
	<u>691,4</u>	
Mittel = 692,70 p;		
$\alpha = 0,0251_0 \text{ g/cm.}$		

5. 6. 1903. Spitzenentfernung = 1698,2 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	694,7 p	Bemerkung: Während der Messungen finden durch starkes Klopfen in der Werkstatt Erschütterungen der Flüssigkeitsoberfläche statt.
	693,9	
	689,1	
	690,2	
Mittlere Temper. $t = 21,17^\circ C.$	689,8	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0489$	688,9	
Schwingungszahl $n_t = 156,91$	691,5	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00089$	689,6	
	692,6	
	<u>690,5</u>	
Mittel = 691,08 p;		
$\alpha = 0,0243_9 \text{ g/cm.}$		

64 Bestimmung der Oberflächenspannung usw. von Essigsäure-Wassermischungen.

9. 6. 1903.

Spitzenentfernung = 1699,8 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	693,5 p
	697,1
	697,2
	692,8
Mittlere Temper. $t = 19,18^\circ \text{C}.$	694,3
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0511$	695,1
Schwingungszahl $n_t = 156,94$	696,3
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00089$	695,6
	694,2
	<u>690,0</u>

Mittel = 694,61 p;

$\alpha = 0,0247_7 \text{ g/cm.}$

12. 6. 1903.

Spitzenentfernung = 1698,7 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	690,3 p	Bemerkung: Durch starkes Klopfen
	691,7	und Hämmern in der Werkstatt wird die
	691,4	Flüssigkeitsoberfläche erschüttert, so daß
	691,0	die Einstellungen nicht sehr sicher sind.
	690,0	
Mittlere Temper. $t = 20,12^\circ \text{C}.$	688,9	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0501$	690,2	
Schwingungszahl $n_t = 156,92$	690,8	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00088$	687,3	
	<u>691,4</u>	

Mittel = 690,3 p;

$\alpha = 0,0243_2 \text{ g/cm.}$

16. 6. 1903.

Spitzenentfernung = 1700,9 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	699,8 p	Bemerkung: Wie vorher. Trotz
	696,0	der Erschütterungen der Flüssigkeits-
	659,3	oberfläche zeigen die Einzelbeobachtungen
	695,8	eine gute innere Übereinstimmung.
	696,0	
Mittlere Temper. $t = 18,93^\circ \text{C}.$	696,5	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0513$	697,2	
Schwingungszahl $n_t = 156,94$	698,7	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00090$	693,3	
	<u>694,3</u>	

Mittel = 696,69 p;

$\alpha = 0,0249_5 \text{ g/cm.}$

19. 6. 1903.

Spitzenentfernung = 1699,4 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 694,6$ p	693,4
	692,6
	692,7
	691,9
	692,3
	692,9
	691,5
Mittlere Temper. $t = 20,06^\circ$ C.	691,2
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0502$	693,1
Schwingungszahl $n_t = 156,92$	693,4
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00089$	694,9
	693,2
	<u>695,1</u>

Mittel = 693,06 p;

 $\alpha = 0,0245_9$ g/cm.

Nach Schluß dieser Beobachtungsreihen ergab die Titrierung einen Gehalt von 99,6 Prozent an $C_2H_4O_2$ und die Dichtebestimmung den Wert $\sigma_{15,4} = 1,0561$.

6. Essigsäure-Wassermischung von 78,03 Prozent, dem Konzentrationsmaximum entsprechend.

 $\sigma_{15,4} = 1,0748$.

10. 7. 1903.

Spitzenentfernung = 1701,3 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 741,2$ p	742,0
	741,7
	744,6
	743,7
Mittlere Temper. $t = 20,02^\circ$ C.	744,9
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0700$	742,5
Schwingungszahl $n_t = 156,92$	743,8
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00104$	743,0
	<u>744,5</u>

Mittel = 743,19 p;

 $\alpha = 0,0308_6$ g/cm.

24. 7. 1903. Spitzenentfernung = 1712,3 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	746,9 p
	746,0
	752,8
	748,6
Mittlere Temper. $t = 22,32^\circ \text{ C.}$	745,6
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0677$	748,7
Schwingungszahl $n_t = 156,89$	747,4
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00104$	745,4
	745,7
	<u>745,8</u>

Mittel = 747,29 p;

$\alpha = 0,0307_0 \text{ g/cm.}$

28. 7. 03. Spitzenentfernung = 1703,1 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	742,4 p
	742,3
	744,3
	744,4
	742,2
Mittlere Temper. $t = 22,64^\circ \text{ C.}$	744,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0674$	742,0
Schwingungszahl $n_t = 156,85$	745,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00104$	745,8
	<u>744,2</u>

Mittel = 743,68 p;

$\alpha = 0,0307_2 \text{ g/cm.}$

31. 7. 03. Spitzenentfernung = 1707,4 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	743,5 p
	742,0
	745,2
	743,0
	746,1
Mittlere Temper. $t = 21,42^\circ \text{ C.}$	746,9
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0686$	747,4
Schwingungszahl $n_t = 156,90$	746,7
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00103$	747,0
	<u>745,7</u>

Mittel = 745,35 p;

$\alpha = 0,0307_6 \text{ g/cm.}$

4. 8. 03. Spitzentfernung = 1705,2 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	743,7 p
	745,6
	746,0
	745,3
Mittlere Temper. $t = 19,95^\circ \text{ C.}$	743,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0700_5$	746,1
Schwingungszahl $n_t = 156,92_4$	743,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00104$	740,9
	741,7
	<u>744,5</u>

Mittel = 744,00 p;

$\alpha = 0,0307_5 \text{ g/cm.}$

7. 8. 03. Spitzentfernung = 1708,3 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	747,9 p
	744,9
	745,0
	744,8
Mittlere Temper. $t = 18,73^\circ \text{ C.}$	746,5
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0712$	747,6
Schwingungszahl $n_t = 156,94_4$	745,6
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00104$	747,5
	747,0
	<u>747,4</u>

Mittel = 746,42 p;

$\alpha = 0,0309_3 \text{ g/cm.}$

18. 9. 1903.

Spitzenentfernung = 1711,6 p.

4 Intervalle = $4 \cdot \frac{\lambda}{2} = 372,3$ p	Bemerkung: Neuaufstellung der
	Versuchsordnung, nachdem während des
	Monats August und der ersten Hälfte des
	Monats September die vorige Mischung
	im Doppeltrichterapparat, natürlich vor
	Staub geschützt, geblieben war. Der
	Prozentgehalt der Mischung wurde wieder
	zu 78,03 und die Dichte $\sigma_{15/4}$ zu 1,0748
	gefunden. Vor Beginn der Messungen
	floß wieder die Mischung lange Zeit
	durch den ganzen Apparat. Die Be-
	leuchtung war bei den folgenden Reihen
	nicht sehr günstig, sodaß die äußersten
	Kurven nicht ganz scharf erschienen;
	deshalb wurden nicht 8, sondern nur
	4 Intervalle beobachtet und dafür die
	Zahl der Einzeleinstellungen der ganzen
	Beobachtungsreihe auf 26 vermehrt.
Mittlere Temper. $t = 16,98^\circ \text{C}$.	375,7
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0728$	373,6
Schwingungszahl $n_t = 156,97$	376,7
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00103$	371,6
	374,0
	375,6
	373,9
	376,5
	374,0
	373,1
	374,1
	374,1
	373,1
	371,2
	372,9
	372,0
	375,9
	372,5
	375,9
	372,5
	372,2
	372,2
	375,7
	373,0
	<u>373,0</u>

Mittel = 373,72 p;

 $\alpha = 0,0309_4 \text{ g/cm}$.

29. 9. 1903.

Spitzenentfernung = 1709,3 p.

4 Intervalle = $4 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	371,7 p
	373,7
	374,5
	374,5
	373,7
	375,3
	373,7
Mittlere Temper. $t = 17,68^\circ \text{ C.}$	375,3
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0722$	371,2
Schwingungszahl $n_t = 156,96$	371,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00104$	372,0
	374,8
	372,1
	372,5
	375,6
	372,1
	373,2
	372,9
	371,2
	373,0
	373,2
	371,9
	370,8
	<u>373,2</u>

Mittel = 373,05 p;

 $\alpha = 0,0308_6 \text{ g/cm.}$

7. Essigsäure-Wassermischung von 43,9 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0559.$$

2. 10. 1903.

Spitzenentfernung = 1714,1 p.

$$8 \text{ Intervalle} = 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 802,6 \text{ p}$$

805,7

806,8

804,8

805,9

Mittlere Temper. $t = 17,18^\circ \text{ C}$.

806,4

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0545$

805,0

Schwingungsanzahl $n_t = 156,97$

806,0

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00118$

804,6

806,2

Mittel = 805,40 p;

$$\alpha = 0,0379_6 \text{ g/cm.}$$

6. 10. 1903.

Spitzenentfernung = 1710,2 p.

$$8 \text{ Intervalle} = 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 805,1 \text{ p}$$

802,5

803,0

807,8

801,8

802,9

805,9

Mittlere Temper. $t = 18,03^\circ \text{ C}$.

804,4

Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0539$

804,0

Schwingungsanzahl $n_t = 156,95$

804,2

Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00118$

805,9

805,8

Mittel = 804,44 p;

$$\alpha = 0,0379_9 \text{ g/cm.}$$

9. 10. 1903.

Spitzenentfernung = 1712,4 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	807,4 p	Bemerkung: Da die Luft im Beobachtungszimmer sehr schlecht ist, wird bei geöffnetem Fenster beobachtet; die Flüssigkeit fließt wie früher während der Messungen beständig über, nur bei der Einstellung wird der Strom auf kurze Zeit unterbrochen.
	804,6	
	804,6	
	806,7	
Mittlere Temper. $t = 17,53^\circ \text{C}$.	808,6	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0542$	808,0	
Schwingungszahl $n_t = 156,96$	803,0	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00118$	802,3	
	804,1	
	<u>802,9</u>	

Mittel = 805,22 p;

$\alpha = 0,0380_4 \text{ g/cm.}$

13. 10. 1903.

Spitzenentfernung = 1713,1 p.

6 Intervalle = $6 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	603,6 p
	602,0
	602,5
	604,4
	604,4
	604,3
Mittlere Temper. $t = 18,48^\circ \text{C}$.	603,9
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0535$	605,9
Schwingungszahl $n_t = 156,95$	602,7
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00118$	604,2
	602,7
	<u>603,1</u>

Mittel = 603,64 p;

$\alpha = 0,0379_1 \text{ g/cm.}$

16. 10. 1903.

Spitzenentfernung = 1711,3 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} =$	803,0 p
	802,4
	807,4
	804,6
Mittlere Temper. $t = 17,58^\circ \text{C}$.	806,7
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0542$	805,6
Schwingungszahl $n_t = 156,96$	805,5
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00118$	805,9
	806,0
	<u>803,0</u>

Mittel = 805,01 p;

$\alpha = 0,0380_8 \text{ g/cm.}$

20. 10. 1903. Spitzenentfernung = 1712,4 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2}$	= 804,6 p
	806,0
	805,8
	805,4
Mittlere Temper. $t = 18,13^\circ \text{C}$.	804,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0538$	804,1
Schwingungszahl $n_t = 156,95$	805,8
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00118$	807,0
	805,0
	<u>806,2</u>

Mittel = 805,39 p;

$$\alpha = 0,0380_4 \text{ g/cm.}$$

8. Essigsäure-Wassermischung von 10,6 Prozent.

$$\sigma_{15,4} = 1,0151.$$

10. 12. 1907. Spitzenentfernung = 1997,2 p = 2,0655 cm.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2}$	= 685,9 p
	687,9
	683,6
	688,4
Mittlere Temper. $t = 18,15^\circ \text{C}$.	688,1
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0141$	686,1
Schwingungszahl $n_t = 253,03$	688,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00081$	688,7
	688,9
	<u>688,3</u>

Mittel = 687,41 p;

Bemerkung: Nach sorgfältigster Reinigung des ganzen Doppeltrichterapparats wurde eine Neuaufstellung der Apparate auf der eisernen Grundplatte vorgenommen. Als Lichtquelle diente eine Einfadenglühlampe. Die Mischungen waren in großen Mengen aus chemisch reinem Eisessig und destilliertem Wasser von Herrn Dr. E. Fischer hergestellt worden.

Die Flüssigkeit fließt während der Versuche beständig über, so daß also die Flüssigkeitsoberfläche stetig erneuert wird; nur während der sehr kurzen Dauer der Einstellung der Parallelfäden auf die Knotenlinien wird der Zufuß der Flüssigkeit abgesperrt.

$$\alpha = 0,0582_8 \text{ g/cm.}$$

13. 12. 1907. Spitzentfernung = 1998,0 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 689,1$ p
	689,8
	690,9
	690,0
Mittlere Temper. $t = 18,85^\circ$ C.	689,3
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0138$	685,8
Schwingungszahl $n_t = 253,02$	688,4
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00081$	687,7
	690,0
	<u>690,0</u>
	Mittel = 689,10 p;
	$\alpha = 0,0586_9$ g/cm.

17. 12. 1907. Spitzentfernung = 1998,5 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 687,9$ p
	689,0
	688,7
	688,2
Mittlere Temper. $t = 18,95^\circ$ C.	688,3
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0138$	687,8
Schwingungszahl $n_t = 253,01$	687,8
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00081$	688,6
	687,8
	<u>689,6</u>
	Mittel = 688,37 p;
	$\alpha = 0,0585_0$ g/cm.

23. 12. 1907. Spitzentfernung 1998,5 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 687,7$ p
	688,7
	688,4
	687,9
Mittlere Temper. $t = 18,85^\circ$ C.	689,3
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0138$	689,7
Schwingungszahl $n_t = 253,02$	689,1
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00081$	687,8
	688,6
	<u>687,0</u>
	Mittel = 688,42 p;
	$\alpha = 0,0585_1$ g/cm.

24. 12. 1907. Spitzenentfernung = 1999,0 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 636,4$ p
	688,1
	687,3
	886,7
	686,4
	690,4
Mittlere Temper. $t = 18,85^\circ$ C.	687,7
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0138$	687,9
Schwingungszahl $n_t = 253,02$	686,0
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00081$	688,3
	685,0
	<u>690,6</u>

Mittel = 687,57 p;

$\alpha = 0,0583_0$ g/cm.

27. 12. 1907. Spitzenentfernung = 1997,9 p.

	8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 693,0$ p	
	690,8	Bemerkung: Stimmgabelspitzen et-
	692,4	was weniger tief eingetaucht.
	690,7	
	690,0	
Mittlere Temper. $t = 17,01^\circ$ C.	689,4	
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0145$	690,0	
Schwingungszahl $n_t = 253,06$	690,3	
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00082$	690,4	
	<u>688,9</u>	

Mittel = 690,59 p;

$\alpha = 0,0591_2$ g/cm.

9. Essigsäure-Wassermischung von 20,3 Prozent.

$$\sigma_{15,4} = 1,0288.$$

31. 12. 1907.

Spitzenentfernung 1998,5 p = 2,0655 cm.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 653,8$ p	Bemerkung: Es wird während der ganzen Messungsreihe in der Werkstatt stark gehämmert, so daß die Flüssigkeitsoberfläche erschüttert und die Einstellung auf die Knotenlinien etwas erschwert wird.
	651,2
	655,1
	654,8
	655,0
Mittlere Temper. $t = 18,95^\circ$ C.	654,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0270$	653,8
Schwingungszahl $n_t = 253,01$	653,3
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00074$	653,8
	<u>654,3</u>
	Mittel = 653,91 p;
	$\alpha = 0,0507_6$ g/cm.

10. 1. 1908.

Spitzenentfernung = 1997,7 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 654,4$ p	Bemerkung: Wie vorher.
	653,3
	650,6
	651,6
	656,9
Mittlere Temper. $t = 19,15^\circ$ C.	655,0
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0269$	652,7
Schwingungszahl $n_t = 253,01$	654,1
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00074$	654,5
	<u>654,8</u>
	Mittel = 653,79 p;
	$\alpha = 0,0507_3$ g/cm.

14. 1. 1908.

Spitzenentfernung = 1998,1 p.

8 Intervalle = $8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 653,7$ p	
	652,7
	656,1
	653,5
	650,7
Mittlere Temper. $t = 19,00^\circ$ C.	653,6
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0270$	655,3
Schwingungszahl $n_t = 253,01$	655,4
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00074$	654,9
	<u>650,0</u>
	Mittel = 653,59 p;
	$\alpha = 0,0506_9$ g/cm.

17. 1. 1908. Spitzenentfernung = 1996,3 p.

8 Intervalle	$= 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 655,2$ p
	652,2
	654,1
	650,8
Mittlere Temper. $t = 20,05^\circ$ C.	649,5
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0264$	652,9
Schwingungszahl $n_t = 252,99$	650,8
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00074$	651,4
	653,1
	<u>652,0</u>
Mittel	= 652,20 p
	$\alpha = 0,0503_3$ g/cm.

20. 1. 1908. Spitzenentfernung = 1996,0 p.

8 Intervalle	$= 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 652,7$ p
	654,3
	653,0
	651,3
Mittlere Temper. $t = 19,90^\circ$ C.	655,3
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0265$	649,1
Schwingungszahl $n_t = 252,99$	655,3
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00074$	649,8
	651,3
	<u>653,1</u>
Mittel	= 652,52 p;
	$\alpha = 0,0505_9$ g/cm.

20. 1. 1908. Spitzenentfernung = 1996,5 p.

8 Intervalle	$= 8 \cdot \frac{\lambda}{2} = 653,4$ p
	651,7
	649,5
	651,5
Mittlere Temper. $t = 20,25^\circ$ C.	650,8
Dichte d. Essigs.-Wassermisch. $\sigma_t = 1,0263$	655,3
Schwingungszahl $n_t = 252,98$	647,2
Schwere-Korrektion $\frac{\lambda^2 \sigma_t}{4 \pi^2} = 0,00074$	651,3
	651,6
	<u>652,4</u>
Mittel	= 651,47 p;
	$\alpha = 0,0502_0$ g/cm.

Zusammenstellung der Messungsergebnisse an Essigsäure-Wassermischungen.

Datum der Beobachtung	Beobachtungstemperatur t in °C.	Zugehörige Dichte σ_t	Zugehörige Oberflächenspannung α_t in g/cm
-----------------------	--------------------------------------	------------------------------	--

1. Essigsäure-Wassermischung von 97,5 Prozent.

Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0616$.

28. XI. 1902	19,23	1,0568	0,0269 ₃	*) Gewicht $1/2$
2. XII. 1902	19,53	1,0565	0,0268 ₁	
5. XII. 1902	20,60	1,0553	0,0266 ₉	
5. XII. 1902	20,60	1,0553	0,0274 ₄ *)	
12. XII. 1902	19,98	1,0560	0,0269 ₁	
16. XII. 1902	18,38	1,0577	0,0268 ₇	
Mittel:	19,54		0,0269₁	

2. Essigsäure-Wassermischung von 50,22 Prozent.

Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0616$.

6. I. 1903	19,73	1,0579	0,0377 ₄
9. I. 1903	19,43	1,0581	0,0383 ₈
13. I. 1903	19,53	1,0581	0,0373 ₉
16. I. 1903	19,08	1,0584	0,0376 ₃
20. I. 1903	19,38	1,0582	0,0374 ₈
30. I. 1903	19,08	1,0584	0,0378 ₄
Mittel:	19,37		0,0377₄

3. Essigsäure-Wassermischung von 67,80 Prozent.

Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0725$.

3. II. 1903	18,68	1,0690	0,0344 ₂
6. II. 1903	18,83	1,0689	0,0348 ₂
10. II. 1903	18,58	1,0691	0,0347 ₁
10. II. 1903	19,43	1,0683	0,0342 ₉
13. II. 1903	17,23	1,0704	0,0340 ₆
13. II. 1903	18,48	1,0692	0,0339 ₃
Mittel:	18,54		0,0343₅

4. Essigsäure-Wassermischung von 87,6 Prozent.

Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0728$.

3. III. 1903	20,03	1,0676	0,0294 ₇
3. III. 1903	20,13	1,0675	0,0292 ₈
6. III. 1903	18,48	1,0692	0,0295 ₅
6. III. 1903	19,03	1,0686	0,0294 ₄
10. III. 1903	17,98	1,0697	0,0293 ₆
10. III. 1903	18,53	1,0691	0,0295 ₁
Mittel:	19,03		0,0294₃

Datum der Beobachtung	Beobachtungstemperatur t in °C.	Zugehörige Dichte σ_t	Zugehörige Oberflächenspannung α_t in g/cm
-----------------------	-----------------------------------	------------------------------	---

5. Eisessig von 99,7 Prozent.Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0557$.

2. VI. 1903	23,77	1,0459	0,0251 ₀
5. VI. 1903	21,17	1,0489	0,0243 ₉
9. VI. 1903	19,18	1,0511	0,0247 ₇
12. VI. 1903	20,12	1,0501	0,0243 ₂
16. VI. 1903	18,93	1,0513	0,0249 ₅
19. VI. 1903	20,06	1,0502	0,0245 ₉
Mittel:	20,51		0,0246₉

6. Essigsäure-Wassermischung von 78,03 Prozent.Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0748$.

10. VII. 1903	20,02	1,0700	0,0308 ₆
24. VII. 1903	22,32	1,0677	0,0307 ₀
28. VII. 1903	22,64	1,0674	0,0307 ₂
31. VII. 1903	21,42	1,0686	0,0307 ₆
4. VIII. 1903	19,95	1,0700 ₅	0,0307 ₅
7. VIII. 1903	18,73	1,0712	0,0309 ₃
18. IX. 1903	16,98	1,0728	0,0309 ₄
29. IX. 1903	17,68	1,0722	0,0308 ₆
Mittel:	19,97		0,0308₂

7. Essigsäure-Wassermischung von 43,9 Prozent.Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0559$.

2. X. 1903	17,18	1,0545	0,0379 ₆
6. X. 1903	18,03	1,0539	0,0379 ₉
9. X. 1903	17,53	1,0542	0,0380 ₄
13. X. 1903	18,48	1,0535	0,0379 ₁
16. X. 1903	17,58	1,0542	0,0380 ₈
20. X. 1903	18,13	1,0538	0,0380 ₄
Mittel:	17,82		0,0380₀

8. Essigsäure-Wassermischung von 10,6 Prozent.Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0151$.

10. XII. 1907	18,15	1,0141	0,0582 ₈
13. XII. 1907	18,85	1,0138	0,0586 ₉
17. XII. 1907	18,95	1,0138	0,0585 ₀
23. XII. 1907	18,85	1,0138	0,0585 ₁
24. XII. 1907	18,85	1,0138	0,0583 ₀
27. XII. 1907	17,01	1,0145	0,0591 ₂
Mittel:	18,44		0,0585₇

Datum der Beobachtung	Beobachtungstemperatur t in °C	Zugehörige Dichte σ_t	Zugehörige Oberflächenspannung α_t in g/cm
-----------------------	----------------------------------	------------------------------	---

9. Essigsäure-Wassermischung von 20,3 Prozent.

Dichte $\sigma_{15/4} = 1,0288$.

31. XII. 1907	18,95	1,0270	0,0507 ₆
10. I. 1908	19,15	1,0269	0,0507 ₃
14. I. 1908	19,00	1,0270	0,0506 ₉
17. I. 1908	20,05	1,0264	0,0503 ₃
20. I. 1908	19,90	1,0265	0,0505 ₉
20. I. 1908	20,25	1,0263	0,0502 ₀
Mittel:	19,55		0,0505 ₅

Reduziert man die in der vorstehenden Zusammenstellung mitgeteilten, bei den Beobachtungstemperaturen t gefundenen Mittelwerte der Oberflächenspannungen unter Anwendung der Werte — 0,00015 beziehungsweise — 0,00008 für die Temperaturkoeffizienten ¹⁾ der spezifischen Kohäsion beziehungsweise der Oberflächenspannung der Essigsäure auf die einheitliche Temperatur von 20° C., so erhält man, wenn man noch für destilliertes Wasser den bei meinen früheren Untersuchungen ²⁾ für die Temperatur von 19,1° C. gefundenen Wert der Oberflächenspannung 0,0767 g/cm hinzufügt, folgende tabellarische Zusammenstellung der spezifischen Kohäsionen und Oberflächenspannungen für die nach wachsendem Prozentgehalt an Essigsäure geordneten Essigsäure-Wassermischungen:

Prozentgehalt an Essigsäure (C ₂ H ₄ O ₂)	Dichte $\sigma_{20/4}$	Halbe spezifische Kohäsion $\frac{\alpha}{\sigma}$ in cm ²	Oberflächenspannung α in g/cm
0	0,9982	0,0766 ₆	0,0765 ₆
10,6	1,0134	0,0576 ₈	0,0584 ₅
20,3	1,0265	0,0492 ₂	0,0505 ₁
43,9	1,0522	0,0359 ₄	0,0378 ₂
50,22	1,0576	0,0356 ₄	0,0376 ₉
67,80	1,0679	0,0320 ₅	0,0342 ₃
78,03	1,0700	0,0288 ₀	0,0308 ₂
87,6	1,0676	0,0274 ₉	0,0293 ₅
97,5	1,0561	0,0254 ₄	0,0268 ₇
99,7	1,0503	0,0235 ₄	0,0247 ₃

¹⁾ Rob. Schiff, Degli equivalenti capillari dei corpi semplici. p. 13. 1884. Gazzetta chimica Italiana 14, p. 368, 1884.

²⁾ L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Eichungskommission, III, S. 152. 1902. Ferner: L. Grunmach, Annal. d. Phys. 4, S. 1265 ff. 1902.

In Fig. 2 sind die Kapillarkonstanten in Abhängigkeit vom Prozentgehalt an Essigsäure graphisch dargestellt, und zwar geben die Abszissen den Prozentgehalt an Essigsäure, die Ordinaten der Kurven I und II die Oberflächenspannungen und die halben spezifischen Kohäsionen der Mischungen

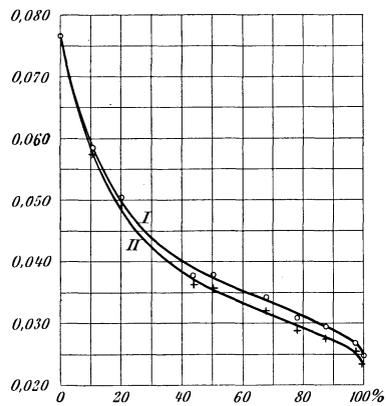


Fig. 2.

bei der einheitlichen Temperatur von 20° C. Man sieht aus der Tabelle und aus den sie darstellenden Kurven, daß die Oberflächenspannungen ebenso wie die spezifischen Kohäsionen mit steigendem Prozentgehalt an Essigsäure beständig abnehmen und daß für ihre Größe die Dichte der Mischung nicht maßgebend ist, sondern daß von zwei Essigsäure-Wassermischungen, welche gleiche Dichte, aber verschiedenen Prozentgehalt an Essigsäure besitzen, diejenige mit höherem Prozentgehalt,

die kleinere Oberflächenspannung und kleinere spezifische Kohäsion besitzt. In der Nähe des Kontraktionsmaximums (bei der Mischung von 78 Prozent) scheint eine kleine Senkung der Kurven stattzufinden, doch wäre es, um dies ganz sicher festzustellen, wünschenswert, noch für einige Nachbarpunkte des Kontraktionsmaximums die Kapillarkonstanten zu bestimmen.

Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten.

Um nun den Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten zu ermitteln, fragt es sich zunächst, in welchem Zusammenhange Zähigkeit und Konzentration der Essigsäure-Wassermischungen zueinander stehen. Würde mit steigendem Prozentgehalt an Essigsäure auch die Zähigkeit der Mischung beständig zunehmen, so würden wir aus den Versuchen schließen können, daß in der zäheren von zwei Mischungen gleicher Dichte und gleicher Schwingungszahl die Wellenlänge der Kapillarwellen und folglich auch die aus ihr berechnete Oberflächenspannung und spezifische Kohäsion eine kleinere sein müßte. Dies würde der naheliegenden und auch durch die Theorie begründeten Auffassung entsprechen, daß in der zäheren Flüssigkeit infolge ihrer größeren inneren Reibung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und also auch, da die Schwingungszahl durch die erregende Stimmgabel gegeben ist, die Wellenlänge und Oberflächenspannung verkleinert würde. Solch einfacher Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Konzentration besteht indessen weder bei den Essigsäure-Wassermischungen, noch wohl allgemein bei Mischungen, welche ein scharf ausgeprägtes Kontraktionsmaximum zeigen. Rudberg¹⁾

¹⁾ F. Rudberg, Pogg. Ann. 13, S. 496, 1828.

hat wohl zuerst die Vermutung ausgesprochen, daß Flüssigkeiten, welche ein Kontraktionsmaximum zeigen, auch ein Zähigkeitsmaximum besitzen, welches in inniger Beziehung zu jenem steht, eine Vermutung, die später für Alkohol-Wassermischungen ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat durch Poiseuille¹⁾, indem er mittelst der Methode des Ausfließens aus Kapillarröhren nachwies, daß der Mischung $C_2H_6O + 3H_2O$ ein Maximum der Ausflußzeit, d. h. ein Maximum der Zähigkeit entspricht, ferner durch Graham²⁾, welcher ebenfalls für Mischungen zeigte, daß es Maximalwerte der Reibung für bestimmt charakterisierte Hydrate derselben gibt. Der Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Konzentration von Mischungen ist dann vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es sind auch Formeln für diesen Zusammenhang aufgestellt worden, ohne daß sich indessen Regelmäßigkeiten allgemeiner Art ergeben hätten. Besonders über die Zähigkeit von Essigsäure - Wassermischungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur liegen nun ausgedehnte Untersuchungen vor von K. Noack³⁾ und von R. F. D'Arcy⁴⁾, von letzterem allerdings nur für das Konzentrationsgebiet 62,5 bis 99 Prozent, aus denen sich ergibt, daß von 62,5 Prozent an die Zähigkeit mit steigendem Prozentgehalt an Essigsäure bis zu einem Maximum, das etwa bei 80 Prozent, also in der Nähe des Kontraktionsmaximums, liegt, zunimmt, und daß dann die Zähigkeit bei Zusatz von Essigsäure zur Mischung anfänglich langsam, dann aber sehr rasch abnimmt.

In ziemlich guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der D'Arcyschen Untersuchung sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Noack, welche ein größeres Konzentrationsgebiet umfassen, und soweit sie für unseren Zweck in Frage kommen, in Fig. 3 graphisch dargestellt sind. Die Abszissen geben die Prozente an reiner Essigsäure, die Ordinaten die Werte der Fluidität (das Reziproke der Zähigkeit oder der Viskosität) für die beiden Temperaturen 15 und 30° C. Man erkennt leicht aus den Kurven, daß das Minimum der Fluidität (Maximum der Zähigkeit) bei einer Konzentration von etwa 77 Prozent, also nahe bei einer Zusammensetzung, welche dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ entspricht, stattfindet, und daß eine merkbare Verschiebung dieses Maximums beim Übergang von einer

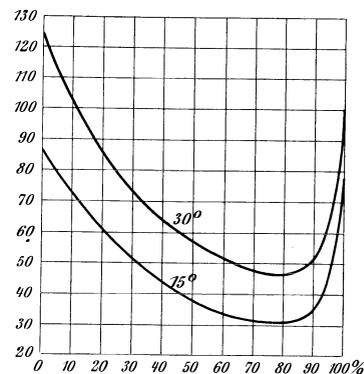


Fig. 3.

1) I. L. M. Poiseuille, Compt. Rend. 15, p. 1167, 1842.

2) Th. Graham, Phil. Trans. 151, I. p. 273, 1861. Vgl. auch W. König, Wied. Ann. 25, S. 622, 1885.

3) K. Noack, Wied. Ann. 28, S. 666, 1886.

4) R. F. D'Arcy, Phil. Mag. V, p. 221, 1889.

Kurve bestimmter Temperatur (15° C.) zu einer Kurve anderer Temperatur (20° C.) nicht stattfindet. Dies geht noch deutlicher aus der in der Noack'schen Originalabhandlung mitgeteilten Schar der Isothermen hervor, die alle denselben Verlauf zeigen. Auffallend ist auch hier, übereinstimmend mit den Versuchen von D'Arcy, das rasche Wachsen der Fluidität (die rasche Abnahme der Zähigkeit) von dieser Konzentration an bei Zusatz von reiner Essigsäure zur Mischung.

Leider fallen die von den beiden genannten Autoren gewählten Konzentrationen der Mischungen und die Beobachtungstemperaturen nicht mit denen des Verfassers zusammen. Interpoliert man aus den Werten von D'Arcy und von Noack für die Zähigkeit und die Fluidität benachbarter Konzentrationen und Temperaturen die entsprechenden Werte für die in der vorliegenden Abhandlung untersuchten Konzentrationen bei der Temperatur von 20° C.¹⁾, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Prozentgehalt an reiner Essigsäure	Dichte $\sigma_{20/4}$ bei 20° C.	Viskosität nach D'Arcy bez. auf Wasser von 20° C. = 1	Fluidität nach Noack bez. auf Wasser von 20° C. = 100	Halbe spezifische Kohäsion $\frac{\alpha}{\sigma}$ in cm ²	Oberflächenspannung α in g/cm
0	0,9982	1,00	100,0	0,0766 ₆	0,0765 ₆
43,9	1,5222	—	52,5	0,0359 ₄	0,0378 ₂
50,22	1,0576	—	46,1	0,0356 ₄	0,0376 ₉
67,80	1,0679	2,55	38,4	0,0320 ₅	0,0342 ₃
78,03	1,0700	2,63	36,4	0,0288 ₀	0,0308 ₂
87,60	1,0676	2,44	39,4	0,0274 ₉	0,0293 ₅
97,50	1,0561	1,44	64,6	0,0254 ₄	0,0268 ₇
99,7	1,0503	—	85,0	0,0235 ₄	0,0247 ₃

Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Zähigkeit und spezifischer Kohäsion oder Oberflächenspannung ist aus den vorliegenden Ergebnissen nicht ersichtlich. Während die Zähigkeit mit wachsendem Prozentgehalt an reiner Essigsäure bis in die Nähe des Kontraktionsmaximums zunimmt, um von dort ab bei weiterem Zusatz von Essigsäure zur Mischung zuerst langsam, dann aber sehr rasch abzunehmen, nehmen spezifische Kohäsion und Oberflächenspannung mit wachsendem Gehalt an Essigsäure beständig ab. Von zwei Essigsäure-Wassermischungen gleicher Dichte und Schwingungszahl aber verschiedener Zähigkeit hat diejenige von höherem Prozentgehalt an Essigsäure die kleinere

¹⁾ Die Interpolation ist natürlich mit einer nicht unerheblichen Unsicherheit behaftet, einmal wegen des Einflusses der Temperatur auf die Zähigkeit und zweitens, weil vom Kontraktionsmaximum ab bald die rasche Abnahme der Zähigkeit bei Zusatz von Essigsäure stattfindet.

Oberflächenspannung und kleinere spezifische Kohäsion. In der Nähe des Kontraktionsmaximums, das nahezu mit dem Zähigkeitsmaximum zusammenfällt, scheint allerdings der aus der Theorie gefolgerte Einfluß der Zähigkeit auf die Wellenlänge und also auch auf die Oberflächenspannung etwas deutlicher hervorzutreten, denn dort scheint eine plötzliche, wenn auch kleine Abnahme der Kapillarkonstanten stattzufinden. Der betreffende Punkt fällt scheinbar, wie aus Fig. 2 S. 80 ersichtlich ist, aus der Kurve heraus. Mehrfach wiederholte Bestimmungen des Prozentgehalts, der Dichte und der Kapillarkonstanten derselben Mischung — es sind 8 Beobachtungsreihen an dieser Mischung ausgeführt worden — haben die Richtigkeit seiner Lage bestätigt. Zur Aufklärung dieser scheinbaren Unstetigkeit indessen und zum sicheren Nachweise, ob im Kontraktionsmaximum ein deutlicher Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten zu erkennen ist, werden noch mehrere Nachbarpunkte auf das sorgfältigste untersucht werden müssen, weil ein größeres Konzentrationsgebiet, nämlich die Essigsäure-Mischungen von 77, 78, 79 und 80 Prozent ein und dieselbe Dichte 1,0748 besitzen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Kapillarkonstanten sämtlicher 9 Essigsäure-Wassermischungen an der Normal-Eichungskommission auch noch nach einer anderen Methode, nämlich der Stäbchenmethode, bestimmt worden sind. Diese Methode besteht darin, daß ein beiderseits zugeschmolzenes, in seiner Mitte mit einer feinen Ringmarke versehenes Glasröhrchen von bekanntem Volumen und bekannter Masse an einer hydrostatischen Wage in einem federnden Bügel hängend in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, und die andere Wageschale so lange belastet wird, bis die Ringmarke genau mit dem Flüssigkeitsniveau zusammenfällt, sowohl, wenn die Röhre in der einen, wie in umgekehrter Lage eingehängt ist. Man erhält auf diese Weise unmittelbar das Gewicht des an dem Umfange des Glasröhrchens durch Kapillarkräfte hängenden Flüssigkeitswulstes und daraus die Kapillarkonstante. Der Verlauf der nach dieser Untersuchungsmethode sich ergebenden Kurve für den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Prozentgehalt an reiner Essigsäure scheint ein anderer zu sein, wie der Verlauf der Kurve, die nach der Kapillarwellenmethode erhalten worden ist, und zwar scheint sie im Gebiet der höheren Konzentrationen, von 100 bis in die Nähe von 30 Prozent oberhalb der letzteren zu verlaufen, bei etwa 30 Prozent dieselbe zu schneiden und von dort ab in dem Gebiete geringerer Konzentrationen unterhalb derselben zu verlaufen. Ob diese scheinbare Abweichung zwischen den Ergebnissen beider Methoden daher rührt, daß bei der Kapillarwellenmethode, als einer dynamischen Meßmethode, die Zähigkeit naturgemäß einen gewissen Einfluß hat, der bei der Stäbchenmethode, als einer statischen, nicht vorhanden sein kann, läßt sich noch nicht entscheiden, da, wie bekannt, Werte der Kapillarkonstanten über-

haupt nicht ganz unabhängig sind von der Messungsmethode, nach der sie gewonnen sind, und deshalb Abweichungen voneinander zeigen, deren Ursache bisher noch nicht aufgeklärt ist. Jedenfalls bedarf es noch eingehender weiterer Untersuchungen, um mit Sicherheit festzustellen, ob und aus welchem Grunde solche Abweichungen von systematischer Natur sind.

B. Bestimmung der Brechungsexponenten der Essigsäure-Wassermischungen.

Messungsmethode.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten der im vorangehenden Abschnitte behandelten Essigsäure-Wassermischungen erfolgte mittelst des Abbeschen Totalreflektometers, das in neuester Konstruktionstyp für diesen Zweck von der Werkstatt Carl Zeiß in Jena geliefert worden war. Die Meßmethode sowie die Einrichtung und Handhabung des Instruments sind allgemein bekannt, so daß hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht. In den folgenden Tabellen sind die Originalbeobachtungen an den 7 einzelnen Konzentrationen, sowie an einigen Zwischenkonzentrationen, die zur Kontrolle hergestellt und untersucht worden sind, mitgeteilt. Hierzu sei zur Erläuterung noch folgendes bemerkt: In der ersten Spalte ist unter der Bezeichnung „Tropfen“ die Anzahl frischer Tropfen, welche bei einer jeden Messungsreihe der einzelnen Mischungen zur Untersuchung kamen, angegeben. Diese Anzahl entspricht also der Anzahl unabhängiger Einzelbeobachtungen, aus denen jede Messungsreihe bestand. Daß die Prismenflächen, zwischen welche ein frischer Tropfen gebracht wurde, vorher stets auf das sorgfältigste gereinigt worden waren, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden. Die zweite Spalte enthält die Ablesungen der Brechungsexponenten bei Anwendung von weißem Licht, die infolge der Konstruktion des Refraktometers, insbesondere des Kompensators, die Brechungsexponenten n_D für die Fraunhofersche D-Linie darstellen, die dritte die beiden korrespondierenden, durch + und — unterschiedenen¹⁾, Stellungen des Kompensators, bei denen der farbige Saum, der bei der Anwendung weißen Lichts wegen der Dispersion an der Grenze zwischen dem hellen und dunkeln Teil des Gesichtsfeldes auftritt, verschwindet; die vierte Spalte endlich gibt die Temperatur für die untersuchte Flüssigkeit; sie wurde gleich gesetzt der Temperatur derselben Mischung, die enthalten war in einem kleinen neben dem Totalreflektometer befindlichen Bechergläschen, aus dem auch die zu untersuchenden Tropfen mittels eines Glasstäbchens entnommen wurden, und wurde an einem feingeteilten Quecksilberthermometer gemessen. Wir gehen nunmehr zur Mitteilung der Beobachtungen selbst über:

¹⁾ Beim Mittelwert ist in den einzelnen Beobachtungsreihen natürlich das Vorzeichen fortgelassen.

Beobachtungen.

30. 7. 1903.

Essigsäure-Wassermischung von 50,22 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0616.$$

Tropfen Nr.	Ablesung	Kompensatorstellung	Temperatur in °C.
1	{ 1,3644	— 41	20,0
	{ 1,3643	+ 41	20,0
2	{ 1,3643	— 41	20,0
	{ 1,3643	+ 41	20,0
3	{ 1,3645	— 41	20,2
	{ 1,3644	+ 41	20,2
4	{ 1,3642	— 41	20,2
	{ 1,3643	+ 41	20,2
5	1,3642	— 41	20,3
6	{ 1,3639	+ 41	20,4
	{ 1,3641	— 41	20,4
7	{ 1,3643	+ 41	20,4
	{ 1,3641	— 41	20,4
	{ 1,3643	+ 41	20,4
	{ 1,36435	— 41	20,4
Mittel:	1,3642₆	41,0	20,23

31. 7. 1903.

Essigsäure-Wassermischung von 97,5 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0615.$$

Tropfen Nr.	Ablesung	Kompensatorstellung	Temperatur in °C.
1	{ 1,3753	+ 41	20,6
	{ 1,3754	+ 41	20,6
	{ 1,3757	— 40	20,6
	{ 1,3755	— 39,9	20,6
2	{ 1,3743	— 40,8	20,6
	{ 1,3747	— 40,9	20,7
3	{ 1,3732	+ 40,9	20,8
	{ 1,3737	+ 39,8	20,8
	{ 1,3737	— 40,1	20,8
	{ 1,3738	+ 40,0	20,8
Mittel:	1,3745₃	40,4₁	20,69

Bemerkung: Diese Beobachtungsreihe fand bei sehr ungünstiger Beleuchtung statt.

1. 8. 1903.

Essigsäure-Wassermischung von 97,5 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0615.$$

Tropfen Nr.	Ableseung	Kompensatorstellung	Temperatur in °C.
1	{ 1,3757	− 41,0	19,0
	{ 1,3757	+ 40,9	19,0
2	{ 1,3750	+ 40,9	19,1
	{ 1,3752	− 41,0	19,1
3	{ 1,3740	− 41,0	19,2
	{ 1,3744	+ 40,9	19,2
4	{ 1,3742	+ 41,0	19,2
	{ 1,3742	− 40,9	19,2
Mittel:	1,3748₀	40,9₅	19,12

1. 8. 03.

Essigsäure-Wassermischung von 87,60 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0728.$$

Tropfen Nr.	Ableseung	Kompensatorstellung	Temperatur in °C.
1	{ 1,3772	− 40,9	19,0
	{ 1,3773	+ 40,9	19,0
2	{ 1,3767	+ 40,9	19,1
	{ 1,3768	− 41,0	19,1
3	1,3762	− 41,0	19,2
4	{ 1,3766	+ 41,1	19,4
	{ 1,3768	− 41,0	19,4
5	{ 1,3760	− 41,0	19,46
	{ 1,3764	+ 40,9	19,46
Mittel:	1,3766₇	40,9₇	19,24

3. 8. 03.

Essigsäure von 99,6 Prozent (Eisessig).

$$\sigma_{15/4} = 1,0564.$$

Tropfen Nr.	Ablesung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	{ 1,3732	− 40,9	19,8
	{ 1,3736	+ 40,9	19,8
2	1,3719	+ 41,1	19,9
3	1,3721	− 41,1	20,0
4	{ 1,3727	− 40,9	20,0
	{ 1,3728	+ 41,0	20,0
5	{ 2,3722	+ 41,1	20,0
	{ 1,3723	− 41,2	20,0
6	{ 1,3727	− 40,9	20,1
	{ 1,3730	+ 41,1	20,1
Mittel:	1,3726₅	41,0₂	19,97

ohne Wasser-
reinigung

3. 8. 03.

Essigsäure-Wassermischung von 67,8 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0724.$$

Tropfen Nr.	Ablesung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	{ 1,3738	+ 40,9	18,8
	{ 1,3737	− 41,0	18,8
2	{ 1,3728	− 40,9	18,8
	{ 1,3730	+ 41,1	18,8
3	{ 1,3727	+ 41,0	18,8
	{ 1,3728	− 40,9	18,8
4	{ 1,3728	− 40,9	18,8
	{ 1,3730	+ 40,9	18,8
5	{ 1,3728	+ 41,0	18,8
	{ 1,3729	− 41,0	18,8
Mittel:	1,3730₃	40,9₆	18,80

5. 8. 1903. **Essigsäure-Wassermischung von 78,03 Prozent.**

$$\sigma_{15/4} = 1,0748.$$

Tropfen Nr.	Ablesung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	{ 1,3758	— 40,9	19,5
	{ 1,3759	+ 41,0	19,5
2	{ 1,3752	+ 40,9	19,5
	{ 1,3752	— 40,9	19,5
3	{ 1,3750	— 40,9	19,6
	{ 1,3752	+ 40,9	19,6
4	{ 1,3753	+ 41,0	19,6
	{ 1,3755	— 41,0	19,6
5	{ 1,3754	— 41,0	19,6
	{ 1,3756	+ 41,0	19,6
Mittel:	1,3754₁	40,9	19,56

5. 8. 1903. **Essigsäure-Wassermischung von 83,83 Prozent.**(Zwischenkonzentration.¹⁾)

Tropfen Nr.	Ablesung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	{ 1,3763	+ 41,0	21,0
	{ 1,3762	— 40,9	21,0
2	{ 1,3756	— 41,0	20,8
	{ 1,3759	+ 41,1	20,8
3	{ 1,3761	+ 41,1	20,5
	{ 1,3761	— 41,0	20,5
4	{ 1,3760	— 40,9	20,5
	{ 1,3762	+ 40,9	20,5
5	{ 1,3759	+ 41,1	20,4
	{ 1,3760	— 41,0	20,4
Mittel:	1,3760₃ korr. — 0,0003 ₂ n₂₀ = 1,3757₁	41,0 also Δn = 0,0067₁	20,64

¹⁾ Der auf die einheitliche Temperatur von 20° C. reduzierte Brechungsexponent n_{20} dieser Essigsäure-Wassermischung sowie die Dispersion $\Delta n = n_F - n_C$ sind in die endgültige Tabelle (vgl. S. 90) nicht aufgenommen, weil der Prozentgehalt dieser Mischung nur berechnet, aber nicht durch Titrierung experimentell bestimmt worden war.

5. 8. 1903.

Essigsäure-Wassermischung von 43,9 Prozent.

$$\sigma_{15/4} = 1,0559.$$

Tropfen Nr.	Ableitung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	{ 1,3618	+ 41,1	19,1
	{ 1,3616	- 41,1	19,1
2	{ 1,3608	- 41,1	19,0
	{ 1,3610	+ 41,1	19,0
3	{ 1,3609	+ 41,0	19,0
	{ 1,3610	- 41,0	19,0
4	{ 1,3607	- 40,9	19,0
	{ 1,3610	+ 41,1	19,0
5	{ 1,3611	+ 41,1	19,0
	{ 1,3613	- 40,1	19,0
Mittel:	1,3611₂	41,0₆	19,02

6. 8. 1903.

**Wiederholung der Beobachtungen an der Essigsäure-Wassermischung
von 87,60 Prozent.**

$$\sigma_{15/4} = 1,0728.$$

Tropfen Nr.	Ableitung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	{ 1,3770	+ 41,1	19,5
	{ 1,3768	- 41,1	19,5
2	{ 1,3766	- 41,0	19,5
	{ 1,3768	+ 41,1	19,5
3	{ 1,3765	+ 41,0	19,5
	{ 1,3765	- 41,0	19,5
4	{ 1,3763	- 41,0	19,5
	{ 1,3764	+ 41,0	19,5
5	{ 1,3762	+ 41,0	19,5
	{ 1,3762	- 41,0	19,5
Mittel:	1,3765₃	41,0₃	19,50

6. 8. 1903.

Essigsäure-Wassermischung von 92,39 Prozent.
(Zwischenkonzentration.¹⁾)

Tropfen Nr.	Ableseung	Kompensatorstellung	Temperatur in ° C.
1	1,3762	- 41,0	19,4
	1,3763	+ 41,0	19,4
2	1,3757	+ 41,0	19,5
	1,3755	- 41,1	19,5
3	1,3755	- 40,9	19,6
	1,3756	+ 41,0	19,6
4	1,3756	+ 41,0	19,6
	1,3757	- 41,0	19,6
5	1,3755	- 41,0	19,6
	1,3757	+ 40,9	19,6
Mittel:	1,3757 ₃ korr. + 0,0002 ₃ $n_{20} = 1,3759_6$	41,0 also $\Delta n = 0,0067_0$	19,54

Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse.

In der folgenden Tabelle sind die Messungsergebnisse nach steigendem Prozentgehalt an Essigsäure geordnet zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist aus den zugehörigen Überschriften ersichtlich; bezüglich der vorletzten sei bemerkt, daß sie die auf die einheitliche Temperatur von 20° C. reduzierten Brechungsexponenten n_{20} enthält, und daß dieser Reduktion der aus den Beobachtungen von B. C. Damien²⁾ abgeleitete Wert für den Temperaturkoeffizienten des Brechungsexponenten von Essigsäure (0,0005) zugrunde gelegt ist.

Die in der letzten Spalte angegebenen Dispersionen $\Delta n = n_F - n_C$ für die Fraunhoferschen Linien *F* und *C* sind unter Zugrundelegung der zu dem Abbeschen Refraktometer Nr. 1653 gehörigen Tabelle berechnet.

Prozentgehalt an Essigsäure	Mittlere Beob- achtungstempe- ratur t in ° C.	Zugehöriger Brechungs- exponent n_t	Reduzierter Brechungsexponent n_{20}	Dispersion $\Delta n = n_F - n_C$
43,90	19,02	1,3611 ₂	1,3616 ₁	0,0064 ₇
50,22	20,23	1,3642 ₆	1,3641 ₅	0,0065 ₈
67,80	18,80	1,3730 ₃	1,3736 ₃	0,0067 ₃
78,03	19,56	1,3754 ₁	1,3756 ₃	0,0068 ₄
87,60	19,24	1,3766 ₇	1,3770 ₅ } 1,3769 ₁	0,0067 ₆
87,60	19,50	1,3765 ₃	1,3767 ₈ }	0,0066 ₇
97,50	20,69	1,3745 ₃	1,3741 ₉ } 1,3747 ₁	0,0075 ₀ ³⁾
97,50	19,12	1,3748 ₀	1,3752 ₄ }	0,0067 ₇
99,60	19,97	1,3726 ₅	1,3726 ₆	0,0066 ₃

1) Vgl. die Anmerkung auf S. 88.

2) B. C. Damien, Annal. de l'école norm. supér. II. Série, 10, p. 265, 1881.
Vgl. auch H. Landolt, Pogg. Ann. 117, S. 367, 1862.

3) Vgl. die Bemerkung auf S. 85.

In Fig. 4 sind die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Brechungsexponenten n_{20} der Mischungen in Funktion ihres Prozentgehalts an Essigsäure graphisch dargestellt. Man erkennt aus der Kurve, daß die

Brechungsexponenten mit steigendem Prozentgehalt an Essigsäure bis zu einem Maximalwerte anwachsen, um dann zuerst langsam, hernach rascher abzunehmen, daß aber das Maximum des

Brechungsexponenten nicht mit dem Kontraktionsmaximum und dem Maximum der Dichte zusammenfällt, wie auch schon Landolt¹⁾ beobachtet hat, sondern bei einer Konzentration von etwa 87 Prozent liegt.

Führen wir schließlich die drei „spezifische Refraktion“ genannten Ausdrücke ein, welche die Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte darstellen, nämlich

$$N' = \frac{n^2 - 1}{\sigma} = \text{const.},$$

$$N'' = \frac{n - 1}{\sigma} = \text{const.},$$

$$N''' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\sigma} = \text{const.},$$

um an der Hand unserer Beobachtungsergebnisse deren Konstanz zu prüfen und die spezifische Refraktion N der Essigsäure-Wassermischungen zu berechnen, und berechnen wir endlich auch die spezifische Refraktion N_1 der gelösten Essigsäure nach der Wüllnerschen Mischungsformel

$$N_1 = \frac{N \cdot 100 - N_2 (100 - P)}{P},$$

in der allgemein N die spezifische Refraktion der Lösung (einer der drei vorigen Ausdrücke N' , N'' , N'''), N_2 die spezifische Refraktion des Lösungsmittels (in unserem Falle also Wasser) und P die Anzahl Gramm der gelösten Substanz bedeuten, die in 100 Gramm der Mischung enthalten sind, so erhalten wir, wenn wir noch für Wasser (N_2) den Brechungsexponenten für Licht von der Wellenlänge der Fraunhoferschen D -Linie $n_{20} = 1,33333$ an-

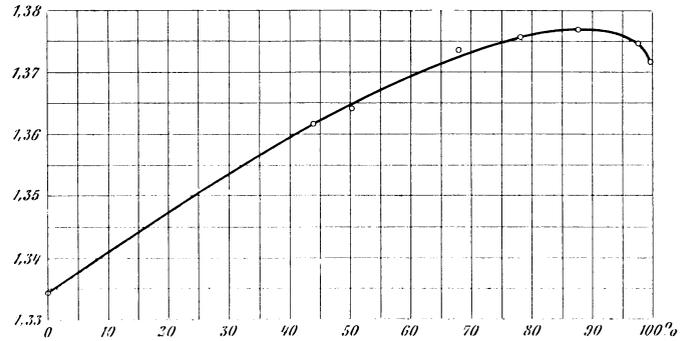


Fig. 4.

¹⁾ H. Landolt, Pogg. Ann. **117**, S. 368, 1862.

nehmen, folgende tabellarische Zusammenstellung unserer Schlußergebnisse, aus der zu ersehen ist, daß sich von den drei Ausdrücken für die spezifische Refraktion der von L. Lorenz und von H. A. Lorentz aufgestellte

$$N''' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\sigma} = \text{const.}$$

am besten unsern Beobachtungen der Essigsäure-Wassermischungen anschließt.

Prozent- gehalt an Essigsäure <i>P</i>	Zu- gehörige Dichte σ_{20}	Zu- gehöriger Brechungs- exponent n_{20}	Spezifische Refraktion der Mischung			Spezifische Refraktion der gelösten Essigsäure		
			$N' = \frac{n^2 - 1}{\sigma}$	$N'' = \frac{n - 1}{\sigma}$	$N''' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\sigma}$	N_1'	N_1''	N_1'''
43,9	1,0522	1,361 6 ₁	0,8116 ₁	0,3436 ₇	0,2105 ₉	0,8531	0,3562	0,2154
50,22	1,0576	1,364 1 ₅	0,8140 ₂	0,3443 ₂	0,2108 ₄	0,8486	0,3547	0,2149
67,8	1,0679	1,373 6 ₃	0,8304 ₇	0,3498 ₇	0,2136 ₆	0,8549	0,3574	0,2169
78,03	1,0700	1,375 6 ₃	0,8339 ₈	0,3510 ₆	0,2142 ₆	0,8493	0,3559	0,2163
87,6	1,0676	1,376 9 ₁	0,8391 ₅	0,3530 ₅	0,2153 ₉	0,8475	0,3558	0,2166
97,5	1,0561	1,374 7 ₁	0,8425 ₆	0,3548 ₁	0,2166 ₁	0,8442	0,3553	0,2168
99,6	1,0503	1,372 6 ₆	0,8418 ₆	0,3548 ₁	0,2167 ₄	0,8421	0,3549	0,2168

C. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten der Essigsäure-Wassermischungen.

Messungsmethoden.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte für die Essigsäure-Mischungen geringerer Konzentration mittels einer Kohlrauschschen Universal-Meßbrücke der neuesten Konstruktionstyp von Hartmann und Braun in Frankfurt a. Main unter Verwendung von Extraströmen, die durch ein kleines am Apparat befindliches Induktorium erzeugt werden, und unter Ersetzung des Galvanometers durch ein geeignetes Dosentelephon. Die Teilung unter dem Meßdraht ist so ausgeführt, daß an jeder Stelle direkt das Verhältnis der beiden durch den Gleitkontakt bestimmten Teile abgelesen wird; um den gesuchten Widerstand zu finden, ist also die Ablesung am Gleitkontakt beim Tonminimum mit dem Vergleichswiderstand zu multiplizieren. An Stelle der eingebauten Vergleichswiderstände wurde indessen meistens ein Präzisions-Stöpselrheostat von Siemens und Halske eingeschaltet, um größere und passendere Vergleichswiderstände benutzen zu können. Sämtliche Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, sowohl die der Essigsäure-Mischungen geringerer Konzentration, wie derjenigen höherer Konzentration sind vom Verfasser gemeinsam mit Herrn Dr. Franz Weidert im physikalischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule ausgeführt worden.

Bei den Essigsäure-Mischungen höherer Konzentration konnte ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit wegen die Widerstandsmessung nicht mehr mit der Telephonmeßbrücke ausgeführt werden. Die elektrometrische Methode, deren Anwendung zur Messung sehr hoher Flüssigkeitswiderstände zwar geeignet und gebräuchlich ist, aber den Nachteil großer Umständlichkeit und Unbequemlichkeit hat, setzt für ihre Anwendbarkeit außerdem die Hauptbedingung voraus, daß die Widerstandszelle von einem genau konstanten Strom durchflossen wird, der nur bestehen kann, wenn durch Benutzung einer Meßkette von genügend hoher Spannung das Maximum der Polarisation erzeugt und dauernd erhalten wird. Durch die Zersetzungsprodukte, die hierbei naturgemäß auftreten, kann aber die Leitfähigkeit in erheblichem und nur schwer kontrollierbarem Maße verändert werden. Um daher diese Fehlerquelle, welche auch bei Anwendung der für die elektrometrische Methode gebräuchlichen Form des Widerstandsgefäßes mit seitlichen Abzweigungen nicht mit Sicherheit zu vermeiden wäre, auszuschalten, wurden die elektrischen Widerstände der Essigsäure-Mischungen höchster Konzentration nach einer besonderen galvanometrischen Meßmethode bestimmt, die sich vor den sonst üblichen Methoden dadurch auszeichnet, daß die Messung auf einen Zeitmoment bezogen wird, in welchem eine Zersetzung des Elektrolyten noch nicht stattgefunden hat. Von der Anwendung der bekannten und üblichen galvanometrischen Meßmethoden wurde von vornherein abgesehen, weil sie alle auf der streng zu erfüllenden Voraussetzung beruhen, daß man bei Benutzung einer Meßkette von genügend hoher Spannung die Gegenkraft der Polarisation vollkommen vernachlässigen darf, ganz abgesehen von den mannigfachen Fehlern, die die Benutzung einer sehr hohen Spannung an sich hier verursachen kann, nämlich durch Zersetzung des Elektrolyten und durch das Auftreten anderer störender Ursachen, wie sie in dem Buch von F. Kohlrausch und L. Holborn¹⁾ „Das Leitvermögen der Elektrolyte“ eingehend diskutiert worden sind.

Deshalb bestand das Bestreben, mit kleinen Spannungen zu arbeiten und den gesuchten Widerstand aus Strom- und Spannungsmessungen zu ermitteln. Schließt man nämlich eine bekannte elektromotorische Kraft E durch den zu messenden elektrolytischen Widerstand W und ein geeichtes Galvanometer vom Widerstande g , so würde, wenn der Widerstand polarisationsfrei wäre, das Galvanometer die Stromstärke

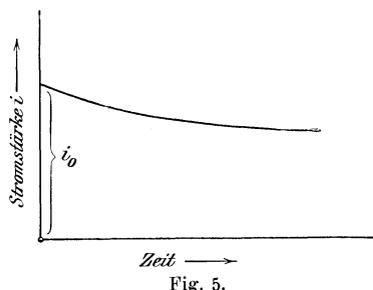
$$i = \frac{E}{W+g}$$

anzeigen, woraus sich der gesuchte Widerstand ergeben würde zu

$$W = \frac{E}{i} - g.$$

¹⁾ F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbes. der Lösungen, Leipzig 1898, S. 72 u. 73.

Da nun aber in Wirklichkeit der Widerstand W polarisierbar ist, so besteht die obige Stromstärke i nur eine unendlich kurze Zeit, nämlich nur im Moment des Stromschlusses selbst, wo noch keine Polarisation vorhanden ist.



In Wirklichkeit wird also die Stromstärke (mithin auch der zu beobachtende ihr entsprechende Galvanometerausgang, wenn man von der Trägheit des schwingenden Systems, die ja keine momentane Ablesung zuläßt, abieht) einen Verlauf zeigen, der durch Figur 5 dargestellt ist, in welcher die Abszissen die Zeit und die Ordinaten die Stromstärke geben.

Beobachtet man also den zeitlichen Verlauf der Stromstärke, so kann man, wenn man diese beobachteten Werte als Funktion der Zeit in eine Kurve einträgt, durch Rückwärtsverlängern derselben leicht die ideelle Stromstärke i_0 finden, die zur Zeit $\tau = 0$, also vor Auftreten der Polarisation, bestanden haben muß, so daß dann die vorige Formel übergeht in

$$W = \frac{E}{i_0} - g.$$

Dadurch also, daß man den ideellen Galvanometerausgang, der zur Zeit $\tau = 0$ bestanden hätte, durch zulässige graphische Extrapolation berechnet — und darin liegt gerade der Kernpunkt der angewandten Meßmethode —, werden alle im Verlaufe einer Messungsreihe auftretenden störenden Einflüsse eliminiert. Für die Spannung E und die Temperatur t müssen dann natürlich ebenfalls die zur Zeit $\tau = 0$ beobachteten Werte in Rechnung gesetzt werden.

Bisher wurde stillschweigend angenommen, die Platinelektroden des Widerstandsgefäßes wären in elektrischer Beziehung vollkommen identisch, und die Widerstandszelle selbst hätte von vornherein keine eigene elektromotorische Kraft besessen. Weil es aber im allgemeinen trotz sorgfältigster Platinierung der Elektroden des Widerstandsgefäßes nicht möglich ist, sie bezüglich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit vollkommen gleichartig zu gestalten, so wird die Widerstandszelle selbst stets Sitz einer, wenn auch geringen, elektromotorischen Kraft e sein. Wenn man daher den Strom der Meßkette in verschiedener Richtung durch das Widerstandsgefäß hindurch schiebt, so wird man je nach der Stromrichtung bei gleicher Spannung E der Meßkette verschiedene Werte für i_0 erhalten, je nachdem nämlich e in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne wie E wirkt, und demgemäß wird der Widerstand durch die Formel berechnet

$$W = \frac{E \pm e}{i_0} - g.$$

Bei Gefäßen von genügend großer Widerstandskapazität wird der durch die elektromotorische Kraft e hervorbrachte Galvanometerausschlag im Vergleich zu dem durch die Spannung $E \pm e$ bewirkten, verschwindend klein sein; in diesem Falle genügt es für eine angenäherte Berechnung des wahren Widerstands, aus den für beide Stromrichtungen berechneten scheinbaren Widerständen einfach das Mittel zu nehmen. Hat man jedoch Meßgefäße von genügend großer Widerstandskapazität nicht zur Verfügung, so ist der durch die Spannung e allein hervorbrachte Galvanometerausschlag nicht mehr zu vernachlässigen; alsdann rechnet man genauer in folgender Weise: Man schließt vor jeder Messungsreihe das Galvanometer durch e allein, ermittelt aus der hierdurch hervorgerufenen, mit dem Galvanometer beobachteten Stromstärke i und dem auf die vorhin geschilderte Weise durch einfaches Mittelnehmen näherungsweise berechneten Widerstand W' die eigene elektromotorische Kraft

$$e = (W' + g) i',$$

alsdann für jede der beiden Stromrichtungen (I und II) den zugehörigen Widerstand

$$W = \frac{E + e}{i_{0I}} - g \quad \text{und} \quad W_{II} = \frac{E - e}{i_{0II}} - g$$

und vereinigt schließlich diese beiden Widerstandswerte zu einem Hauptmittel

$$W = \frac{W_I + W_{II}}{2}.$$

Solange die Spannung E der angewandten Meßkette die elektromotorische Kraft e der Widerstandszelle um etwa das 10fache oder um mehr übersteigt, kann man die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft e der Widerstandszelle von der gelieferten beziehungsweise hineingeschickten Stromstärke ohne Bedenken vernachlässigen.

Betrüge z. B. der hierdurch in der Annahme von e bedingte Fehler 1 Prozent, was bei den angewandten äußerst geringen Stromdichten (etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Ampère auf das Quadratcentimeter platinierter Platinoberfläche) schon sehr hoch gegriffen erscheint¹⁾, und wäre E nur $= 10 e$, so würde dadurch der Widerstand nur um 0,1 Prozent falsch gemessen werden.

Die Ausführung der Widerstandsmessungen erfolgte demgemäß nach folgendem Schaltungs-schemata (Fig. 6).

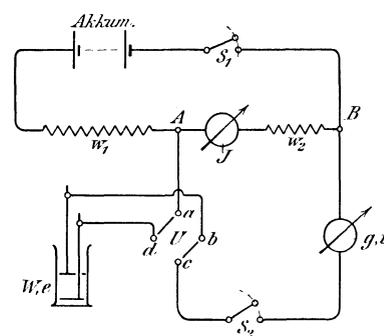


Fig. 6.

¹⁾ Bei der für viele praktische Zwecke üblichen Messung elektromotorischer Kräfte von Elementen mittelst des Voltmeters arbeitet man in der Regel mit weit größeren Stromdichten.

Die Meßkette von 7 Akkumulatoren wird durch den Widerstand w_2 (Präzisions-Stöpsel- beziehungsweise Kurbel-Rheostat von Siemens und Halske), das Präzisions-Milli-Volt- und Ampèremeter von Siemens und Halske von 1 Ohm Widerstand, und den zugehörigen Vorschaltwiderstand w_1 durch den Schlüssel S_1 geschlossen. In dem Milli-Volt- und Ampèremeter kann durch richtige Wahl der Anzahl der Akkumulatoren und der Widerstände w_1 und w_2 eine zur genauen Ablesung passende Stromstärke J hergestellt werden; dann ist die zwischen den Punkten A und B herrschende zur Messung benutzte Spannung

$$E = J(w_2 + 1).$$

g ist ein Drehspulgalvanometer neuester Konstruktion von Hartmann und Braun mit Spiegelablesung und einer aus zwei Abteilungen bestehenden Wicklung; durch die eine Abteilung von 54 Ohm Widerstand wurde der zu messende Strom i geschickt, während die zweite Abteilung von etwa 5 Ohm Widerstand, durch einen passenden Widerstand geschlossen, eine vollkommen aperiodische Dämpfung herzustellen ermöglichte. Die Entfernung der Skale vom Spiegel des Galvanometers betrug 2200 Millimeter. U ist ein Umschalter mit den vier Quecksilbernäpfen a, b, c, d , mittelst dessen der Strom nach beiden Richtungen durch das Widerstandsgefäß W geschickt werden konnte. Diese beiden verschiedenen Stromrichtungen sind im Folgenden stets mit I und II bezeichnet. S_1 und S_2 sind zwei Ausschalter. Zur angenäherten Bestimmung von e öffnet man S_1 und schließt nur S_2 ; dann liegt das Galvanometer direkt an dem Widerstandsgefäß, und es ist

$$e = i'(W + g + w_2 + 1),$$

oder da man $g + w_2 + 1$ vernachlässigen kann, und da für W zuerst nur ein angenäherter Wert W' (vgl. S. 95) bekannt ist,

$$e = i' W'.$$

Außerdem kann durch Verbinden der Näpfe b und d durch einen Kupferbügel das Widerstandsgefäß behufs Vernichtung der bei einer Messung in demselben entstandenen Polarisation kurz geschlossen werden.

Zur Zeit $\tau = 0$ wurde dann der Schalter S_2 geschlossen und das Galvanometer in Zeitintervallen von 15 zu 15 Sekunden abgelesen; nur die erste Ablesung erfolgte in Rücksicht auf die Einstellungsdauer der Galvanometer-spule, die größer als 15 Sekunden war, immer erst 30 Sekunden nach Stromschluß. Trägt man diese Galvanometerablesungen als Funktion der Zeit in einer Kurve auf, so sind in dieser nicht nur die durch Polarisation in der Widerstandszelle bewirkten Änderungen der Galvanometerausschläge enthalten, sondern auch alle anderen im Verlaufe einer Messungsreihe auftretenden Änderungen von Größen, die die Galvanometerablesung beeinflussen, z. B. die

der Beobachtungstemperatur, der angewandten Spannung E der Meßkette, der Ruhelage der Galvanometernadel. Dadurch aber, daß man den ideellen Galvanometerausschlag, der zur Zeit $\tau = 0$ bestanden haben würde, durch zulässige graphische Extrapolation aus jenen Kurven berechnet, werden alle diese Änderungen eliminiert. Für E und t müssen dann natürlich ebenfalls die zur Zeit $\tau = 0$ beobachteten Werte in Rechnung gesetzt werden.

Einige Kurven scheinen anstatt des naturgemäßen Abfalls der Stromstärke eher ein Steigen derselben anzuzeigen. Dieses nur scheinbare Ansteigen rührt jedoch von der bei Drehspulgalvanometern nicht zu vermeidenden elastischen Trägheit der Spulenaufhängung des Galvanometers her, die bei manchen Beobachtungsreihen, wenigstens während der gewöhnlichen Versuchsdauer von etwa 3 Minuten, eine in entgegengesetztem Sinne wirkende größere zeitliche Änderung des Galvanometerausschlags hervorrief, als die äußerst geringe durch Polarisation bewirkte Änderung des Ausschlags betrug. Ein Kontrollversuch, der mit konstanter Stromstärke ausgeführt wurde, indem die Widerstandszelle bei entsprechend kleinerer Spannung der Meßkette durch einen festen Widerstand ersetzt wurde, ergab, daß sich diese von der elastischen Trägheit herrührende Änderung des Galvanometerausschlags während der Versuchsdauer von 3 Minuten gleichmäßig über die ganze Beobachtungsreihe verteilt, also ebenfalls in der Kurve enthalten ist.

Der Verlauf der so gewonnenen Kurven zeigt, wie aus den folgenden Messungsreihen und deren graphischen Darstellungen ersichtlich ist, stets eine so geringe Abweichung von der Horizontalen, daß eine graphische Extrapolation durchaus statthaft ist. Man könnte nun vielleicht einwenden, der Verlauf der Kurven sei deshalb ein so flacher, weil der größte Teil der Polarisation sich schon in der ersten halben Minute ausgebildet habe, also bevor eine Ablesung des Galvanometers in Rücksicht auf seine Einstellungsdauer erfolgen konnte. So unwahrscheinlich dies auch von vornherein ist, weil ja dann eine kurze Zeit hindurch ein außerordentlich starker Strom durch das Galvanometer hätte gehen müssen, welcher der Beobachtung keineswegs entgangen wäre, wurde doch noch, um alle Zweifel auszuschließen, durch eine Messungsreihe besonders bestimmt, ob und welche Änderung die eigenelektromotorische Kraft des Widerstandsgefäßes infolge des Stromdurchgangs erfährt. Zu diesem Zwecke wurden die Elektroden des mit einer Essigsäure-Wassermischung von 99,6 Prozent gefüllten Arrheniusschen Widerstandsgefäßes (vgl. S. 100) auf etwa 4 Millimeter einander genähert, so daß der Widerstand der Flüssigkeitssäule ein verhältnismäßig geringer wurde, nämlich etwa 200 000 Ohm betrug, und infolgedessen schon sehr geringe Spannungen E der Meßkette (nämlich etwa 0,1 Volt) genügten, um die bei den früheren Messungen angewandten Stromstärken zu

erzielen. Diese Beobachtungen sind auf S. 121 und 122 mitgeteilt. Wäre nun die Annahme zutreffend, daß das Maximum der Polarisation gleich zu Anfang des Stromschlusses einträte, so müßten die die Stromänderungen darstellenden Kurven ebenso flach verlaufen wie früher, da ja die Stromdichte und die anfängliche eigene elektromotorische Kraft der Widerstandszelle annähernd die gleichen sind wie früher. Wenn dagegen die Polarisation nur allmählich anwächst, dann müssen jetzt die Kurven steiler abfallen, weil nunmehr eine geringe Änderung der Gegenkraft der Widerstandszelle infolge von Polarisation gegenüber der kleinen durch die Widerstandszelle gehenden elektromotorischen Kraft der Meßkette stärker ins Gewicht fallen muß. In der Tat zeigen die beiden Kurven (Fig. 19, S. 123), daß die letztere Erscheinung stattfindet.

Außerdem kann man aus dem Widerstande von 205860 Ohm der Widerstandszelle und einer der beiden die Stromänderungen darstellenden Kurven (z. B. der unteren der Fig. 19) für jeden Moment die jeweilige gegen elektromotorische Kraft e der Widerstandszelle mittelst der Gleichung

$$E - e = i W, \text{ also } e = E - i W = E - \alpha c W$$

berechnen; dann ergibt sich in Fig. 20 die Kurve I, die die eigene elektromotorische Kraft der Widerstandszelle in Funktion der Zeit darstellt. Um schließlich die Gegenkraft der Polarisation allein zu erhalten, braucht man nur von jeder Ordinate dieser Kurve die anfängliche eigene elektromotorische Kraft der Widerstandszelle abzuziehen. Auf diese Weise ergibt sich Kurve II (Fig. 20). Natürlich können diese letzteren Kurven nicht streng richtig sein, da ja die elektromotorische Gegenkraft e von der Stromstärke i abhängig ist. Da es sich jedoch hier nur um die Feststellung der Größenordnung der durch Polarisation hervorgerufenen Gegenkraft handelt, kann man diese Ungenauigkeit vernachlässigen, und es folgt mit Sicherheit, daß die Polarisation selbst nach Verlauf der Versuchsdauer von 3 Minuten, die gewöhnlich eine Messungsreihe beanspruchte, gegenüber der benutzten Spannung der Meßkette noch fast verschwindend gering ist, die oben geschilderte graphische Extrapolation also ohne weiteres statthaft ist.

Die Bestimmungen der vorhin erwähnten Stromstärken i und i_0 aus den beobachteten Galvanometerablenkungen α erfolgten durch die Beziehung

$$i = c \alpha,$$

wo α der auf Bogenmaß reduzierte Galvanometerausschlag in Skalenteilen (Millimeter) und c die Galvanometerkonstante (c Ampère = 1 mm Galvanometerausschlag) ist. Die Formel ist bekanntlich nur dann streng zulässig, wenn vollständige Proportionalität zwischen der Stromstärke i und dem durch sie hervorgerufenen Ausschlag besteht. Daß diese Voraussetzung bei dem

benutzten Drehspulgalvanometer vollkommen erfüllt war, war wiederholt durch besondere sorgfältige Messungsreihen festgestellt worden.

Behufs Bestimmung der Galvanometerkonstante c wurde nun das durch Fig. 6 dargestellte Schaltungsschema in das durch nebenstehende Fig. 7 gegebene Schema abgeändert, in dem die Buchstaben die gleiche Bedeutung haben, wie in dem früheren; der Widerstand w_2 ist hier gleich Null gemacht und das Widerstandsgefäß durch den festen Widerstand $w_3 = 160\,000$ Ohm (Siemensscher Präzisions-Kurbelrheostat) ersetzt. Zeigt dann das zwischen A und B liegende Milli-Volt- und Ampèremeter eine Klemmenspannung von E Volt, und beträgt der auf Bogenmaß reduzierte Ausschlag des Galvanometers α Millimeter, so ist die Galvanometerkonstante

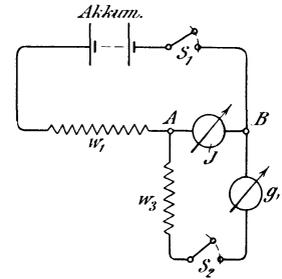


Fig. 7.

$$c = \frac{i}{\alpha} = \frac{E}{w_3 + g} \cdot \frac{1}{\alpha} \text{ Ampère für 1 mm Ausschlag.}$$

Die Entfernung der Skale vom Galvanometerspiegel betrug 2200 mm, der Widerstand der Meßspule, wie bereits erwähnt, $g = 54$ Ohm. Die eigentlichen Messungen von c , die während der Untersuchung wiederholt ausgeführt worden sind, werden in extenso auf S. 105 mitgeteilt.

War nun auf die eine oder andere Art, also bei den Essigsäure-Wassermischungen höherer Konzentration nach der eben geschilderten Meßmethode, bei den Mischungen geringerer Konzentration mittelst Universalmeßbrücke und Telefons, der Widerstand der Essigsäure-Wassermischung in einem Gefäße von der Widerstandskapazität C zu W Ohm bestimmt, so ergibt sich ihre Leitfähigkeit bei der Beobachtungstemperatur t zu

$$\kappa = \frac{C}{W}.$$

Zur genauen Bestimmung der Temperatur der Essigsäure-Wassermischungen und zur Vermeidung von Temperaturschwankungen während der Messungsreihen befanden sich die Widerstandsgefäße stets in geeigneten Wasserbädern und zwar tagelang vor Beginn der Messungen. Die Widerstandsgefäße kamen in zwei Formen zur Anwendung, die durch Fig. 8 dargestellt sind, und zwar die Arrheniussche Form I für die schlechter leitenden, konzentrierten Mischungen, die Kohlrauschsche Form II für die besser leitenden, verdünnten Mischungen. Temperaturablesungen erfolgten am Anfang und am Schluß jeder Beobachtungsreihe. Die für die Beobachtungstemperatur t gewonnenen Werte der Leitfähigkeiten wurden unter Zugrundelegung der von F. Kohlrausch ¹⁾

¹⁾ F. Kohlrausch und L. Holborn: „Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen“, S. 155, Leipzig 1898.

angegebenen Werte der Temperaturkoeffizienten auf eine einheitliche Temperatur von 20° C. umgerechnet.

Wir gehen nunmehr zur Mitteilung der Originalbeobachtungen selbst über:

Beobachtungen.

In folgendem bedeuten:

J = Stromstärke im Milli-Ampèremeter.

c_I, c_{II}, c_{III} = Galvanometerkonstanten.

n_0 = Ruhelage des Galvanometers.

n = Ablesung am Galvanometer.

a' = Beobachteter Ausschlag des Galvanometers = $n - n_0$.

α = auf Bogenmaß reduzierter Ausschlag des Galvanometers.

r = Vergleichswiderstand der Meßbrücke.

w_1, w_2, w_3 = Widerstände der Schaltungsschemata (Fig. 6 und 7).

E = Spannung zwischen den Abzweigungspunkten A und B.

e = elektromotorische Kraft der Widerstandszelle.

C_I, C_{II}, C_{III} = Widerstandskapazitäten.

W = Widerstand der Flüssigkeit.

t = Temperatur der Flüssigkeit.

z = spezifisches Leitungsvermögen der Flüssigkeit.

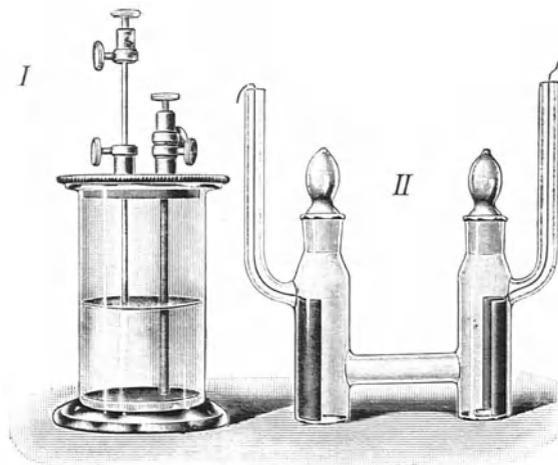


Fig. 8.

I. Eichung der Widerstandsgefäße.

Bei den im folgenden mitgeteilten Messungen wurden zwei verschiedene Widerstandsgefäße benutzt:

1. Ein zylindrisches Gefäß nach Arrhenius in der Ausführung von Hartmann & Braun (mit verstellbaren Elektroden). Fig. 8. I.
2. Ein H-Gefäß nach Kohlrausch aus Jenaer Normalglas. Fig. 8 II.

Die Elektroden beider Gefäße waren vor Beginn der Versuche mit Lummer-Kurlbaumscher Platinierungsflüssigkeit nach Vorschrift frisch platinirt worden.

Als Eichflüssigkeit diente gesättigte Gipslösung, für die bei verschiedenen Temperaturen folgendes Leitvermögen κ angegeben wird¹⁾:

$t =$	15 °	16 °	17 °	18 °	19 °	20 °	21 °
$\kappa =$	0,001742	0,001791	0,001841	0,001891	0,001940	0,001990	0,002039

Zu diesen Zahlen ist stets noch das Leitvermögen des zur Lösung benutzten destillierten Wassers zu addieren, das zu $3,52 \cdot 10^{-6} = \sim 4 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde.

Die Bestimmung des Widerstandes der mit dieser Eichflüssigkeit gefüllten Gefäße erfolgte mit der bereits erwähnten Telephonmeßbrücke und ergab folgende Resultate:

2. 8. 1904.

1. Gefäß von Arrhenius.

Elektrodenabstand etwa 31 mm.

a) Erste Beobachtungsreihe.

Vergleichswiderstand $r = 115,0 \Omega$.

$t = 22,27^\circ \text{C.}$ $22,25^\circ \text{C.}$ $22,26^\circ \text{C.}$ $22,21^\circ \text{C.}$ $22,22^\circ \text{C.}$

Einstellungen des Gleitkontaktes:

0,985	0,987	0,993	0,984
0,987	0,989	0,990	0,983
0,990	0,986	0,991	0,984
0,989	0,984	0,985	0,987
0,987	0,984	0,988	0,985
0,990	0,984	0,990	0,986
0,985	0,980	0,990	0,986
0,991	0,983	0,991	0,984
0,986	0,985	0,986	0,988
0,982	0,984	0,991	0,986
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
Mittel = 0,9872	0,9846	0,9895	0,9853

Hauptmittel = **0,9867**, also $W = 113,47 \Omega$.

Mittlere Temperatur: $t = 22,24^\circ \text{C.}$

Anmerkung: Die Temperatur war möglicherweise noch nicht vollkommen ausgeglichen, weil die Messungen bald nach der Füllung des Widerstandsgefäßes erfolgten; diese Beobachtungsreihe bekommt deshalb das Gewicht $\frac{1}{3}$.

¹⁾ Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Wied. Ann. 64 S. 440, 1898.

3. 8. 1904.

b) Zweite Beobachtungsreihe.

Vergleichswiderstand $r = 120,0 \Omega$.

$t = 20,45^\circ \text{C.}$ $20,47^\circ \text{C.}$ $20,50^\circ \text{C.}$ $20,52^\circ \text{C.}$ $20,53^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes.

0,955	0,959	0,960	0,962
0,960	0,965	0,961	0,964
0,960	0,963	0,960	0,960
0,955	0,962	0,959	0,962
0,960	0,961	0,961	0,961
0,959	0,963	0,960	0,961
0,961	0,965	0,960	0,963
0,960	0,962	0,959	0,964
0,960	0,964	0,962	0,960
0,959	0,963	0,960	0,958
Mittel = 0,9589	0,9627	0,9602	0,9615

Hauptmittel = **0,9608**, also $W = 115,30 \Omega$.

Mittlere Temperatur: $t = 20,49^\circ \text{C.}$

4. 8. 1904.

c) Dritte Beobachtungsreihe.

Vergleichswiderstand $r = 115,0 \Omega$.

$t = 21,73^\circ \text{C.}$ $21,79^\circ \text{C.}$ $21,80^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes:

0,969	0,976
0,973	0,977
0,976	0,972
0,971	0,975
0,979	0,974
0,975	0,973
0,973	0,974
0,975	0,976
0,978	0,973
0,974	0,975
Mittel = 0,9743	0,9745

Hauptmittel = **0,9744**, also $W = 112,06 \Omega$.

Mittlere Temperatur: $t = 21,77^\circ \text{C.}$

Hieraus ergeben sich folgende Widerstandskapazitäten C_1

Beobachtungsreihe Nr.	a)	b)	c)
Widerstandskapazität	0,2387	0,2327	0,2332
Gewicht der Messung ¹⁾	$\frac{1}{3}$	1	1

Hieraus Mittel: $C_1 = \mathbf{0,2338}$.

¹⁾ Vgl. Anmerkung auf Seite 101.

28. 3. 1905.

2. Gefäß von Arrhenius.

Elektrodenabstand etwa 53 mm.

Beobachtungsreihe.Vergleichswiderstand $r = 110,0 \Omega$. $t = 18,83^\circ \text{C.}$ $18,875^\circ \text{C.}$ $18,90^\circ \text{C.}$ $18,90^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes:

1,760	1,780	1,780
1,785	1,780	1,770
1,765	1,780	1,780
1,780	1,780	1,780
1,785	1,785	1,780
1,780	1,780	1,780
1,780	1,780	1,775
1,775	1,780	1,775
1,780	1,775	1,780
1,785	1,780	1,780

Mittel = 1,778 1,780 1,778

Hauptmittel = **1,779**, also $W = 195,69 \Omega$.Mittlere Temperatur: $t = 18,88^\circ \text{C.}$ Hieraus Widerstandskapazität: $C_{II} = \mathbf{0,3792}$.

31. 3. 1905.

3. H-Gefäß.**a) Erste Beobachtungsreihe.**Vergleichswiderstand $r = 1000 \Omega$. $t = 18,67^\circ \text{C.}$ $18,71^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes:

4,41	4,44
4,49	4,47
4,47	4,44
4,47	4,48
4,44	4,43

Mittel = 4,456 4,452

Hauptmittel = **4,454**, also $W = 4454,0 \Omega$.Mittlere Temperatur: $t = 18,69^\circ \text{C.}$

Anmerkung: Dieser Messungsreihe wird das Gewicht $\frac{1}{2}$ beigelegt, weil die Einstellungen an einer Stelle des Brückendrahtes liegen, an der die Ablesungen nicht so genau erfolgen können, wie bei den anderen Messungen, bei denen der mittlere Teil des Brückendrahtes benutzt wurde.

31. 3. 1905.

b) Zweite Beobachtungsreihe.Vergleichswiderstand $r = 4500 \Omega$. $t = 18,78^\circ \text{C.}$ $18,82^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes:

0,985	0,985
0,979	0,982
0,983	0,976
0,982	0,983
0,979	0,978

Mittel = 0,9816 0,9808

Hauptmittel = **0,9812**, also $W = 4415,4 \Omega$.Mittlere Temperatur: $t = 18,80^\circ \text{C.}$

31. 3. 1905.

c) Dritte Beobachtungsreihe.

Vergleichswiderstand $r = 4500 \Omega$. $t = 18,86^\circ \text{C.}$ $18,88^\circ \text{C.}$ $18,90^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes:

0,979	0,985
0,984	0,980
0,983	0,979
0,979	0,978
0,981	0,978

Mittel = 0,9812 0,9800

Hauptmittel = **0,9806**, also $W = 4412,7 \Omega$.Mittlere Temperatur: $t = 18,88^\circ \text{C}$

1. 4. 1905

d) Vierte Beobachtungsreihe.

Vergleichswiderstand $r = 4600 \Omega$. $t = 17,80^\circ \text{C.}$ $17,85^\circ \text{C.}$ $17,90^\circ \text{C.}$

Einstellung des Gleitkontaktes:

0,978	0,981
0,980	0,978
0,977	0,978
0,987	0,979
0,982	0,983
0,989	0,930
0,972	0,983
0,978	0,984
0,970	0,975
0,973	0,976

Mittel = 0,9786 0,9797

Hauptmittel = **0,9792**, also $W = 4504,3 \Omega$.Mittlere Temperatur: $t = 17,85^\circ \text{C}$.

Anmerkung: Dieser Messung ist das Gewicht 2 beizulegen, weil das Gefäß mit der früheren Gipslösung einen Tag lang gefüllt stehen geblieben war, während bei den vorhergehenden Messungsreihen die Gipslösung (allerdings nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Ausspülen mit der Gipslösung) nur 2 Stunden vor Beginn der Messungen mit der betreffenden Gipslösung gefüllt gestanden hatte.

Hieraus ergaben sich folgende Widerstandskapazitäten C_{III} :

Beobachtungsreihe Nr.	a)	b)	c)	d)
Widerstandskapazität	8,5918	8,5394	8,5518	8,5041
Gewicht der Messung	$\frac{1}{2}$	1	1	2

Hieraus Mittel: $C_{\text{III}} = 8,5323$.

II. Bestimmung der Galvanometerkonstanten.

25. 3. 1905.

Galvanometerkonstante c_I

$$\begin{array}{rcl}
 w_3 = 160\,000 \, \Omega & & E = 0,0812 \text{ Volt} \\
 n_0 = 534,0 & 534,8 & 535,0 \\
 n = & 845,0 & 845,7
 \end{array}$$

Hieraus $\alpha' = 310,7$ $\alpha = 308,6$ Also $c_I = 16,440 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro mm Ausschlag.

27. 3. 1905.

Galvanometerkonstante c_{II}

$$\begin{array}{rcl}
 w_3 = 160\,000 \, \Omega & & E = 0,0811 \text{ Volt} \\
 n_0 = 500,3 & 500,9 & 501,2 \\
 n = & 809,2 & 809,8
 \end{array}$$

Hieraus $\alpha' = 308,65$ $\alpha = 306,65$ Also $c_{II} = 16,524 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro mm Ausschlag.

29. 3. 1905.

Galvanometerkonstante c_{III}

$$\begin{array}{rcl}
 w_3 = 160\,000 \, \Omega & & E = 0,08025 \text{ Volt} \\
 n_0 = 503,3 & 504,0 & 504,3 \\
 n = & 811,7 & 811,8
 \end{array}$$

Hieraus $\alpha' = 307,9$ $\alpha = 305,9$ Also $c_{III} = 16,391 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro mm Ausschlag.

3. 4. 1905.

Galvanometerkonstante c_{IV}

$$\begin{array}{rcl}
 w_3 = 160\,000 \, \Omega & & E = 0,1007 \text{ Volt} \\
 n_0 = 529,7 & 530,5 & 531,0 \\
 n = & 914,3 & 914,9
 \end{array}$$

Hieraus $\alpha' = 384,17$ $\alpha = 380,30$ Also $c_{IV} = 16,543 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro mm Ausschlag.

Bei den einzelnen im folgenden mitgeteilten Widerstandsmessungen mittels des Galvanometers ist stets besonders angegeben, welche dieser vier Galvanometerkonstanten für die betreffende Messungsreihe gültig ist.

III. Messung der elektrischen Leitfähigkeiten.

2. 8. 1904.

1. Essigsäure von 43,9 Prozent.

Gemessen mit der Telephonmeßbrücke.

Zugehörige Widerstandskapazität $C_1 = 0,2338$ Vergleichswiderstand $r = 240 \Omega$.

Einstellung des Gleitkontaktes:

$t = 21,84^\circ \text{ C.}$	$21,84^\circ \text{ C.}$	$21,85^\circ \text{ C.}$	$21,84^\circ \text{ C.}$	$21,87^\circ \text{ C.}$
0,967	0,964	0,966	0,964	0,964
0,966	0,964	0,965	0,965	0,965
0,966	0,966	0,967	0,966	0,966
0,966	0,963	0,966	0,966	0,966
0,966	0,965	0,967	0,967	0,967
0,967	0,966	0,964	0,964	0,964
0,968	0,964	0,967	0,967	0,964
0,967	0,966	0,963	0,963	0,964
0,966	0,966	0,963	0,963	0,965
0,969	0,963	0,968	0,968	0,965
<hr/>				
Mittel = 0,9668	0,9647	0,9656	0,9650	

Hauptmittel = **2,9655**, also $W = 231,72 \Omega$.Hieraus $\kappa = 1009,0 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 21,85^\circ \text{ C.}$

2. 8. 1904.

2. Essigsäure von 50,22 Prozent.

Gemessen mit der Telephonmeßbrücke.

Zugehörige Widerstandskapazität $C_1 = 0,2338$ Vergleichswiderstand $r = 310 \Omega$.

Einstellung des Gleitkontaktes:

$t = 21,49^\circ \text{ C.}$	$21,49^\circ \text{ C.}$	$21,51^\circ \text{ C.}$	$21,54^\circ \text{ C.}$	$21,58^\circ \text{ C.}$
0,980	0,973	0,977	0,979	0,979
0,982	0,980	0,975	0,978	0,978
0,978	0,974	0,975	0,978	0,978
0,979	0,974	0,978	0,979	0,979
0,976	0,973	0,978	0,977	0,977
0,984	0,976	0,978	0,978	0,978
0,977	0,979	0,980	0,975	0,975
0,984	0,980	0,979	0,976	0,976
0,980	0,979	0,978	0,977	0,977
0,980	0,977	0,980	0,977	0,977
<hr/>				
Mittel = 0,9800	0,9765	0,9778	0,9774	

Hauptmittel = **0,9779**, also $W = 303,15 \Omega$.Hieraus $\kappa = 771,2 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 21,52^\circ \text{ C.}$

1. 8. 1904.

3. Essigsäure von 67,8 Prozent.

Gemessen mit der Telephonmeßbrücke.

Zugehörige Widerstandskapazität $C_1 = 0,2338$ Vergleichswiderstandskapazität $r = 900 \Omega$.

Einstellung des Gleitkontaktes:

$t = 22,38^\circ \text{ C.}$	$22,40^\circ \text{ C.}$	$22,41^\circ \text{ C.}$	$22,42^\circ \text{ C.}$	$22,43^\circ \text{ C.}$
0,943	0,944	0,949	0,947	
0,943	0,942	0,947	0,947	
0,949	0,947	0,949	0,943	
0,944	0,943	0,946	0,944	
0,949	0,945	0,948	0,945	
0,947	0,948	0,947	0,948	
0,948	0,944	0,948	0,948	
0,943	0,946	0,947	0,945	
0,947	0,947	0,947	0,946	
0,947	0,948	0,948	0,946	
<hr/>				
Mittel = 0,9460	0,9454	0,9476	0,9459	

Hauptmittel = **0,9462**, also $W = 851,58 \Omega$.Hieraus $\kappa = 274,6 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 22,41^\circ \text{ C.}$

1. 8. 1904.

4. Essigsäure von 78,0 Prozent.

Gemessen mit der Telephonmeßbrücke.

Zugehörige Widerstandskapazität $C_1 = 0,2338$ Vergleichswiderstand $r = 2400 \Omega$.

Einstellung des Gleitkontaktes:

$t = 22,20^\circ \text{ C.}$	$22,25^\circ \text{ C.}$	$22,28^\circ \text{ C.}$	$22,29^\circ \text{ C.}$	$22,31^\circ \text{ C.}$
0,984	0,973	0,977	0,982	
0,978	0,971	0,975	0,978	
0,980	0,975	0,978	0,973	
0,980	0,969	0,988	0,973	
0,984	0,978	0,987	0,975	
0,976	0,970	0,978	0,979	
0,979	0,975	0,980	0,980	
0,975	0,973	0,980	0,979	
0,980	0,980	0,978	0,971	
0,981	0,975	0,984	0,972	
<hr/>				
Mittel = 0,9797	0,9739	0,9805	0,9762	

Hauptmittel = **0,9776**, also $W = 2346,2 \Omega$.Hieraus $\kappa = 99,65 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 22,27^\circ \text{ C.}$

5. Essigsäure von 87,6 Prozent.

1. 8. 1904.

a) Erste Beobachtungsreihe.

Gemessen mit der Telephonmeßbrücke.

Zugehörige Widerstandskapazität $C_I = 0,2338$ Vergleichswiderstand $r = 10\,000 \Omega$.

Einstellung des Gleitkontaktes:

$t = 21,90^\circ \text{C.}$	21,93° C.	21,95° C.	22,00° C.	22,01° C.
1,060	1,070	1,075	1,070	
1,065	1,070	1,070	1,065	
1,075	1,080	1,065	1,055	
1,070	1,060	1,065	1,065	
1,065	1,065	1,065	1,065	
1,050	1,080	1,060	1,060	
1,050	1,060	1,065	1,070	
1,065	1,065	1,070	1,060	
1,065	1,070	1,060	1,060	
1,080	1,075	1,050	1,060	
Mittel =	1,0645	1,0695	1,0645	1,0630

Hauptmittel = **1,0654**, also $W = 10\,654 \Omega$.Hieraus $\alpha = 21,94 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 21,96^\circ \text{C.}$

Dieser Wert erhält bei der Bildung des Hauptmittels nur das Gewicht $1/2$, weil an der benutzten Stelle des Meßdrahtes wegen der größeren Teilungsintervalle keine so genaue Ablesung möglich war, wie bei der folgenden Reihe.

19. 10. 1904.

b) Zweite Beobachtungsreihe.

Gemessen mit der Telephonmeßbrücke.

Zugehörige Widerstandskapazität $C_I = 0,2338$ Vergleichswiderstand $r = 10\,000 \Omega$.

Einstellung des Gleitkontaktes:

	$t = 19,89^\circ \text{C.}$	19,85° C.		
0,923	0,933	0,918	0,924	0,928
0,930	0,933	0,923	0,918	0,913
0,920	0,928	0,940	0,924	0,922
0,933	0,911	0,921	0,933	0,923
0,915	0,935	0,921	0,921	0,931
Mittel = 0,9242	0,9280	0,9246	0,9240	0,9234

Hauptmittel = **0,9248**, also $W = 10\,813,1 \Omega$.Hieraus $\alpha = 21,62 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 19,87^\circ \text{C.}$

Bei dieser Messungsreihe waren Vergleichswiderstand r und Widerstandsgefäß W miteinander vertauscht worden, um an einer in kleinere Intervalle geteilten Stelle des Meßdrahtes und in der Mitte desselben arbeiten zu können. Um W zu berechnen, war also der Vergleichswiderstand r nicht wie sonst mit der Ablesung am Gleitkontakt zu multiplizieren, sondern durch dieselbe zu dividieren.

29. 3. 1905.

c) Dritte Beobachtungsreihe. (Vgl. Fig. 9 Seite 119).

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{III} = 16,391 \cdot 10^{-10}$ Zugehörige Widerstandskapazität $C_{III} = 8,5323$ Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 502,7 \\ n = 514,0 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha = 11,3.$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 402\,500 \, \Omega$,also $e = 0,00746$ Volt. α) **Stromrichtung I.**

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	
0'	30''	820,0	$t = 18,83^\circ \text{ C.}$
0'	45''	820,2	$J = 0,1005 \text{ Amp.}$
1'	0''	820,4	$w_2 = 1 \, \Omega$
1'	15''	820,6	$n_0 = 502,5$
1'	30''	820,7	
1'	45''	820,8	$E = 0,2010 \text{ Volt}$
2'	0''	820,9	$e = 0,0078 \text{ Volt}^*)$
2'	15''	820,9	$n = 819,6$
2'	30''	821,0	$\alpha' = 317,1$
2'	45''	821,1	$\alpha = 314,9$
3'	0''	821,2	$W_I = 404\,530 \, \Omega.$

*) Mittel aus der dieser Messungsreihe vorhergehenden und nachfolgenden Bestimmung von e .

 β) **Stromrichtung II.**

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	
0'	30''	797,0	$t = 18,94^\circ \text{ C.}$
0'	45''	—	$J = 0,1005 \text{ Amp.}$
1'	0''	797,3	$w_2 = 1 \, \Omega$
1'	15''	797,4	$n_0 = 503,0$
1'	30''	797,5	
1'	45''	797,6	$E = 0,2010 \text{ Volt}$
2'	0''	797,7	$e = 0,0078 \text{ Volt}^*)$
2'	15''	797,7	$n = 796,9$
2'	30''	797,8	$\alpha' = 293,9$
2'	45''	798,0	$\alpha = 292,2$
3'	0''	798,0	$W_{II} = 403\,390 \, \Omega.$

*) Vergleiche die Anmerkung der vorhergehenden Messung α).

Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 503,2 \quad 503,2 \\ n = 515,3 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha = 12,1$$

also $e = 0,00798$ Volt.Hieraus $W = 403\,960 \, \Omega$,also $\alpha = 21,15 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 18,89^\circ \text{ C.}$

29. 3. 1905. **d) Vierte Beobachtungsreihe.** (Vgl. Fig. 10 Seite 119.)

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{III} = 16,391 \cdot 10^{-10}$

Zugehörige Widerstandskapazität $C_{III} = 8,5323$

α) Stromrichtung I.

Zeit	Galvanometer- Ablesung		
0' 0''	n		
0' 30''	882,7	$t = 19,08^\circ \text{ C.}$	
0' 45''	883,0	$J = 0,1203 \text{ Amp.}$	
1' 0''	883,2	$u_2 = 1 \ \Omega$	
1' 15''	883,4	$n_0 = 503,0$	
1' 30''	883,5		
1' 45''	883,6	$E = 0,2406 \text{ Volt}$	
2' 0''	883,7	$e = 0,0085 \text{ Volt *)}$	*) Vgl. die Anmerkung der vorigen Reihe.
2' 15''	883,9	$n = 882,1$	
2' 30''	884,0	$\alpha' = 379,1$	
2' 45''	884,1	$\alpha = 375,4$	
3' 0''	884,1	$W_I = 404 \ 830 \ \Omega.$	

β) Stromrichtung II.

Zeit	Galvanometer- Ablesung		
0' 0''	n		
0' 30''	858,9	$t = 19,19^\circ \text{ C.}$	
0' 45''	859,0	$J = 0,1202 \text{ Amp.}$	
1' 0''	859,3	$u_2 = 1 \ \Omega$	
1' 15''	859,4	$n_0 = 503,3$	
1' 30''	859,5		
1' 45''	859,6	$E = 0,2404 \text{ Volt}$	
2' 0''	859,7	$e = 0,0085 \text{ Volt *)}$	*) Vgl. die Anmerkung der vorigen Reihe.
2' 15''	859,7	$n = 858,7$	
2' 30''	859,7	$\alpha' = 355,4$	
2' 45''	859,7	$\alpha = 352,3$	
3' 0''	859,8	$W_{II} = 401 \ 580 \ \Omega.$	

Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung II.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 504,3 \quad 504,0 \\ n = \quad \quad 490,6 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha = 13,6$$

also $e = 0,008 \ 98 \text{ Volt.}$

Hieraus $W = 403 \ 210 \ \Omega,$

also $\alpha = 21,16 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 19,14^\circ \text{ C.}$

29. 3. 1905.

6. Essigsäure von 97,5 Prozent.a) **Erste Beobachtungsreihe.** (Vgl. Fig. 11, Seite 119).

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{III} = 16,391 \cdot 10^{-10}$ Zugehörige Widerstandskapazität $C_{III} = 8,5323$ Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 500,0 \\ n = 501,0 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha = 1,0$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 5\,815\,000 \, \Omega$,
also $e = 0,0095$ Volt. **α) Stromrichtung I.**

Zeit	Galvanometer- Ablesung	
0'	n	$t = 16,70^\circ \text{ C.}$
0' 30''	813,7	$J = 0,1140 \text{ Amp.}$
0' 45''	814,0	$w_2 = 25 \, \Omega$
1' 0''	814,1	$n_0 = 500,0$
1' 15''	814,2	
1' 30''	814,4	$E = 2,9640 \text{ Volt}$
1' 45''	814,6	$e = 0,0095 \text{ Volt}$
2' 0''	814,7	$n = 813,3$
2' 15''	814,7	$\alpha' = 313,3$
2' 30''	814,7	$\alpha = 311,2$
2' 45''	814,9	$W_I = 5\,829\,300 \, \Omega.$
3' 0''	815,0	

 β) Stromrichtung II.

Zeit	Galvanometer- Ablesung	
0'	n	$t = 16,85^\circ \text{ C.}$
0' 30''	813,0	$J = 0,1137 \text{ Amp.}$
0' 45''	813,3	$w_2 = 25 \, \Omega$
1' 0''	813,5	$n_0 = 500,8$
1' 15''	813,7	
1' 30''	813,8	$E = 2,9562 \text{ Volt}$
1' 45''	814,0	$e = 0,0095 \text{ Volt}$
2' 0''	814,1	$n = 812,5$
2' 15''	814,2	$\alpha' = 311,7$
2' 30''	814,3	$\alpha = 309,6$
2' 45''	814,3	$W_{II} = 5\,806\,700 \, \Omega.$
3' 0''	814,4	

Hieraus $W = 5\,818\,000 \, \Omega$,also $\kappa = 1,467 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 16,78^\circ \text{ C.}$

29. 3. 1905. b) **Zweite Beobachtungsreihe.** (Vgl. Fig. 12 Seite 119.)

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{III} = 16,391 \cdot 10^{-10}$

Zugehörige Widerstandskapazität $C_{III} = 8,5323$

α) **Stromrichtung I.**

Zeit	Galvanometer- Ablesung	
0'	<i>n</i>	
0' 30"	862,9	$t = 17,04^\circ \text{ C.}$
0' 45"	863,2	$J = 0,1085 \text{ Amp.}$
1' 0"	863,4	$w_2 = 30 \ \Omega$
1' 15"	863,7	$n_0 = 501,2$
1' 30"	863,9	
1' 45"	864,0	$E = 3,3635 \text{ Volt}$
2' 0"	864,2	$e = 0,0095 \text{ Volt}$
2' 15"	864,3	$n = 862,3$
2' 30"	864,4	$\alpha' = 361,1$
2' 45"	864,5	$\alpha = 357,9$
3' 0"	864,7	$W_I = 5\,749\,800 \ \Omega.$

β) **Stromrichtung II.**

Zeit	Galvanometer- Ablesung	
0' 0"	<i>n</i>	
0' 30"	863,9	$t = 17,30^\circ \text{ C.}$
0' 45"	864,4	$J = 0,1084 \text{ Amp.}$
1' 0"	864,7	$w_2 = 30 \ \Omega$
1' 15"	864,9	$n_0 = 501,4$
1' 30"	865,0	
1' 45"	865,2	$E = 3,3604 \text{ Volt}$
2' 0"	865,3	$e = 0,0095 \text{ Volt}$
2' 15"	865,4	$n = 863,4$
2' 30"	865,6	$\alpha' = 362,0$
2' 45"	865,7	$\alpha = 358,8$
3' 0"	865,8	$W_{II} = 5\,697\,700 \ \Omega.$

Bestimmung der elektromotorischen Kraft *e*. (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 501,7 \\ n = 502,7 \end{array} \right\} \text{ Hieraus } \alpha = 1,0$$

also $e = 0,0095 \text{ Volt.}$

Hieraus $W = 5\,723\,800 \ \Omega,$

also $\kappa = 1,491 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 17,17^\circ \text{ C.}$

27. 3. 1905.

c) **Dritte Beobachtungsreihe.** (Vgl. Fig. 13 Seite 119.)

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{II} = 16,524 \cdot 10^{-10}$ Zugehörige Widerstandskapazität $C_{II} = 0,3792$ Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)
$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 498,3 \\ n = 588,3 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha' = 90,0 \text{ und } \alpha = 89,9$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 258\,250 \, \Omega$,
also $e = 0,0384$ Volt.

 α) **Stromrichtung I.**

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 17,90^\circ \text{ C.}$
0'	30''	826,2	$J = 0,1018 \text{ Amp.}$
0'	45''	826,3	$w_2 = 0 \, \Omega$
1'	0''	826,4	$n_0 = 498,3$
1'	15''	826,5	
1'	30''	826,3	$E = 0,1018 \text{ Volt}$
1'	45''	826,6	$e = 0,0384 \text{ Volt}$
2'	0''	826,2	$n = 826,0$
2'	15''	826,4	$\alpha' = 327,7$
2'	30''	826,6	$\alpha = 325,3$
2'	45''	826,2	$W_I = 260\,830 \, \Omega.$
3'	0''	826,7	

 β) **Stromrichtung II.**

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 18,12^\circ \text{ C.}$
0'	30''	651,4	$J = 0,1017 \text{ Amp.}$
0'	45''	651,2	$w_2 = 0 \, \Omega$
1'	0''	651,4	$n_0 = 499,3$
1'	15''	651,1	
1'	30''	651,3	$E = 0,1017 \text{ Volt}$
1'	45''	651,0	$e = 0,0384 \text{ Volt}$
2'	0''	651,2	$n = 651,3$
2'	15''	651,0	$\alpha' = 152,0$
2'	30''	651,1	$\alpha = 151,8$
2'	45''	651,0	$W_{II} = 252\,360 \, \Omega.$
3'	0''	651,1	

Hieraus $W = 256\,595 \, \Omega$,also $\kappa = 1,478 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 18,01^\circ \text{ C.}$

27. 3. 1905. d) Vierte Beobachtungsreihe. (Vgl. Fig. 14 Seite 120).

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{II} = 16,524 \cdot 10^{-10}$ Zugehörige Widerstandskapazität $C_{II} = 0,3792$

α) Stromrichtung I.

Zeit	Galvanometer- Ablesung	
0' 0''	n	$t = 18,31^\circ \text{ C.}$
0' 30''	827,5	$J = 0,1017 \text{ Amp.}$
0' 45''	827,6	$w_2 = 0 \ \Omega$
1' 0''	827,6	$n_0 = 499,6$
1' 15''	827,6	
1' 30''	827,4	$E = 0,1017 \text{ Volt}$
1' 45''	827,5	$e = 0,0367 \text{ Volt}^*)$
2' 0''	827,4	$n = 827,7$
2' 15''	827,4	$\alpha' = 328,1$
2' 30''	827,2	$\alpha = 325,7$
2' 45''	827,2	$W_I = 257\ 160 \ \Omega.$
3' 0''	827,1	

*) Aus den Messungen von e am Anfang und am Schluß der Messungsreihen proportional auf die dazwischen liegenden Reihen verteilt.

β) Stromrichtung II.

Zeit	Galvanometer- Ablesung	
0' 0''	n	$t = 18,45^\circ \text{ C.}$
0' 30''	656,8	$J = 0,10165 \text{ Amp.}$
0' 45''	656,5	$w_2 = 0 \ \Omega$
1' 0''	656,6	$n_0 = 500,0$
1' 15''	656,4	
1' 30''	656,3	$E = 0,10165 \text{ Volt}$
1' 45''	656,3	$e = 0,0367 \text{ Volt}^*)$
2' 0''	656,0	$n = 656,7$
2' 15''	656,1	$\alpha' = 156,7$
2' 30''	656,1	$\alpha = 156,4$
2' 45''	656,0	$W_{II} = 251\ 050 \ \Omega.$
3' 0''	656,0	

*) Vgl. die Anmerkung zur vorigen Messungsreihe.

Hieraus $W = 254105 \ \Omega$,also $\kappa = 1,492 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 18,38^\circ \text{ C.}$

27. 3. 1905.

e) Fünfte Beobachtungsreihe. (Vgl. Fig. 15 Seite 120.)

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{II} = 16,524 \cdot 10^{-10}$ Zugehörige Widerstandskapazität $C_{II} = 0,3792$

α) Stromrichtung I.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 18,70^\circ \text{ C.}$
0'	30''	876,1	$J = 0,1216 \text{ Amp.}$
0'	45''	876,1	$w_2 = 0 \Omega$
1'	0''	876,0	$n_0 = 500,0$
1'	15''	876,0	
1'	30''	876,0	$E = 0,1216 \text{ Volt}$
1'	45''	875,9	$e = 0,0351 \text{ Volt}^*)$
2'	0''	875,8	$n = 876,2$
2'	15''	875,9	$\alpha' = 376,2$
2'	30''	875,7	$\alpha = 372,5$
2'	45''	875,5	$W_I = 254\,580 \Omega.$
3'	0''	875,4	

*) Vgl. die Anmerkung
auf der vorhergehenden
Seite.

β) Stromrichtung II.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 18,85^\circ \text{ C.}$
0'	30''	710,7	$J = 0,12125 \text{ Amp.}$
0'	45''	710,7	$w_2 = 0 \Omega$
1'	0''	710,7	$n_0 = 500,2$
1'	15''	710,5	
1'	30''	710,4	$E = 0,12125 \text{ Volt}$
1'	45''	710,3	$e = 0,0351 \text{ Volt}^*)$
2'	0''	710,3	$n = 711,0$
2'	15''	710,2	$\alpha' = 210,8$
2'	30''	710,0	$\alpha = 210,1$
2'	45''	710,0	$W_{II} = 248\,140 \Omega.$
3'	0''	710,0	

*) Vgl. die Anmerkung
auf der vorhergehenden
Seite.Hieraus $W = 251\,360 \Omega,$ also $\kappa = 1,509 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 18,78^\circ \text{ C.}$

27. 3. 1905. f) Sechste Beobachtungsreihe. (Vgl. Fig. 16 Seite 120.)

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{II} = 16,524 \cdot 10^{-10}$

Zugehörige Widerstandskapazität $C_{II} = 0,3792$

α) Stromrichtung I.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 19,00^\circ \text{ C.}$
0'	30''	778,7	$J = 0,0811 \text{ Amp.}$
0'	45''	778,8	$w_2 = 0 \ \Omega$
1'	0''	778,8	$n_0 = 500,3$
1'	15''	778,6	
1'	30''	778,6	
1'	45''	778,5	$E = 0,0811 \text{ Volt}$
2'	0''	778,5	$e = 0,0334 \text{ Volt}$
2'	15''	778,4	$n = 779,0$
2'	30''	778,4	$\alpha' = 278,7$
2'	45''	778,3	$\alpha = 277,2$
3'	0''	778,3	$W_I = 249\,980 \ \Omega.$

β) Stromrichtung II.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 19,11^\circ \text{ C.}$
0'	30''	617,3	$J = 0,0811 \text{ Amp.}$
0'	45''	617,3	$w_2 = 0 \ \Omega$
1'	0''	617,2	$n_0 = 500,4$
1'	15''	617,1	
1'	30''	617,1	$E = 0,0811 \text{ Volt}$
1'	45''	617,0	$e = 0,0334 \text{ Volt}$
2'	0''	617,0	$n = 617,5$
2'	15''	617,0	$\alpha' = 117,1$
2'	30''	616,8	$\alpha = 117,0$
2'	45''	616,8	$W_{II} = 246\,730 \ \Omega.$
3'	0''	616,7	

Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 500,7 \quad 500,3 \\ n = \quad 582,1 \end{array} \right\} \text{ Hieraus } \alpha' = 81,6 \text{ und } \alpha = 81,5$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 248\,500 \ \Omega$ (aus α und β),

also $e = 0,0334 \text{ Volt.}$

Hieraus $W = 248\,355 \ \Omega,$

also $\kappa = 1,527 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 19,06^\circ \text{ C.}$

24. 3. 1905. **7. Essigsäure von 99,6 Prozent.** (Vgl. Fig. 17 Seite 120.)

Galvanometrisch gemessen.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_I = 16,440 \cdot 10^{-10}$ Zugehörige Widerstandskapazität $C_{II} = 0,3792$ **a) Erste Beobachtungsreihe.**Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 507,5 \\ n = 507,8 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha = 0,3.$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 7\,072\,500 \, \Omega$,also $e = 0,0035$ Volt. **α) Stromrichtung I.**

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 19,57^\circ \text{ C.}$
0'	30''	723,0	$J = 0,1187 \text{ Amp.}$
0'	45''	723,3	$w_2 = 20 \, \Omega$
1'	0''	723,7	$n_0 = 508,5$
1'	15''	724,0	
1'	30''	724,2	$E = 2,4927 \text{ Volt}$
1'	45''	724,5	$e = 0,0035 \text{ Volt}$
2'	0''	724,8	$n = 722,2$
2'	15''	725,0	$\alpha' = 213,7$
2'	30''	725,1	$\alpha = 213,0$
			$W_I = 7\,128\,500 \, \Omega.$

 β) Stromrichtung II.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 19,94^\circ \text{ C.}$
0'	30''	735,1	$J = 0,1183 \text{ Amp.}$
0'	45''	735,3	$w_2 = 20 \, \Omega$
1'	0''	735,7	$n_0 = 518,9$
1'	15''	735,8	
1'	30''	736,0	$E = 2,4843 \text{ Volt}$
1'	45''	736,2	$e = 0,0035 \text{ Volt}$
2'	0''	736,3	$n = 734,7$
2'	15''	736,6	$\alpha' = 215,8$
2'	30''	736,7	$\alpha = 215,1$
2'	45''	737,0	$W_{II} = 7\,015\,400 \, \Omega.$
3'	0''	737,1	

Hieraus $W = 7\,071\,950 \, \Omega$,also $\kappa = 0,0536 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 19,76^\circ \text{ C.}$

24. 3. 1905. **b) Zweite Beobachtungsreihe.** (Vgl. Fig. 18 S. 120.)

Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 522,5 \\ n = 522,8 \end{array} \right\} \text{Hieraus } \alpha = 0,3.$$

Vorläufig berechneter Widerstand: $W = 6\,957\,500 \, \Omega$
also $e = 0,0034$ Volt.

α) Stromrichtung I.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 20,13 \, ^\circ \text{C.}$
0'	30''	740,8	$J = 0,1183 \text{ Amp.}$
0'	45''	741,2	$w_2 = 20 \, \Omega$
1'	0''	741,4	$n_0 = 522,7$
1'	15''	741,7	
1'	30''	741,8	
1'	45''	742,0	$E = 2,4843 \text{ Volt}$
2'	0''	742,1	$e = 0,0034 \text{ Volt}$
2'	15''	742,3	$n = 740,1$
2'	30''	742,4	$\alpha' = 217,4$
2'	45''	742,5	$\alpha = 216,7$
3'	0''	742,7	$W_I = 6\,982\,900 \, \Omega.$

β) Stromrichtung II.

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 20,30 \, ^\circ \text{C.}$
0'	30''	744,2	$J = 0,1183 \text{ Amp.}$
0'	45''	744,6	$w_2 = 20 \, \Omega$
1'	0''	744,8	$n_0 = 525,8$
1'	15''	744,9	
1'	30''	745,0	
1'	45''	745,2	$E = 2,4843 \text{ Volt}$
2'	0''	745,3	$e = 0,0034 \text{ Volt}$
2'	15''	745,4	$n = 744,0$
2'	30''	745,7	$\alpha' = 218,2$
2'	45''	745,8	$\alpha = 217,5$
3'	0''	745,8	$W_{II} = 6\,938\,200 \, \Omega.$

Hieraus $W = 6\,960\,550 \, \Omega$,
also $\kappa = 0,0546 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 20,22 \, ^\circ \text{C.}$

Graphische Darstellungen der Galvanometerablesungen
(zu Seite 109 bis 118).

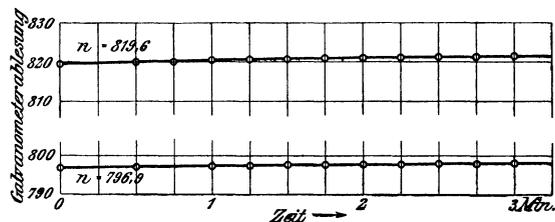


Fig. 9.

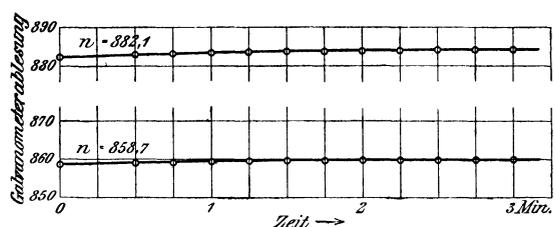


Fig. 10.

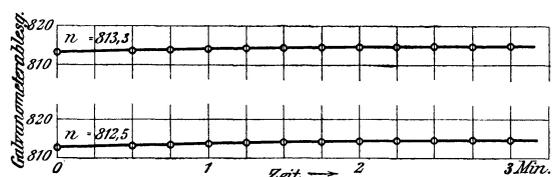


Fig. 11.

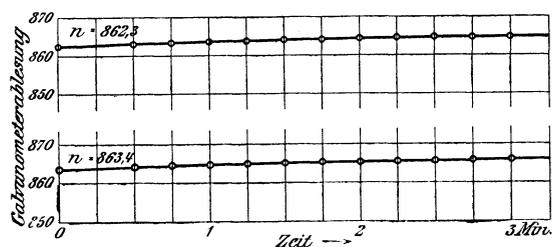


Fig. 12.

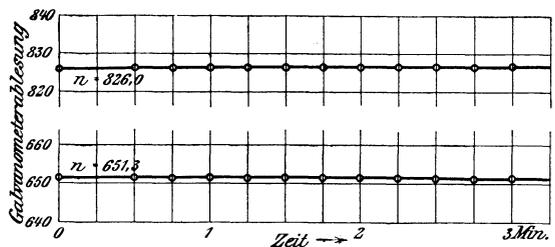


Fig. 13.

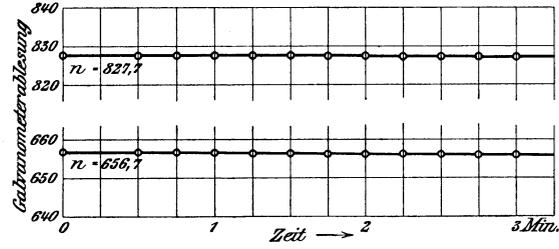


Fig. 14.

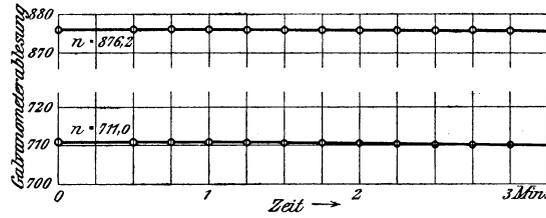


Fig. 15.

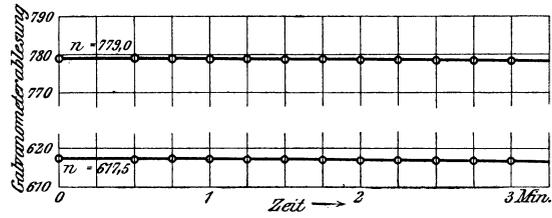


Fig. 16.

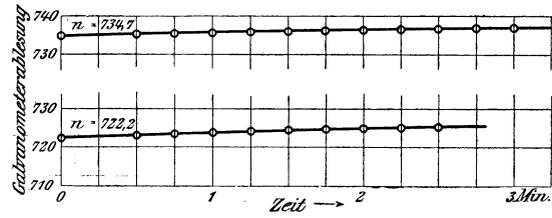


Fig. 17.

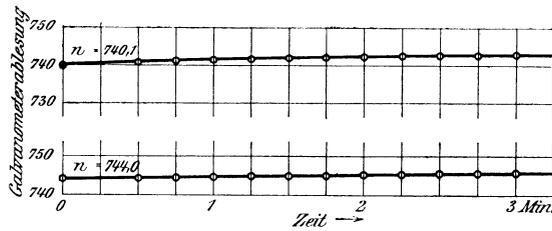


Fig. 18.

IV. Beobachtungen
zur Bestimmung der Änderung der elektromotorischen Kraft
der Widerstandszelle bei Stromdurchgang. (Vgl. S. 97 und 98.)

3. 4. 1905.

Arrheniussches Gefäß.

Elektroden blank (also nicht platinirt, um den Einfluß der Polarisierung zu verstärken,) und auf etwa 4 mm einander genähert.

Zugehörige Galvanometerkonstante $c_{1V} = 16,543 \cdot 10^{-10}$

Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung I.)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 528,3 \\ n = 426,1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 528,1 \\ 426,1 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_0 \\ n \end{array}} \right\} \text{Hieraus } a' = 102,1 \text{ und } a = 102,0$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 202\,530 \, \Omega$, also $e = 0,0342$ Volt.

a) Stromrichtung I.

Zeit		Galvanometer- ablesung	
0'	0''	n	$t = 17,92^\circ \text{ C.}$
0'	30''	712,4	$J = 0,1007 \text{ Amp.}$
0'	45''	710,0	$w_2 = 0 \, \Omega$
1'	0''	708,2	$n_0 = 528,0$
1'	15''	706,6	
1'	30''	705,0	$E = 0,1007 \text{ Volt}$
1'	45''	703,9	$e = 0,0342 \text{ Volt}$
2'	0''	702,9	$n = 719,0$
2'	15''	701,8	$a' = 191,0$
2'	30''	701,0	$a = 190,5$
2'	45''	700,2	$W_1 = 211\,010 \, \Omega.$
3'	0''	699,5	

Bestimmung der elektromotorischen Kraft e . (Stromrichtung II)

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 528,7 \\ n = 633,2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 528,8 \\ 633,2 \end{array} \text{ Hieraus } \alpha' = 104,4 \text{ und } \alpha = 104,3.$$

Vorläufig berechneter Widerstand $W' = 202\,530 \, \Omega$, also $e = 0,0349$ Volt. **β) Stromrichtung II.**

Zeit		Galvanometer- Ablesung	
0'	0''	n	$t = 17,99^\circ \text{ C.}$
0'	30''	933,0	$J = 0,1007 \text{ Amp.}$
0'	45''	928,3	$w_2 = 0 \, \Omega$
1'	0''	925,0	$n_0 = 528,8$
1'	15''	922,0	
1'	30''	919,5	$E = 0,1007 \text{ Volt}$
1'	45''	917,0	$e = 0,0349 \text{ Volt}$
2'	0''	915,3	$n = 945,3$
2'	15''	913,7	$\alpha' = 416,5$
2'	30''	912,2	$\alpha = 411,6$
2'	45''	911,0	$W_{II} = 200\,710 \, \Omega.$
3'	0''	909,8	

Hieraus $W = 205\,860 \, \Omega$.

Mit Hilfe dieses Wertes für den Widerstand W berechnet sich für die vorige Messungsreihe α) (Stromrichtung I) die eigenelektromotorische Kraft (in Volt) der Widerstandszelle für die einzelnen Zeitpunkte der Beobachtung zu $e = E - \alpha c W$ (vgl. S. 98). In der folgenden Tabelle sind die zur Berechnung von e erforderlichen auf Bogenmaß reduzierten Galvanometerausschläge α sowie die Werte von e selbst zusammengestellt:

Zeit		α	e in Volt
0'	0''	190,5	0,0359
0'	30''	183,9	0,0381
0'	45''	181,5	0,0389
1'	0''	179,7	0,0395
1'	15''	178,1	0,0401
1'	30''	176,5	0,0406
1'	45''	175,4	0,0410
2'	0''	174,4	0,0413
2'	15''	173,3	0,0417
2'	30''	172,5	0,0420
2'	45''	171,7	0,0422
3'	0''	171,0	0,0425

Diese Werte e sind nun in Fig. 20 graphisch dargestellt.

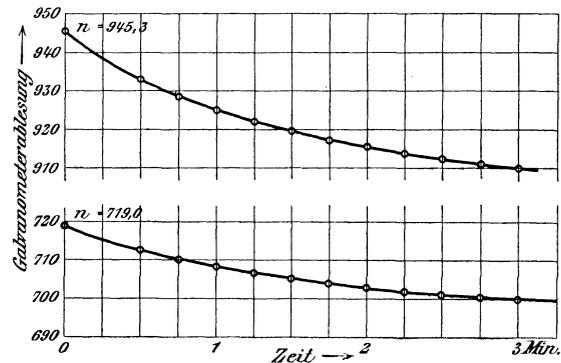


Fig. 19.

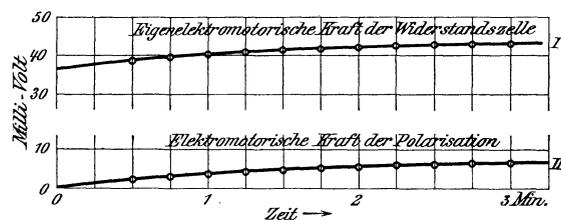


Fig. 20.

Reduktion der Leitfähigkeitsmessungen auf die einheitliche Temperatur von 20° C.

Zur Umrechnung der auf S. 106 bis S. 118 mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen auf die einheitliche Temperatur von 20° C. wurden die von F. Kohlrausch¹⁾ gemessenen Werte für die Temperaturkoeffizienten von Essigsäure-Wassermischungen benutzt. Trägt man dieselben als Funktion des Prozentgehalts an reiner Essigsäure auf, so erhält man die in Fig. 21 durch kleine Kreise markierten Punkte, zwischen denen noch die durch

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, S. 245, 1876, ferner F. Kohlrausch u. L. Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte“, S. 155, Leipzig 1898.

kleine Kreuze markierten Punkte von Kohlrausch interpoliert sind, so daß der Verlauf der Temperaturkoeffizienten durch die gestrichelte Kurve dargestellt sein würde. Richtiger erscheint es jedoch in diesem Falle, anstatt der rechnerischen Interpolation durch die beobachteten Punkte eine ausgleichende

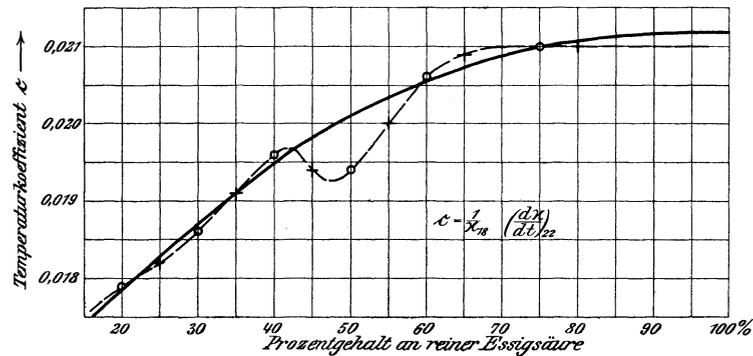


Fig. 21.

Kurve zu ziehen und aus dieser die Temperaturkoeffizienten zu entnehmen. Sie sind nun von Kohlrausch aus Messungen bei den Beobachtungstemperaturen 18° C. und 26° C. abgeleitet und in Teilen des Leitvermögens bei 18° C. angegeben, also durch den Ausdruck

$$c = \frac{1}{x_{18}} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{22}$$

dargestellt. Zur Umrechnung auf die gewählte Einheitstemperatur von 20° C. hat man also die beiden Gleichungen

$$x_{20} = x_{18} [1 + c(20 - 18)]$$

$$x_t = x_{18} [1 + c(t - 18)]$$

Durch Elimination von x_{18} folgt

$$x_{20} = x_t \frac{1 + 2c}{1 + c(t - 18)}$$

In der folgenden Tabelle sind nun die aus unsern Originalbeobachtungen (S. 106 bis S. 118) gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten bei der jeweiligen Beobachtungstemperatur, ferner die Werte der Temperaturkoeffizienten, wie sie sich aus Fig. 21 ergeben, sowie schließlich die für die Temperatur von 20° C. umgerechneten Leitfähigkeiten enthalten:

Nummer der Messungsreihe	Prozentgehalt	Beobachtetes Leitvermögen α	Beobachtungs-Temperatur t	An-genommener Temperaturkoeffizient c	Leitvermögen bei 20° C. α_{20}
1.	43,9	$1009,0 \cdot 10^{-6}$	21,85	0,01972	$974,8 \cdot 10^{-6}$
2.	50,22	$771,2 \cdot 10^{-6}$	21,52	0,02008	$749,2 \cdot 10^{-6}$
3.	67,8	$274,6 \cdot 10^{-6}$	22,41	0,02082	$262,1 \cdot 10^{-6}$
4.	78,03	$99,65 \cdot 10^{-6}$	22,27	0,02105	$95,28 \cdot 10^{-6}$
5. a)	87,6	$21,94 \cdot 10^{-6}$	21,96	0,02115	$21,10 \cdot 10^{-6}$
5. b)	87,6	$21,62 \cdot 10^{-6}$	19,87	0,02115	$21,68 \cdot 10^{-6}$
5. c)	87,6	$21,15 \cdot 10^{-6}$	18,89	0,02115	$21,64 \cdot 10^{-6}$
5. d)	87,6	$21,16 \cdot 10^{-6}$	19,14	0,02115	$21,54 \cdot 10^{-6}$
					$21,37 \cdot 10^{-6}$
					$21,59 \cdot 10^{-6}$
					$21,54 \cdot 10^{-6}$
6. a)	97,5	$1,467 \cdot 10^{-6}$	16,78	0,02118	$1,570 \cdot 10^{-6}$
6. b)	97,5	$1,491 \cdot 10^{-6}$	17,17	0,02118	$1,582 \cdot 10^{-6}$
6. c)	97,5	$1,478 \cdot 10^{-6}$	18,01	0,02118	$1,540 \cdot 10^{-6}$
6. d)	97,5	$1,492 \cdot 10^{-6}$	18,38	0,02118	$1,543 \cdot 10^{-6}$
6. e)	97,5	$1,509 \cdot 10^{-6}$	18,78	0,02118	$1,547 \cdot 10^{-6}$
6. f)	97,5	$1,527 \cdot 10^{-6}$	19,06	0,02118	$1,557 \cdot 10^{-6}$
					$1,576 \cdot 10^{-6}$
					$1,547 \cdot 10^{-6}$
					$1,562 \cdot 10^{-6}$
7. a)	99,6	$0,0536 \cdot 10^{-6}$	19,76	0,02118	$0,0539 \cdot 10^{-6}$
7. b)	99,6	$0,0546 \cdot 10^{-6}$	20,22	0,02118	$0,0544 \cdot 10^{-6}$
					$0,0542 \cdot 10^{-6}$

Aus den vorstehenden Messungsreihen sind die Ergebnisse aus denjenigen Reihen, welche gleichen Konzentrationen entsprechen, in folgender Weise zu Mittelwerten vereinigt worden: Bei der Mischung von 87,6 Prozent (Nr. 5) sind zunächst die Ergebnisse der Reihen 5a und 5b unter Berücksichtigung der ihnen zukommenden Gewichte (vgl. Anmerkung S. 108) und ebenso die Ergebnisse der Reihen 5c und 5d zu je einem Mittelwerte vereinigt, weil die ersten beiden Reihen mit der Telephon-Meßbrücke, die beiden andern galvanometrisch gemessen worden sind; diese beiden Mittelwerte sind dann zu dem Hauptmittelwert $\alpha_{20} = 21,54 \cdot 10^{-6}$ vereinigt worden. In ähnlicher Weise wurden bei der Mischung von 97,5 Prozent (Nr. 6) zunächst aus den Reihen 6a und 6b sowie aus den Reihen 6c, 6d, 6e, 6f je ein Mittelwert gebildet, weil bei den ersteren beiden die Messungen in dem $|-|$ -förmigen, die vier anderen in dem Arrheniusschen Widerstandsgefäß ausgeführt worden waren; diese beiden Mittelwerte sind dann erst wieder zu dem Hauptmittelwerte $\alpha_{20} = 1,562 \cdot 10^{-6}$ vereinigt worden. Endlich wurde bei der Mischung von 99,6 Prozent (Nr. 7) aus den Ergebnissen der Reihen 7a und 7b der Mittelwert $\alpha_{20} = 0,0542 \cdot 10^{-6}$ gebildet.

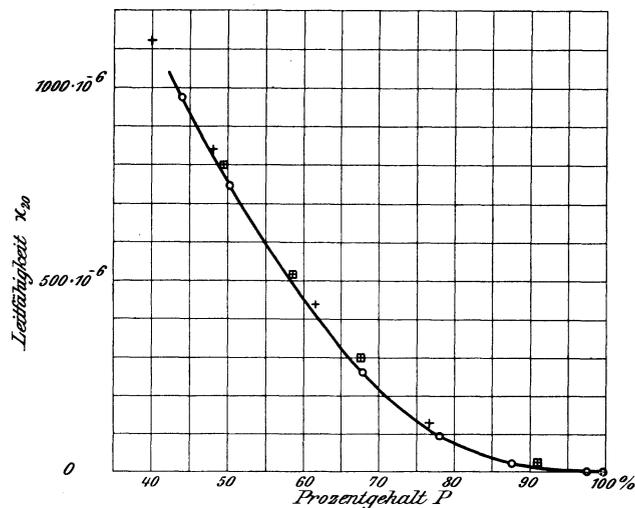
Bezeichnet man, wie in neuerer Zeit fast allgemein üblich¹⁾, den Prozentgehalt mit $P = 100 p$, die Konzentration mit η und die molekulare Leitfähigkeit mit μ , so gelten die bekannten Beziehungen

$$\eta = \frac{\sigma \cdot p}{M} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{\kappa}{\eta},$$

wo M das Molekulargewicht des gelösten Körpers und σ die Dichte der Lösung bedeuten. Für Essigsäure berechnet sich das Molekulargewicht gemäß der Formel $C_2H_4O_2$ unter Zugrundelegung von $O = 16,00$ zu $M = 60,04$. Unter Benutzung dieser Beziehungen ergibt sich aus der vorangehenden Tabelle für die Leitungsfähigkeiten und den früher angeführten Werten für die Dichten²⁾ der einzelnen Essigsäure-Wassermischungen folgende

Zusammenstellung der Endergebnisse:

Prozentgehalt $P = 100 p$	Dichte σ bei 20 ° C.	Konzentration η bei 20 ° C.	Spezifische Leitfähigkeit κ bei 20 ° C.	Molekulare Leitfähigkeit μ bei 20 ° C.
43,90	1,0522	0,007693	$974,8 \cdot 10^{-6}$	$126\,700 \cdot 10^{-6}$
50,22	1,0576	0,008846	$749,2 \cdot 10^{-6}$	$84\,690 \cdot 10^{-6}$
67,80	1,0679	0,012059	$262,1 \cdot 10^{-6}$	$21\,730 \cdot 10^{-6}$
78,03	1,0700	0,013906	$95,28 \cdot 10^{-6}$	$6\,852 \cdot 10^{-6}$
87,60	1,0676	0,015577	$21,54 \cdot 10^{-6}$	$1\,383 \cdot 10^{-6}$
97,50	1,0561	0,017150	$1,562 \cdot 10^{-6}$	$91,08 \cdot 10^{-6}$
99,60	1,0503	0,017423	$0,0542 \cdot 10^{-6}$	$3,111 \cdot 10^{-6}$



+ bedeutet Beobachtungen von Kohlrausch.
■ bedeutet Beobachtungen von Otten.

Fig. 22.

¹⁾ Vgl. Kohlrausch und Holborn: „Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen“ S. 144, Leipzig 1898.

²⁾ Die für die Beobachtungstemperaturen t geltenden Dichten σ_t sind unter Benutzung der von Oudemans angegebenen Werte der Temperaturkoeffizienten (vgl. S. 53) auf die Temperatur von 20° C. umgerechnet.

Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Mischungen von ihrer Konzentration besser zu veranschaulichen, ist in Fig. 22 bezw. Fig. 23 die spezifische Leitfähigkeit κ_{20} in Funktion des Prozentgehalts P , bezw. die molekulare Leitfähigkeit μ_{20} in Funktion der Konzentration η_{20} graphisch dargestellt. Zum Vergleich mit unsern Ergebnissen seien hier die

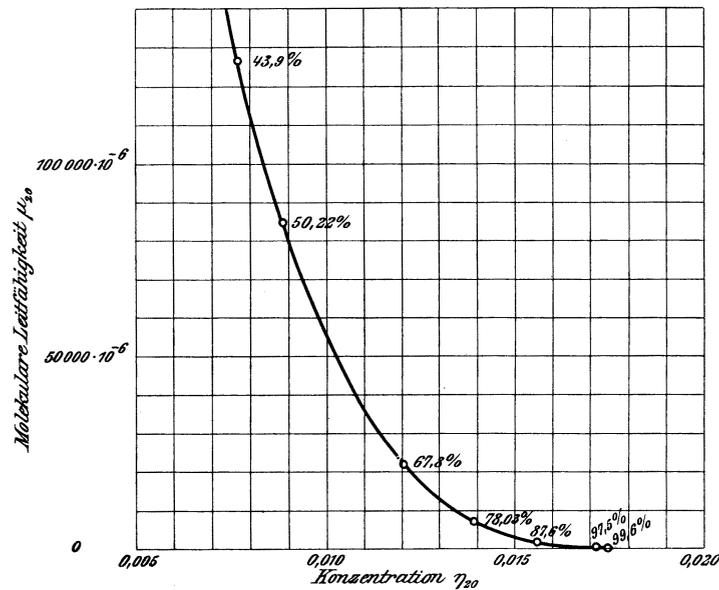


Fig. 23.

von F. Kohlrausch¹⁾ sowie die von Otten²⁾ mitgeteilten Werte der Leitvermögen von Essigsäure-Wassermischungen, die allerdings nicht bei den Konzentrationen der vorstehenden Tabelle bestimmt worden sind, umgerechnet auf die Temperatur von 20 ° C., herangezogen:

Kohlrausch		Otten	
Prozentgehalt P	Spezifische Leitfähigkeit κ_{20}	Prozentgehalt P	Spezifische Leitfähigkeit κ_{20}
39,97	$1122 \cdot 10^{-6}$	49,37	$795 \cdot 10^{-6}$
47,80	$840 \cdot 10^{-6}$	58,32	$513 \cdot 10^{-6}$
61,4	$437 \cdot 10^{-6}$	67,50	$299 \cdot 10^{-6}$
76,4	$130 \cdot 10^{-6}$	90,87	$25 \cdot 10^{-6}$
99,7	$0,04 \cdot 10^{-6}$	95,92	$0,4 \cdot 10^{-6}$

Diese Werte sind in unsere graphische Darstellung (Fig. 22) durch + und ⊕ eingezeichnet.

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159, S. 245, 1876.

²⁾ Otten, Dissertation München 1887. Landolt und Börnsteins Physikalisch-Chemische Tabellen, 2. Aufl. S. 741, 1905.

Für das von uns beobachtete Konzentrationsintervall (43,9 bis 99,6 Prozent)¹⁾ ergeben unsere Messungen, daß das spezifische Leitvermögen der Essigsäure-Wassermischungen mit steigender Konzentration beständig abnimmt. Ein besonderer Gang des Leitvermögens in der Nähe des Kontraktionsmaximums

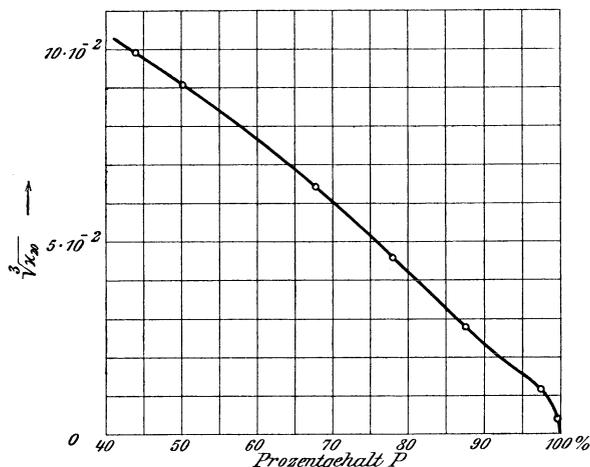


Fig. 24.

oder in der Nähe derjenigen Punkte, welche gleichen Dichten bei verschiedener Konzentration entsprechen, ist aus den beiden graphischen Darstellungen der Leitfähigkeit und der molekularen Leitfähigkeit (Fig. 22 und Fig. 23) nicht

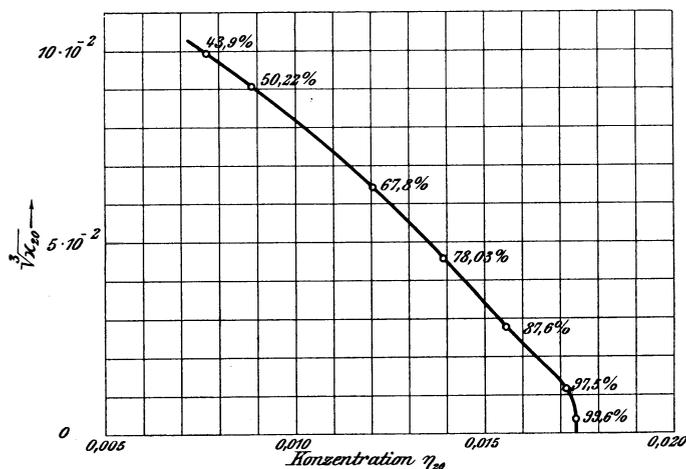


Fig. 25.

ersichtlich. Bei sehr verdünnten Lösungen, bei denen die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration beschleunigt wächst, stellt F. Kohlrausch mit Vorteil die Leitfähigkeit als Funktion von $\sqrt[3]{\eta}$ graphisch dar, um aus den sich so ergebenden mehr geradlinig verlaufenden Kurven etwaige Besonderheiten

¹⁾ Das Maximum der Leitfähigkeit liegt nach F. Kohlrausch l. c. bei etwa 17 Prozent.

leichter erkennen zu können. Das gleiche Verfahren ist in unserem Falle nicht anwendbar, weil hier die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration nicht ab-, sondern zunimmt. Deshalb haben wir umgekehrt die dritten Wurzeln aus den Leitfähigkeiten als Funktionen des Prozentgehalts, beziehungsweise der Konzentration dargestellt, und zwar gibt Fig. 24 $\sqrt[3]{\kappa_{20}}$ als Funktion von P , ferner Fig. 25 $\sqrt[3]{\kappa_{20}}$ als Funktion von η_{20} und endlich Fig. 26 $\sqrt[3]{\mu_{20}}$ als Funktion von η_{20} .

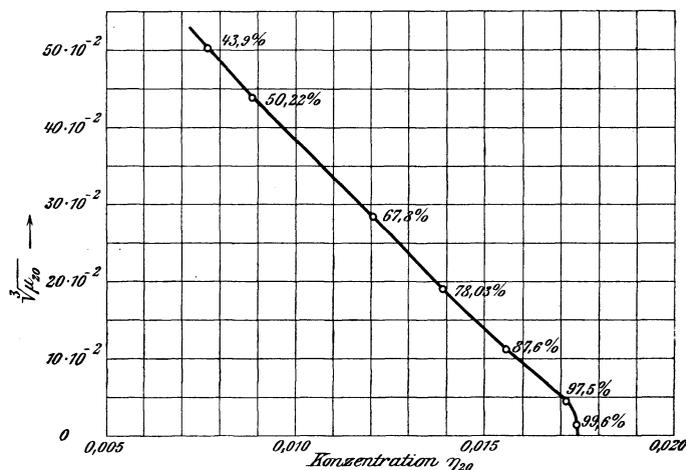


Fig. 26.

Die diesen Figuren zugrunde liegenden Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Prozentgehalt P	$\sqrt[3]{\kappa_{20}}$	$\sqrt[3]{\mu_{20}}$
43,9	$9,915 \cdot 10^{-2}$	$50,23 \cdot 10^{-2}$
50,22	$9,082 \cdot 10^{-2}$	$43,92 \cdot 10^{-2}$
67,80	$6,400 \cdot 10^{-2}$	$27,91 \cdot 10^{-2}$
78,03	$4,567 \cdot 10^{-2}$	$18,99 \cdot 10^{-2}$
87,6	$2,782 \cdot 10^{-2}$	$11,14 \cdot 10^{-2}$
97,5	$1,160 \cdot 10^{-2}$	$4,499 \cdot 10^{-2}$
99,6	$0,378 \cdot 10^{-2}$	$1,460 \cdot 10^{-2}$

Wie man sieht, haben die so erhaltenen Kurven einen ziemlich geraden Verlauf, weil durch das Radizieren die zu vergleichenden Werte numerisch einander näher gebracht werden. Aber auch aus diesen graphischen Darstellungen ist nicht ersichtlich, daß eine besondere Beziehung zwischen Kontraktionsmaximum und Leitungsfähigkeit stattfindet. Dagegen zeigt sich jetzt, was aus den vorhergehenden Kurven nicht so deutlich ersichtlich war, evident, daß bei der höchsten Konzentration die Leitfähigkeit äußerst rapide abnimmt, und daß reinste Essigsäure höchstwahrscheinlich als ein vollkommener Isolator zu betrachten ist.

Literatur-Nachweis

betreffend

Untersuchungen an Essigsäure.

- D'Arcy, R. F.**, Phil. Mag. V, 28, 221, 1889.
- Bède, E.**, Mém. cour. Savants, Acad. Belg. 30, 164, 169, 1861.
- Damien, B. C.**, Annal. de l'école norm. supér. (2), 10, 265, 1881.
- Decharme, C.**, Annal. de Chim. et Phys. (5) 1, 184, 1873.
- Duclaux, E.**, Annal. de Chim. et Phys. (5), 13, 94, 1878.
- Eötvös, R. v.**, Wied. Ann. 27, 448, 1886.
- Forch, C.**, Wied. Ann. 68, 810, 1899.
- Frankenheim, M. L.**, Kohäsionslehre S. 80, 1835.
- Frankenheim M. L. und Sondhauf, C.**, Pogg. Ann. 72, 205, 1847.
- Gossard, E.**, Ann. de Chim. et Phys. (6), 19, 257, 1890.
- Grunmach, L.**, Boltzmann-Festschrift S. 460, 1904.
- de Heen, P.**, Physique comparée et la théorie des liquides, p. 63, 1888.
- Hock, J.**, Sitzber. Wien. Akad. (29) 108, 1525, 1899.
- Kohlrausch, F.**, Pogg. Ann. 159, 245, 1876.
- Kohlrausch, F. und Holborn, L.**, Leitfähigkeit der Elektrolyte, S. 144, 1898.
- Landolt, H.**, Pogg. Ann. 122, 545, 1864.
- Magie, F. W.**, Phil. Mag. (5), 26, 174, 1888.
- Musculus**, Chem. Centr. Bl. 922, 1864.
- Mendeleeff, D.**, Z. S. f. Chem. III, 49, 782, 1860.
- Noack, K.**, Wied. Ann. 28, 666, 1886.
- Otten**, Inaugur. Dissert. München 1887.
- Oudemans, A. C.**, Das spezifische Gewicht der Essigsäure. Bonn 1866.
- Ramsay, W. und Shields, J.**, Phil. Trans. 184, A. 670, 1893. Z. S. f. phys. Chem. 12 433, 1893; 15, 113, 1897.
- Rodenbeck, H.**, Inaugur. Dissert. S. 60, Bonn 1879.
- Schiff, R.**, Degli equivalenti capillari dei corpi semplici, Gazzetta chimica Italiana 14, 1884.
- Traube, J.**, Ber. chem. Ges. 17, 2298, 1884. Journ. prakt. Chem. 31, 177, 1885. Liebigs Ann. 27, 265, 1891.
- Whatmough, W. H.**, Z. S. f. phys. Chem. 39, 129, 1902.
- Wilhelmy, L.**, Pogg. Ann. 121, 51, 1864.
- Young, S.**, Journ. Am. Soc. 59, 903—911, 1891.
-

ÜBER UNGLEICHARMIGE WAGEN,
IM BESONDEREN ÜBER
DIE ABHÄNGIGKEIT DES HEBELVERHÄLTNISSSES
VON DER DURCHBIEGUNG DER HEBEL SOWIE
ÜBER DIE UNTERSUCHUNG GROSSER WAGEN

VON

JULIUS ZINGLER.

I. Abhängigkeit des Hebelverhältnisses der Wagen von der Durchbiegung der Hebel.

Die Güte einer Hebelwage wird in erster Linie bestimmt durch die Konstanz ihres Hebelverhältnisses. Der Konstrukteur einer Wage wird daher diesem Punkte seine besondere Aufmerksamkeit zuwenden. Er wird alle Einflüsse, welche eine Änderung des Hebelverhältnisses herbeiführen können, möglichst auszuschalten oder sie in ihrer Wirkung aufzuheben suchen. Diese Einflüsse sind teils thermischer, teils mechanischer Natur und beide treten wieder in verschiedenen Formen auf. Sie sind auch von ganz verschiedener Bedeutung für die einzelnen Gattungen von Wagen. Die gleiche Ursache kann bei der einen Gattung von Wagen auf das Hebelverhältnis einwirken, während sie dasjenige anderer Wagen unverändert läßt.

Eine Ursache der Änderung des Hebelverhältnisses, welche fast ausschließlich bei ungleicharmigen Wagen in Betracht kommt, bei diesen aber häufig einen recht bedeutenden Einfluß hat, ist die mit der Belastung wechselnde Durchbiegung der Hebel. Die Abhängigkeit des Hebelverhältnisses von der Durchbiegung in ihren eigentlichen Ursachen aufzuklären und Mittel und Wege zu ihrer Beseitigung anzugeben, soll die Aufgabe des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit sein. Vorweg sei bemerkt, daß es sich hier selbstverständlich nur um solche Durchbiegungen handelt, die sich innerhalb der Elastizitätsgrenze halten. Wagen, welche sich über diese hinaus durchbiegen, sind überhaupt nicht brauchbar. Solche Wagen dürften auch wohl kaum vorkommen.

Die Aufgabe, das Hebelverhältnis von der Durchbiegung unabhängig zu machen, hat man bisher meistens dadurch zu lösen versucht, daß man die Hebel recht stark und damit die Durchbiegung an sich recht gering machte. Wie reichliche Abmessungen bisweilen für die Hebel großer Wagen gewählt werden, geht daraus hervor, daß es Wagen gibt, welche bis zur dreifachen Tragfähigkeit belastet werden können, ohne daß sie dauernden Schaden

nehmen. Diese überreichliche Bemessung der Hebel ist nun aber, mag sie auch bisweilen aus anderen Gründen für zweckmäßig gehalten werden, zur Vermeidung des Einflusses der Durchbiegung auf das Hebelverhältnis jedenfalls nicht notwendig. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß es Wagen gibt, bei denen das Hebelverhältnis infolge der Durchbiegung vergrößert, und andere, bei denen es verkleinert wird. Es müssen sich daher auch Wagen bauen lassen, deren Hebelverhältnis von der Durchbiegung unabhängig ist. In der Tat läßt sich dies durch besondere Anordnung der Schneiden stets erreichen.

Zusammengesetzte Wagen, insbesondere große Brückenwagen, die hier hauptsächlich in Frage kommen, bestehen im wesentlichen aus einem System von Hebeln, die teils hinter-, teils nebeneinander geschaltet sind. Diese Hebel sind gewöhnlich Hebel mit zwei Armen, und zwar entweder solche, deren Arme auf verschiedenen Seiten (sog. zweiarmige Hebel), oder solche, deren Arme auf derselben Seite der gemeinsamen Schneide (sog. einarmige Hebel) liegen. Es kommen aber auch dreiarmige Hebel vor, und zwar sowohl solche, bei denen ein Arm auf der einen und zwei Arme auf der anderen, sowie auch solche, bei denen alle drei Arme auf derselben Seite der gemeinsamen Schneide liegen.

Ihrer Herstellung nach sind die Hebel teils einfache, teils zusammengesetzte Hebel. Für die Entwicklung der Theorie der Durchbiegung kann man jedoch die zusammengesetzten Hebel ersetzt denken durch einfache Hebel, wenn man nur annimmt, daß diese den gleichen Durchbiegungen unterliegen, wie jene.

So verschieden nun auch die Hebel sein mögen, so lassen sich doch sämtliche bei Wagen vorkommende Durchbiegungen auf zwei Fälle zurückführen, welche sich zwar nach ihrer Entstehungsart, nicht aber in ihrer Wirkung voneinander unterscheiden. Berücksichtigt man nämlich, daß die dreiarmigen Hebel im Grunde genommen nichts anderes sind als zwei zweiarmige Hebel, welche aus konstruktiven Gründen in einem Balken vereinigt sind, so kommen Durchbiegungen nur auf zwei Arten zustande, nämlich bei Hebeln, deren Arme auf derselben Seite der gemeinsamen Schneide liegen, dadurch, daß die mittlere Schneide belastet wird, während die beiden anderen Schneiden lose auflagern, und bei Hebeln, deren Arme auf verschiedenen Seiten der gemeinsamen Schneide liegen, dadurch, daß die beiden Endschnitten belastet werden, während die Mittelschneide auflagert. Beide Vorgänge sind vollkommen gleichwertig. Wir beschränken uns daher bei der Entwicklung der Grundformeln auf den gewöhnlich als zweiarmig bezeichneten Hebel, da die Formeln ohne weiteres sinngemäße Anwendung finden auf den sogenannten einarmigen Hebel.

A. Durchbiegung eines einzelnen Hebels.

In Fig. 1 stelle ABC die neutrale Schicht eines Hebels im unbelasteten, $A'B'C'$ im belasteten Zustande dar. AD, BE, CF und $A'D', B'E', C'F'$ seien die drei Schneiden des Hebels, und zwar sollen die Längen dieser Linien, d. h. die Entfernungen der durch die Punkte D, E, F dargestellten Schneidenlinien von der neutralen Schicht des Hebels als die „Höhen“ der Schneiden bezeichnet werden.

Die Schneidenlinien sollen in Wirklichkeit in einer Ebene, die Punkte D, E, F also in einer geraden Linie liegen. In den Abbildungen ist hiervon abgesehen, um die Durchbiegungsverhältnisse recht deutlich hervortreten zu lassen.

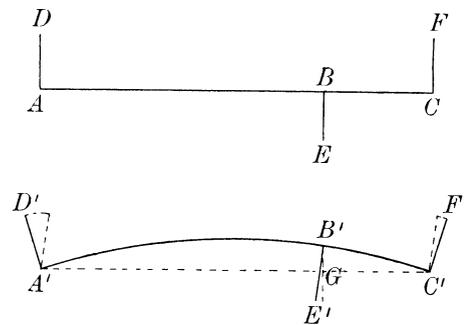


Fig. 1.

Wie aus den Figuren 1 und 2 hervorgeht, wird die Länge der Hebelarme von der Durchbiegung in dreifacher Hinsicht beeinflusst:

a) Liegen die Schneidenlinien in der neutralen Schicht selbst, fallen also die Punkte D, E, F mit den Punkten A, B, C zusammen, so wird die Länge der Hebelarme durch die bloße Krümmung des Hebels geändert. Während die Hebelarme vor der Biegung $= AB$ und BC waren, sind sie nach der Biegung etwas kleiner geworden, nämlich $= A'G$ und $C'G$.

b) Liegen die Schneidenlinien nicht in der neutralen Schicht des Hebels, haben die Schneiden vielmehr eine gewisse Höhe, so tritt außerdem eine Drehung der Schneiden ein und zwar eine Drehung um die Schnittlinien A', B', C' ihrer Vertikalschnitte mit der neutralen Schicht, wodurch gleichfalls die Länge der Hebelarme geändert wird.

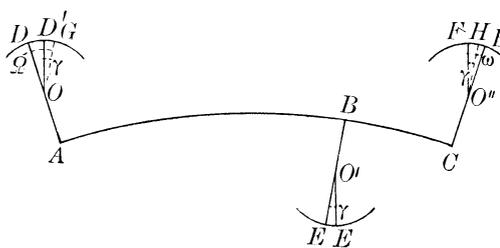


Fig. 2.

c) Da die Schneidenlinien keine mathematischen Linien, sondern kleine Zylindrerflächen sind, so ändert sich die Länge der Hebelarme noch dadurch, daß die Berührungslinien zwischen Pfannen und Schneiden, welche für die Hebellängen maßgebend sind, sich infolge der Durchbiegung auf den Schneiden verschieben.

Diese Berührungslinien befanden sich, horizontale und ebene Pfannen vorausgesetzt, vor der Durchbiegung in D, E und F' (Fig. 2). Infolge der Durchbiegung rücken sie nach D', E' und F' .

Um nun das Hebelverhältnis des gekrümmten Hebels zu bestimmen, untersuchen wir das Hebelverhältnis der beiden korrespondierenden Elemente dS und ds . Zieht man durch O und O' je eine Vertikale und je eine Parallele zu BP , ferner durch D und J je eine Horizontale, sowie durch E und G je eine Vertikale und Horizontale, so ist $\angle BPE = \Phi$ der Biegungswinkel von BE , ferner $BRG = \varphi$ der korrespondierende Biegungswinkel von BG und $\angle SO'M = LOT = \gamma$. Folglich sind die beiden Hebelarme, welche dS und ds entsprechen, nämlich DF und HJ ,

$$DF = DK - LE = P \cdot [\sin(\Phi + d\Phi - \gamma) - \sin(\Phi - \gamma)]$$

und

$$HJ = JN - GM = \varrho \cdot [\sin(\varphi + d\varphi + \gamma) - \sin(\varphi + \gamma)].$$

Das Hebelverhältnis ist demnach

$$\frac{DF}{HJ} = \frac{P \cdot [\sin(\Phi + d\Phi - \gamma) - \sin(\Phi - \gamma)]}{\varrho \cdot [\sin(\varphi + d\varphi + \gamma) - \sin(\varphi + \gamma)]} \dots \dots \dots (1)$$

oder, wenn man den ersten Sinusausdruck im Zähler oder Nenner auflöst

$$= \frac{P \cdot [\sin(\Phi - \gamma) \cos d\Phi + \cos(\Phi - \gamma) \sin d\Phi - \sin(\Phi - \gamma)]}{\varrho \cdot [\sin(\varphi + \gamma) \cos d\varphi + \cos(\varphi + \gamma) \sin d\varphi - \sin(\varphi + \gamma)]}$$

Berücksichtigt man, daß man bei der Kleinheit der Winkel $d\Phi$ und $d\varphi$

$$\cos d\Phi = \cos d\varphi = 1, \sin d\Phi = d\Phi \text{ und } \sin d\varphi = d\varphi$$

setzen darf, so ist

$$\frac{DF}{HJ} = \frac{P \cdot d\Phi \cdot \cos(\Phi - \gamma)}{\varrho \cdot d\varphi \cdot \cos(\varphi + \gamma)}$$

Da nun

$$P \cdot d\Phi = dS, \varrho \cdot d\varphi = ds \text{ und } \frac{dS}{ds} = n$$

ist, so ergibt sich

$$\frac{DF}{HJ} = n \cdot \frac{\cos(\Phi - \gamma)}{\cos(\varphi + \gamma)} \dots \dots \dots (2)$$

Wenn einer der beiden Hebelarme, z. B. der kürzere, sich überhaupt nicht durchbiegt, also $\varphi = 0$ ist, wird

$$\frac{DF}{HJ} = n \cdot (\cos \Phi + \sin \Phi \operatorname{tg} \gamma)$$

oder

$$= n \cdot \cos \Phi.$$

Versteht man unter Φ den Biegungswinkel des ganzen Hebelarms, so nehmen demnach die Hebelverhältnisse der Elementenpaare ab von n (an der Hauptschneide) bis $n \cdot \cos \Phi$ (an den Endschneiden), d. i., wenn z. B. der Hebelarm bei einer Länge von 1 m sich um 1 mm durchbiegt, von n bis $0,999999 \cdot n$.

Das Hebelverhältnis der ganzen Hebelarme liegt zwischen diesen beiden Werten, ändert sich also noch weniger. Die bloße Krümmung des Hebels ist daher praktisch ohne Einfluß auf das Hebelverhältnis.

Die obenstehenden Gleichungen gelten auch für anders geformte Hebel, wenn man unter dS und ds die Hebellängen der Elemente versteht.

b) Einfluß der Drehung der Schneiden.

Der Sinn, in dem die Drehung der Schneiden die Hebellängen beeinflusst, hängt davon ab, ob die Endschneiden, welche die Hebelarme begrenzen, auf der konvexen oder konkaven Seite der neutralen Schicht liegen. Im ersten Falle wird die Hebellänge infolge der Durchbiegung vergrößert, im zweiten dagegen verkleinert. Dementsprechend sehen wir die Höhe einer Schneide als positiv an, wenn sie auf der konvexen, als negativ, wenn sie auf der konkaven Seite der neutralen Schicht des Hebels liegt.



Fig. 4.

Zieht man in Fig. 4 durch A und C Parallele zu BE , nämlich AK und CJ , so ist $DAK = \Omega$ der Biegungswinkel des langen Hebelarmes L und $FCJ = \omega$ derjenige des kurzen Hebelarmes l . Die Verlängerungen der Hebelarme, welche infolge der Durchbiegung eintreten, sind daher $dL = DK$ und $dl = FJ$. Bezeichnet man die Höhen der Schneiden mit H und h , so ist

$$dL = H \cdot \Omega$$

und

$$dl = h \cdot \omega.$$

Unter dem „Fehler des Hebelverhältnisses“ wollen wir nun den Fehler des kürzeren (Last-)Hebelarmes verstehen, ausgedrückt in Teilen seiner eigenen Länge, d. h. diejenige Länge, welche zu der wirklichen Hebellänge hinzugefügt (im algebraischen Sinne verstanden) werden muß, um die Solllänge zu erhalten, also

$$\frac{\text{Sollwert} - \text{Istwert}}{\text{Istwert}}.$$

Da der längere Hebelarm nach der Durchbiegung $= L + H \cdot \Omega$ und der Sollwert des Hebelverhältnisses $= n$ ist, so ist der Sollwert des kürzeren Hebelarmes

$$= \frac{L + H \cdot \Omega}{n}.$$

Folglich ist der von der Durchbiegung verursachte Fehler F des Hebelverhältnisses

$$F = \frac{\frac{L + H \cdot \Omega}{n} - (l + h \cdot \omega)}{l},$$

wenn man im Nenner die sehr kleine Größe $h \cdot \omega$ gegenüber l vernachlässigt.

Da $\frac{L}{l} = n$ ist, so ergibt sich weiter

$$F = \frac{H \Omega - n h \omega}{n \cdot l} \dots \dots \dots (3)$$

Dieser von der Durchbiegung herrührende Fehler des Hebelverhältnisses wird demnach = 0,

1. wenn $H = h = 0$ ist, d. h. wenn man die Endschneiden in die neutrale Schicht verlegt, oder
2. wenn $H \Omega = n h \omega$ ist, d. h. wenn man die Höhen der Endschneiden so wählt, daß ihr Verhältnis

$$\frac{H}{h} = \frac{n \cdot \omega}{\Omega}$$

ist.

Zu diesem zweiten Mittel zur Beseitigung des Einflusses der Durchbiegung ist nun die Kenntnis der Biegungswinkel der beiden Hebelarme erforderlich. Hat jeder der beiden Hebelarme eine geometrisch regelmäßige Gestalt, so lassen sich die Biegungswinkel aus der Gleichung der elastischen Linie leicht berechnen.

Verlegt man den Koordinatenanfang in die Mittelschneide, richtet die Ordinatenachse vertikal abwärts, die Abscissenachse horizontal in der Richtung des Hebelarms, so ist die Differentialgleichung der elastischen Linie

$$\frac{d^2 y}{d x^2} = -\frac{p \cdot (L - x)}{\epsilon \cdot T},$$

worin p die Last, ϵ den Elastizitätskoeffizienten des Materials und T das Trägheitsmoment des Querschnitts (x, y) bedeutet. Da $\frac{d y}{d x} = \text{tg } \Omega$ oder bei der Kleinheit des Biegungswinkels $= \Omega$ ist, so wird, wenn man noch das Trägheitsmoment der Querschnitte des Hebels ganz allgemein als eine Funktion $F(x)$ von x setzt,

$$d\Omega = \frac{p \cdot (L-x)}{\varepsilon \cdot F(x)} \cdot dx$$

und

$$\Omega = \int_0^L \frac{p \cdot (L-x)}{\varepsilon \cdot F(x)} dx \left. \vphantom{\int_0^L} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

$$\omega = \int_0^l \frac{P(l-x)}{\varepsilon \cdot f(x)} dx \left. \vphantom{\int_0^l} \right\}$$

und ebenso

Setzt man diese Werte in Gleichung (3) ein, so ist der von der Durchbiegung herrührende Fehler des Hebelverhältnisses

$$F = \frac{H \cdot \int_0^L \frac{p(L-x)}{\varepsilon \cdot F(x)} dx - n h \int_0^l \frac{P(l-x)}{\varepsilon \cdot f(x)} dx}{n l}$$

oder

$$F = P \frac{\frac{H}{n} \int_0^L \frac{L-x}{F(x)} dx - n h \int_0^l \frac{l-x}{f(x)} dx}{n \cdot l \cdot \varepsilon} \dots \dots \dots (5)$$

weil $P = n p$.

Ist z. B. $F(x) = f(x) = T$ eine Konstante, d. h. ist der Querschnitt des Hebels überall gleich, so hat man

$$F = \frac{P \cdot l}{2 \cdot \varepsilon \cdot T} \cdot (H - h).$$

Bei einem Hebel von konstantem Querschnitt kann man daher den Fehler, der von der Durchbiegung herrührt, vermeiden, wenn man die Endschnitten gleich hoch wählt.

Auf rechnerischem Wege werden sich die Biegungswinkel allerdings in den seltensten Fällen bestimmen lassen, weil die Hebel fast niemals eine geometrisch so einfache Gestalt haben, daß es möglich wäre, das Trägheitsmoment der Querschnitte als eine Funktion $f(x)$ ihrer Entfernung von der Mittelschneide auszudrücken. Dagegen hat es keine Schwierigkeiten, die Biegungswinkel der Arme eines Hebels durch einen Versuch ein für allemal zu bestimmen, zumal es gerade für solche Versuche sehr einfache und sehr genaue Methoden gibt.

c) Einfluß der Durchbiegung auf die Auflagerung der Pfannen.

Die Berührungslinien zwischen Pfannen und Schneiden, welche die Hebelnängen begrenzen, befanden sich vor der Durchbiegung des Hebels in D, E, F (Fig. 2). Infolge der Durchbiegung verschieben sie sich nach D', E', F' .

Zieht man OG und $O''H \parallel BE$, so ist $\angle DOG = \Omega$, $\angle HO''F = \omega$ und $\angle D'OG = F'O''H = EO'E' = \gamma$. Der längere Hebelarm hat sich also verkürzt um $DD' - EE'$ und der kürzere um $FF' + EE'$. Ist ϱ der Krümmungsradius der drei Schneiden, so betragen die Verkürzungen

$$\varrho \cdot (\Omega - 2\gamma)$$

und

$$\varrho \cdot (\omega + 2\gamma).$$

Da ϱ , Ω , ω , γ im Verhältnis zu der Länge der Hebelarme kleine Größen sind, die vorstehenden Produkte also kleine Größen zweiter Ordnung, so sind sie praktisch zu vernachlässigen.

d) Berechnung der Zulage auf der Lastseite, welche erforderlich ist, um den Fehler des Hebelverhältnisses auszugleichen.

Wie aus der Formel (5) hervorgeht, ist der von der Durchbiegung herführende Fehler des Hebelverhältnisses keine Konstante, sondern der Last proportional. Der Faktor

$$\frac{H \int_0^L \frac{L-x}{F(x)} dx - n h \int_0^l \frac{l-x}{f(x)} dx}{n l \varepsilon}$$

stellt dagegen eine Konstante dar, die für jeden Hebel einen bestimmten Wert hat. Er charakterisiert den Hebel hinsichtlich seiner Durchbiegungsverhältnisse und bedeutet den von der Durchbiegung durch die Einheit der Last verursachten Fehler des Hebelverhältnisses. Wir nennen ihn kurz den „Durchbiegungskoeffizienten“ des Hebels und bezeichnen ihn mit β . Außer diesem der Last proportionalen Fehler kann das Hebelverhältnis dann noch einen von der Fabrikation herrührenden Fehler α haben, so daß der Gesamtfehler ist

$$F = \alpha + \beta \cdot P \dots \dots \dots (6)$$

Um diesen Fehler auszugleichen, ist auf der Lastseite eine Zulage Z (+ = Zulage im eigentlichen Sinne, - = Wegnahme) erforderlich, die ihrerseits der Last proportional ist, nämlich

$$Z = (\alpha + \beta P) P$$

oder

$$Z = \alpha P + \beta P^2 \dots \dots \dots (7)$$

Die Zulage besteht daher bei einem einzelnen ungleicharmigen Hebel aus zwei Teilen, von denen der eine der Last, der andere dem Quadrate der Last proportional ist.

B. Zwei hintereinander geschaltete Hebel.

$A_1B_1C_1$ und $A_2B_2C_2$ (Fig. 5) seien zwei hintereinander geschaltete ungleicharmige Hebel. Die Sollwerte ihrer Hebelverhältnisse seien n_1 und n_2 , ihre Durchbiegungskoeffizienten β_1 und β_2 und die Fabrikationsfehler ihrer Hebelverhältnisse α_1 und α_2 .

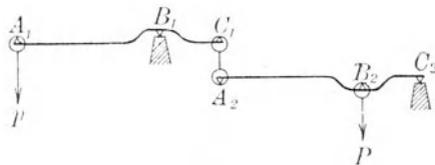


Fig. 5.

In A_1 wirke das Gewicht p kg. Dieses bringt in A_2 einen Zug hervor von der Größe

$$n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2.$$

Um dieser Zugkraft das Gleichgewicht zu halten, ist in C_2 eine Last erforderlich

$$P + Z = n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) + \alpha_2 n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) + \beta_2 n_2^2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2).$$

Löst man diese Glieder auf und ordnet die neuen Glieder nach Potenzen von $p n_1 n_2$, so erhält man

$$P + Z = p \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot (1 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2) + p^2 n_1^2 n_2^2 \left[\frac{\beta_1}{n_2} (1 + \alpha_2) + \beta_2 (1 + \alpha_1)^2 \right] + p^3 n_1^3 n_2^3 \cdot 2 \frac{\beta_1}{n_2} \cdot \beta_2 \cdot (1 + \alpha_1) + p^4 n_1^4 n_2^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot \beta_2 ,$$

oder, da $p \cdot n_1 \cdot n_2 = P$ ist,

$$Z = \left. \begin{aligned} &P(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2) \\ &+ P^2 \left[\frac{\beta_1}{n_2} (1 + \alpha_2) + \beta_2 (1 + \alpha_1)^2 \right] \\ &+ P^3 \cdot 2 \frac{\beta_1}{n_2} \cdot \beta_2 (1 + \alpha_1) \\ &+ P^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot \beta_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

Da die Koeffizienten α_1 , α_2 , β_1 und β_2 sehr kleine Größen sind, kann man ihre Produkte und Quadrate gegen sie selbst, die dritten Potenzen gegen die Quadrate usw. vernachlässigen, und man erhält

$$\begin{aligned}
 Z = & P \cdot (\alpha_1 + \alpha_2) \\
 & + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} + \beta_2 \right) \\
 & + P^3 \cdot 2 \cdot \frac{\beta_1}{n_2} \cdot \beta_2 \\
 & + P^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot \beta_2
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} Z = \\ & + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} + \beta_2 \right) \\ & + P^3 \cdot 2 \cdot \frac{\beta_1}{n_2} \cdot \beta_2 \\ & + P^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot \beta_2 \end{aligned}} \right) \dots \dots \dots (9)$$

Für ein System von zwei hintereinander geschalteten Hebeln besteht die Zulage demnach aus vier Teilen, welche einzeln der ersten, zweiten, dritten und vierten Potenz der Last proportional sind, und zwar sind die Fehlerkoeffizienten der Fabrikation hieran mit einem, die der Durchbiegung dagegen mit drei Gliedern beteiligt. Sämtliche Koeffizienten α_1 , α_2 , $\frac{\beta_1}{n_2}$ und β_2 können positiv oder negativ sein. Demzufolge können auch die Vorzeichen der vier Glieder die verschiedensten Kombinationen ergeben. Die Glieder können sich gegenseitig zum Teil oder ganz aufheben oder auch in demselben Sinne wirken. Zwischen dem ersten Gliede und den drei übrigen Gliedern kann man bis zu einem gewissen Grade eine Kompensation willkürlich herbeiführen, indem man durch Befeilen einer oder mehrerer Schneiden dem Koeffizienten $(\alpha_1 + \alpha_2)$ einen bestimmten Wert gibt. Diese Kompensation läßt sich aber immer nur erreichen für eine ganz bestimmte Belastung, für sämtliche übrigen Belastungen tritt nur eine unvollkommene Kompensation ein. Der Einfluß der Durchbiegung auf das Hebelverhältnis ist daher ein Fundamentalfehler einer Wage, der sich nur durch Umkonstruktion der Hebel beseitigen, niemals aber allgemein kompensieren läßt.

C. Drei hintereinander geschaltete Hebel.

Sind

$$\begin{aligned}
 & \alpha_1, \beta_1, n_1 \\
 & \alpha_2, \beta_2, n_2 \\
 & \alpha_3, \beta_3, n_3
 \end{aligned}$$

die Konstanten der drei hintereinander geschalteten Hebel, so ergibt sich in ähnlicher Weise, wie vorher, für die Zulage auf der Brücke die Gleichung:

$$\begin{aligned}
 Z = & P \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \\
 & + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} + \beta_3 \right) \\
 & + P^3 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \cdot \frac{\beta_2}{n_3} + \frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \cdot \beta_3 + \frac{\beta_2}{n_3} \cdot \beta_3 \right) \\
 & + P^4 \cdot \left[\left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \right)^2 \cdot \frac{\beta_2}{n_3} + \left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \right)^2 \cdot \beta_3 + \left(\frac{\beta_2}{n_3} \right)^2 \cdot \beta_3 + 6 \cdot \frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \cdot \frac{\beta_2}{n_3} \cdot \beta_3 \right]
 \end{aligned} \quad (10)$$

Die Formel hat eigentlich 8 Glieder, die bis zur 8. Potenz von P gehen. Wir berücksichtigen nur 4 Glieder, da sogar schon das vierte Glied verschwindend klein ist.

D. Eine beliebige Anzahl parallel geschalteter Hebel, welche gemeinsam hinter einen Hebel geschaltet sind.

$A_1B_1C_1$ (Fig. 6) sei der Gewichtshebel. Seine Fehlerkonstanten seien α_1 und β_1 , der Sollwert seines Hebelverhältnisses n_1 , $A_2B_2C_2$, $A_2B_2'C_2'$, $A_2B_2''C_2''$, seien eine Anzahl parallel geschalteter Traghebel, ihre Fehlerkonstanten der Fabrikation seien $\alpha_2, \alpha_2', \alpha_2'', \dots$, der Sollwert ihres Hebelverhältnisses n_2 . Die Hebel seien sämtlich gleich gebaut, so daß man für sie denselben Durchbiegungskoeffizienten β_2 annehmen kann.

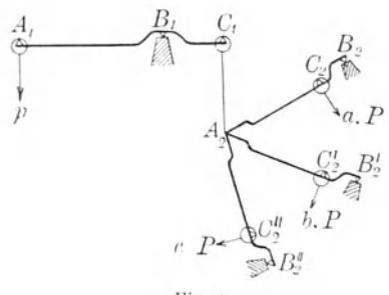


Fig. 6.

In A_1 wirke das Gewicht p kg. Dieses bringt in A_2 einen Zug hervor von der Größe $n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2$. Dieser Zugkraft hält die Last P , deren Schwerpunkt über einem beliebigen Punkte der Brücke liege, das Gleichgewicht. Die Anteile an der Brückenlast, welche die einzelnen tragenden Schneiden

C_2, C_2', C_2'', \dots zu tragen haben, seien $a \cdot P, b \cdot P, c \cdot P, \dots$, wo die Koeffizienten a, b, c, \dots echte Brüche bedeuten, deren Summe = 1 ist. Die verschiedenen Lasten, welche dem Zuge in A_2 das Gleichgewicht halten, sind daher

$$\begin{aligned}
 P + Z = & n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \cdot a + \alpha_2 n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \\
 & + \beta_2 n_2^2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2)^2 \cdot a^2 \\
 & + n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \cdot b + \alpha_2' n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \\
 & + \beta_2 n_2^2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2)^2 \cdot b^2 \\
 & + n_2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \cdot c + \alpha_2'' n_2 \cdot (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \\
 & + \beta_2 n_2^2 (n_1 p + \alpha_1 n_1 p + \beta_1 n_1^2 p^2) \cdot c^2 \\
 & + \dots \\
 & + \dots
 \end{aligned}$$

Löst man diese Glieder auf und ordnet die neuen nach Potenzen von $n_1 n_2 p$ unter Vernachlässigung kleiner Glieder zweiter und höherer Ordnung, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 P + Z = & n_1 n_2 p (1 + \alpha_1 + a \alpha_2 + b \alpha_2' + c \alpha_2'' + \dots) \\
 & + n_1^2 \cdot n_2^2 p^2 \left[\frac{\beta_1}{n_2} + (a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \beta_2 \right] \\
 & + n_1^3 \cdot n_2^3 \cdot p^3 \cdot 2 \cdot \frac{\beta_1}{n_2} \cdot (a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \beta_2 \\
 & + n_1^4 \cdot n_2^4 \cdot p^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot (a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \beta_2
 \end{aligned}$$

oder, da $n_1 n_2 \cdot p = P$ ist,

$$\left. \begin{aligned}
 Z = & P \cdot (\alpha_1 + a \cdot \alpha_2 + b \cdot \alpha_2' + c \alpha_2'' + \dots) \\
 & + P^2 \cdot \left[\frac{\beta_1}{n_2} + (a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \cdot \beta_2 \right] \\
 & + P^3 \cdot 2 \cdot \frac{\beta_1}{n_2} \cdot (a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \cdot \beta_2 \\
 & + P^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot (a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \cdot \beta_2
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie Gleichung (9). An die Stelle der Fehlerkonstanten der Fabrikation α_2 tritt hier die Summe der Fehlerkonstanten der einzelnen parallel geschalteten Hebel in den Bruchteilen, welche den Teilen der Last entsprechen, die von den einzelnen Hebeln getragen werden. An die Stelle des Durchbiegungskoeffizienten β_2 des zweiten Hebels tritt der Durchbiegungskoeffizient der Summe aller parallel geschalteter Hebel $(a^2 + b^2 + c^2 + \dots) \cdot \beta_2$. Dieser Koeffizient ist nun nicht mehr konstant, wie der eines einfachen Hebels, sondern mit der Lage der Last auf der Brücke veränderlich, da je nach dieser Lage die Größen a, b, c, \dots wechseln. Diese Größen können jeden beliebigen Wert von 0 bis 1 annehmen. Legt man z. B. die Last so auf die Brücke, daß ihr Schwerpunkt sich vertikal über der Schneide C_2 befindet, so hat der Hebel $A_2 B_2 C_2$ die ganze Last zu tragen, d. h. es ist $a = 1$ und $b = c = \dots = 0$. Die Brückenwage wirkt in diesem Falle wie eine Wage, welche aus zwei einfachen hintereinander geschalteten Hebeln besteht, und die Gleichung (11) geht in Gleichung (9) über.

Man sieht auch hier wieder, wie wichtig es ist, die Hebelverhältnisse von der Durchbiegung unabhängig zu machen. Denn war schon bei konstantem Durchbiegungskoeffizienten eine Kompensation des Fehlers der Durchbiegung durch den Fabrikationsfehler nur für eine bestimmte Last zu erreichen, so ist bei veränderlichem Koeffizienten auch dies nicht mehr möglich,

sondern es gelingt hier nur noch eine Kompensation für eine bestimmte Last, die sich in einer bestimmten Lage auf der Brücke befindet. Die Kompensation ist eine unvollkommene sowohl für jede andere Last in derselben Lage, wie für dieselbe Last in jeder andern Lage.

Es mögen nun die Fehlergleichungen für die einzelnen Hauptssysteme von Brückenwagen aufgestellt werden. Dabei wollen wir Dreieckshebel als einfache Hebel ansehen.

E. Hauptgattungen von Brückenwagen.

a) Brückenwage System A.

Diese Wage hat unter vorstehender Voraussetzung zwei tragende Schneiden C_1 und C_2 (Fig. 7). Zwischen diesen beiden Schneiden verteilt sich die Last je nach ihrer Lage auf der Brücke zu verschiedenen Teilen. Der Teil der Last, welchen C_1 trägt, sei $= a \cdot P$ und derjenige, welcher von C_2

getragen wird, sei $= b \cdot P$, wobei zwischen a und b die Beziehung besteht $a + b = 1$.

Der eine Teil $a \cdot P$ der Last wird von dem einfachen Hebel $A_1B_1C_1$ direkt abgewogen, der andere Teil $b \cdot P$ dagegen wird von dem System $A_1B_1D_1 - A_2B_2C_2$

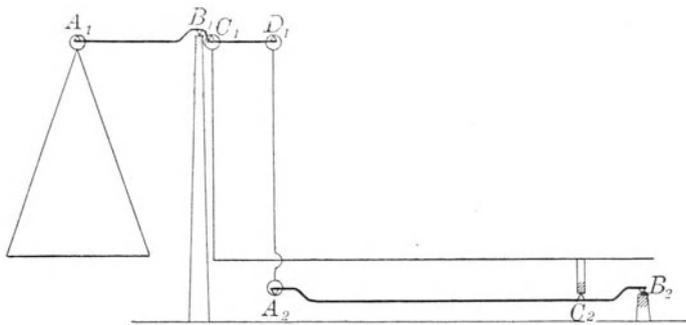


Fig. 7.

zweier hintereinander geschalteter Hebel abgewogen. Die Wage ist demnach unsymmetrisch gebaut. Es ist hier ein System zweier Hebel mit einem einfachen Hebel parallel geschaltet. Die beiden Gewichtshebel $A_1B_1C_1$ und $A_1B_1D_1$ sind dabei in einem Balken vereinigt.

Wir haben hier also einen Hebel mit drei Armen, oder eigentlich mit 4 Armen, da zwei Hebelarme gleich lang sind und sich vollständig decken. Bei einem solchen Doppelhebel ist nun die Durchbiegung des einen Hebels nicht von seiner eigenen Belastung allein abhängig, sondern sie wird auch von der Belastung des andern beeinflusst und umgekehrt. Denn die Last in D_1 vergrößert den Biegungswinkel von B_1C_1 und die Last in C_1 denjenigen von B_1D_1 . Wir unterscheiden daher hier vier Durchbiegungskoeffizienten und zwar zwei für jeden Hebel. Der Hebel $A_1B_1C_1$ hat den Durchbiegungskoeffizienten β_1 , der von seiner eigenen Belastung, und den Koeffizienten $\delta\beta_1$, der von der Belastung des andern Hebels ($A_1B_1D_1$) herrührt. Ebenso hat der Hebel $A_1B_1D_1$ die beiden Durchbiegungskoeffizienten β_1' und $\delta\beta_1'$. Die übrigen

Konstanten dieser Hebel seien α_1, n_1 und α_1', n_1' , sowie die Konstanten des Hebels $A_2B_2C_2$ α_2, β_2, n_2 . Zwischen den Sollwerten der Hebelverhältnisse besteht dabei die Beziehung $n_2 \cdot n_1' = n_1$.

Dem Gewichte p in A_1 wird nun das Gleichgewicht gehalten von den beiden vertikal abwärts gerichteten Zugkräften in C_1 und D_1 , nämlich

$$a p n_1 + a p n_1 \alpha_1 + a^2 p^2 n_1^2 \cdot \beta_1 + b^2 p^2 n_1'^2 \cdot \delta \beta_1$$

und

$$b p n_1' + b p n_1' \alpha_1' + b^2 p^2 n_1'^2 \beta_1' + a^2 p^2 n_1^2 \cdot \delta \beta_1'.$$

Dieser letzteren Zugkraft hält wieder die Last, welche C_2 zu tragen hat, das Gleichgewicht, nämlich

$$\begin{aligned} & (b p n_1' + b p n_1' \alpha_1' + b^2 p^2 n_1'^2 \beta_1' + a^2 p^2 n_1^2 \delta \beta_1') n_2 \\ & + (b p n_1' + b p n_1' \alpha_1' + b^2 p^2 n_1'^2 \beta_1' + a^2 p^2 n_1^2 \delta \beta_1') n_2 \alpha_2 \\ & + (b p n_1' + b p n_1' \alpha_1' + b^2 p^2 n_1'^2 \beta_1' + a^2 p^2 n_1^2 \delta \beta_1')^2 \cdot n_2^2 \beta_2. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich für die Zulage auf der Brücke die Formel

$$\left. \begin{aligned} Z = & P [a \alpha_1' + b \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)] \\ & + P^2 \cdot \left[a^2 \cdot (\beta_1' + n_2 \cdot \delta \beta_1) + b^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} + \frac{\delta \beta_1'}{n_2^2} + \beta_2 \right) \right] \\ & + P^3 \cdot 2 \cdot b \cdot \beta_2 \left(a^2 n_2 \delta \beta_1 + b^2 \cdot \frac{\beta_1}{n_2} \right) \\ & + P^4 \cdot \beta_2 \left[a^4 \cdot n_2^2 \cdot \delta \beta_1^2 + b^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 + 2 a^2 b^2 \cdot \beta_1 \cdot \delta \beta_1 \right] \end{aligned} \right\} \dots \dots (12)$$

b) Brückenwage System B.

Die Wagen des Systems B sind denen des Systems A außerordentlich ähnlich. Denkt man sich nämlich den Gewichtshebel des Systems A als sogenannten einarmigen Hebel gebaut und nun noch einen Gewichtshebel hinzugefügt, so erhält man das System B.

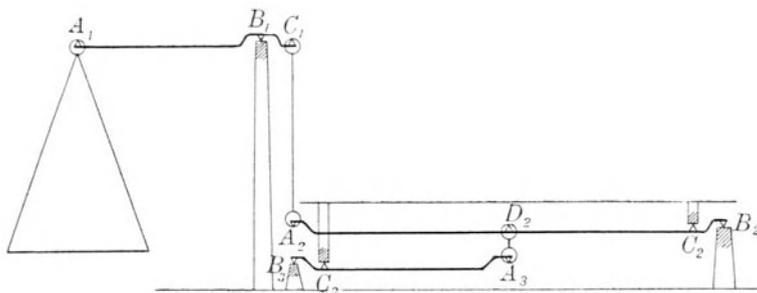


Fig. 8.

Die Wagen des Systems B sind zusammengesetzt aus zwei parallel geschalteten Reihen von Hebeln. Die eine Reihe besteht aus drei hinterein-

ander geschalteten Hebeln $A_1B_1C_1 - A_2B_2D_2 - A_3B_3C_3$ (Fig. 8), die andere aus zwei hintereinander geschalteten Hebeln $A_1B_1C_1 - A_2B_2C_2$. Dabei sind die beiden Gewichtshebel in einem Balken vereinigt. Die Konstanten der drei ersten Hebel seien

$$\begin{aligned} &\alpha_1, \beta_1, n_1 \\ &\alpha_2', \beta_2', n_2' \\ &\alpha_3, \beta_3, n_3 \end{aligned}$$

und die des Hebels $A_2B_2C_2$

$$\alpha_2, \beta_2, n_2,$$

wobei $n_2' \cdot n_3 = n_2$ ist.

C_2 und C_3 seien die beiden Lastschneiden und zwar trage C_2 den Teil a , C_3 den Teil b der Last, wobei wieder $a + b = 1$ ist. Dann lautet die Fehlergleichung der Wage, wie folgt:

$$\begin{aligned} Z = & P \cdot [\alpha_1 + a \alpha_2 + b \cdot (\alpha_2' + \alpha_3)] \\ & + P^2 \cdot \left[\frac{\beta_1}{n_2} + a^2 (\beta_2 + n_3 \delta \beta_2') + b^2 \cdot \left(\frac{\beta_2'}{n_3} + \beta_3 + \frac{\delta \beta_2}{n_3} \right) \right] \\ & + P^3 \cdot 2 \left\{ a^2 \left[\frac{\beta_1}{n_2} (\beta_2 + n_3 \delta \beta_2') + b \beta_3 n_3 \delta \beta_2' \right] + b^2 \left[\frac{\beta_1}{n_2} \left(\frac{\beta_2'}{n_3} + \beta_3 + \frac{\delta \beta_2}{n_3^2} \right) + b \frac{\beta_2'}{n_3} \cdot \beta_3 \right] \right\} \\ & + P^4 \cdot \left\{ a^2 \left[\left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot (\beta_2 + n_3 \delta \beta_2') + a^2 \beta_3 n_3^2 \delta \beta_2'^2 + 2b^2 \beta_2' \beta_3 \delta \beta_2' + 6b \frac{\beta_1}{n_2} \cdot \beta_3 \cdot n_3 \delta \beta_2' \right] \right. \\ & \quad \left. + b^2 \left[\left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot \left(\frac{\beta_2'}{n_3} + \beta_3 + \frac{\delta \beta_2}{n_3^2} \right) + b^2 \left(\frac{\beta_2'}{n_3} \right)^2 \cdot \beta_3 + 6b \frac{\beta_1}{n_2} \cdot \frac{\beta_2'}{n_3} \cdot \beta_3 \right] \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

c) Brückenwage System C.

Diese Wage hat nur einen ungleicharmigen Hebel. Für sie gilt daher bei stets gleicher Verteilung der Last auf der Brücke die Formel

$$Z = \alpha P + \beta P^2.$$

d) Brückenwage System E.

Die Systeme E und D stehen zueinander in demselben Verhältnis, wie die Systeme A und B.

Wie B aus A, so läßt sich System D aus E herleiten durch Hinzufügung eines Hebels. Während jedoch die Systeme A und B unsymmetrisch gebaut sind, ist bei den Systemen D und E vollkommene Symmetrie gewahrt.

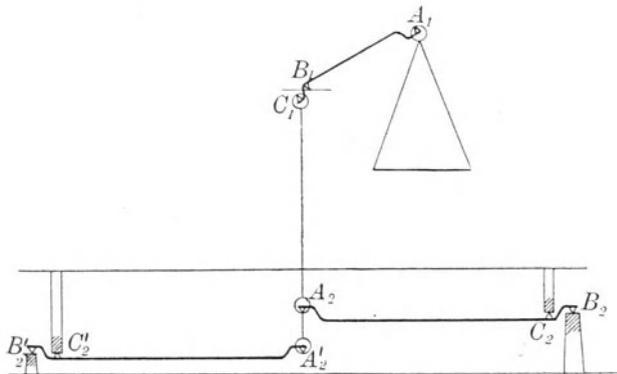


Fig. 9.

Die Wagen des Systems E bestehen aus zwei parallel geschalteten Systemen von je zwei hintereinander geschalteten Hebeln $A_1B_1C_1 - A_2B_2C_2$ und $A_1B_1C_1 - A_2'B_2'C_2'$ (Fig. 9). Dabei sind die Gewichtshebel wieder in einem Balken vereinigt.

Die Konstanten dieser Hebel seien:

$$\begin{aligned} &\alpha_1, \beta_1, n_1, \\ &\alpha_2, \beta_2, n_2, \\ &\alpha_2', \beta_2, n_2. \end{aligned}$$

Da die beiden Lasthebel vollständig gleich gebaut sind, so stimmen für sie die Durchbiegungskoeffizienten und die Sollwerte ihrer Hebelverhältnisse miteinander überein. Von den beiden tragenden Schneiden trage C_2 den Teil $a \cdot P$, C_2' den übrigen Teil $b \cdot P$ der Last. Dann lautet die Gleichung für diese Wage:

$$\left. \begin{aligned} Z = & P \cdot (\alpha_1 + a \cdot \alpha_2 + b \cdot \alpha_2') \\ & + P^2 \cdot \left[\frac{\beta_1}{n_2} + (a^2 + b^2) \cdot \beta_2 \right] \\ & + P^3 \cdot 2 \cdot \frac{\beta_1}{n_2} \cdot (a^2 + b^2) \cdot \beta_2 \\ & + P^4 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} \right)^2 \cdot (a^2 + b^2) \cdot \beta_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

e) Brückenwage System D.

Die Wagen des Systems D bestehen aus zwei parallel geschalteten Systemen von je drei hintereinander geschalteten Hebeln $A_1B_1C_1 - A_2B_2C_2$

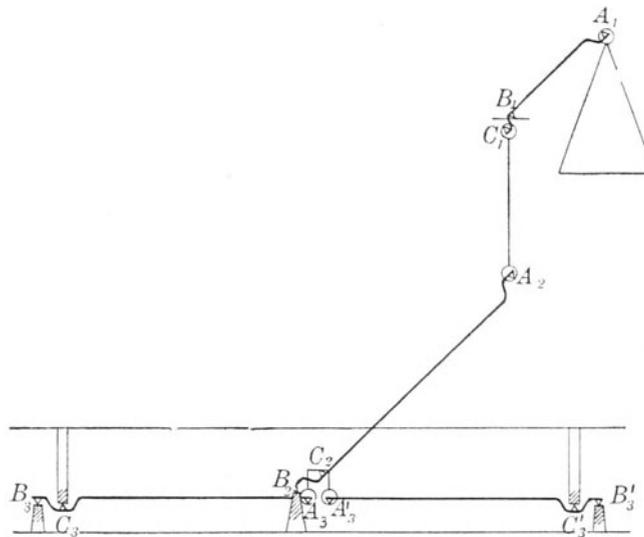


Fig. 10.

— $A_3B_3C_3$ und $A_1B_1C_1 - A_2B_2C_2 - A_3'B_3'C_3'$ (Fig.10). Dabei sind sowohl die beiden Gewichtshebel wie die beiden Verbindungshebel in je einem Balken vereinigt.

Die Konstanten der einzelnen Hebel seien

$$\begin{aligned} &\alpha_1, \beta_1, n_1, \\ &\alpha_2, \beta_2, n_2, \\ &\alpha_3, \beta_3, n_3, \\ &\alpha_3', \beta_3, n_3. \end{aligned}$$

Von den beiden tragenden Schneiden trage C_3 den Teil $a \cdot P$, C_3' den Teil $b \cdot P$ der Last. Dann ist die Fehlergleichung dieser Wage folgende:

$$\begin{aligned} Z = & P \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + a \cdot \alpha_3 + b \cdot \alpha_3') \\ & + P^2 \cdot \left[\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} + (a^2 + b^2) \cdot \beta_3 \right] \\ & + P^3 \cdot 2 \cdot \left[\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \cdot \frac{\beta_2}{n_3} + (a^2 + b^2) \cdot \beta_3 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} \right) \right] \\ & + P^4 \cdot \left\{ \left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \right)^2 \cdot \frac{\beta_2}{n_3} + (a^2 + b^2) \cdot \beta_3 \left[\left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \right)^2 + \left(\frac{\beta_2}{n_3} \right)^2 + 6 \frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} \cdot \frac{\beta_2}{n_3} \right] \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

F. Einfluß der Durchbiegung der Brücke auf das Hebelverhältnis der Lasthebel.

Wir haben bisher nur die Abhängigkeit des Hebelverhältnisses der Hebel von ihrer eigenen Durchbiegung behandelt. Für die Lasthebel, auf denen die Brücke ruht, kommt nun aber noch eine weitere Ursache der Hebeländerung in Betracht, das ist die Durchbiegung der Brücke. Im Gegensatz zu der Durchbiegung der Hebel, durch welche stets die Länge beider Arme eines Hebels geändert wird, verursacht die Durchbiegung der Brücke eine Änderung der Länge nur des einen, nämlich des kurzen Hebelarms, während sie den langen unverändert läßt. Das Hebelverhältnis wird hier also in jedem Falle geändert. Durch besondere Anordnung der Schneiden läßt sich daher hier nichts erreichen, es wird aber gezeigt werden, daß die Durchbiegung der Brücke das Hebelverhältnis der Traghebel nach demselben Gesetz beeinflusst, wie die Durchbiegung der Hebel selber.

Es gibt zwei Arten von Wagenbrücken, nämlich Brücken ohne und solche mit Pendelgehängen, d. h. Brücken, welche mit ihren Stützen unmittelbar auf den tragenden Schneiden ruhen, und solche, welche durch Zwischengehänge mit jenen verbunden sind. Bei beiden Arten tritt infolge der Durchbiegung der Brücke eine Änderung in der Auflagerung der Pfannen ein, welche das Hebelverhältnis ändert. Es ist dieselbe Ursache, wie die oben bei Behandlung der Durchbiegung der Hebel unter 3) aufgeführte, nur daß sich hier nicht die Schneide unter der Pfanne dreht, sondern die Pfanne auf der Schneide. Ist ω der Biegungswinkel der Brücke, d. h. der Winkel, den

die Brückenstützen nach der Durchbiegung miteinander bilden, so neigt sich bei zentraler Belastung der Brücke jede Stütze um den Winkel $\frac{\omega}{2}$ gegen die Vertikale. Die Berührungslinie zwischen Schneide und Pfanne, welche für die Länge des Hebelarms maßgebend ist, verschiebt sich daher, wenn man unter ϱ wieder den Krümmungsradius der Schneide versteht, um $d l = \varrho \cdot \frac{\omega}{2}$ auf der Schneide und zwar im Sinne einer Verlängerung des kurzen Hebelarms. Der hierdurch entstehende Fehler des Hebelverhältnisses ist demnach

$$F = - \frac{\varrho \cdot \omega}{2 \cdot l} \dots \dots \dots (16)$$

oder, da ω der Last P proportional ist,

$$F = \beta' \cdot P \dots \dots \dots (17)$$

wo β' den Durchbiegungskoeffizienten der Brücke bedeutet. Die Durchbiegung der Brücke beeinflusst das Hebelverhältnis der Lasthebel also nach genau demselben Gesetz, wie die Durchbiegung der Hebel. Man kann den Durchbiegungskoeffizienten der Brücke daher vereinigt denken mit dem der Lasthebel, so daß die Form sämtlicher oben entwickelter Gleichungen unverändert bleibt.

G. Bestimmung von Durchbiegungskoeffizienten durch Wägungen.

Versuche, welche an einer Reihe großer Brückenwagen vorgenommen worden sind, haben zu dem Ergebnis geführt, daß in den verschiedenen oben entwickelten Formeln für die Zulage das vierte Glied in allen Fällen = 0 gesetzt werden kann und daß das dritte Glied nur bei starker Überlastung der Wage in Betracht kommt. In den folgenden Betrachtungen benutzen wir daher vereinfachte Formeln, die nur die Glieder mit den ersten und zweiten Potenzen von P enthalten.

Wir haben bisher die Teile der Last P , welche die beiden Traghebel zu tragen haben, mit a und b bezeichnet und wollen diese Teile jetzt ausdrücken durch die Koordinaten der Lage des Schwerpunkts der Last. Wir nehmen an, die Last ist senkrecht zur Längsrichtung der Brücke stets gleich verteilt, so daß ihr Schwerpunkt stets vertikal über der Halbierungslinie der Brücke in der Längsrichtung liegt. Den Horizontalabstand der Schneiden des einen von denen des andern Traghebels bezeichnen wir mit $2l$, den Horizontalabstand des Schwerpunkts der Last von dem Mittelpunkte zwischen den beiden Traghebeln mit e , dann trägt der eine Hebel $\frac{l+e}{2l} \cdot P$ und der andere $\frac{l-e}{2l} \cdot P$. Wir haben also in den oben entwickelten Formeln statt a den Ausdruck $\frac{l+e}{2l}$ und statt b den Ausdruck $\frac{l-e}{2l}$ zu setzen und erhalten für die Systeme A, B, D und E folgende Formeln:

System A:

$$Z = P \left[\frac{l+e}{2l} \alpha_1' + \frac{l-e}{2l} (\alpha_1 + \alpha_2) \right] + P^2 \left[\left(\frac{l+e}{2l} \right)^2 (\beta_1' + n_2 \delta \beta_1) + \left(\frac{l-e}{2l} \right)^2 \left(\frac{\beta_1}{n_2} + \beta_2 + \frac{\delta \beta_1'}{n_2^2} \right) \right] \quad (18)$$

System B:

$$Z = P \left[\alpha_1 + \frac{l+e}{2l} (\alpha_2 + \alpha_3) + \frac{l-e}{2l} \alpha_2' \right] + P^2 \left[\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} + \left(\frac{l+e}{2l} \right)^2 \left(\frac{\beta_2}{n_3} + \beta_3 + \frac{\delta \beta_2'}{n_3^2} \right) + \left(\frac{l-e}{2l} \right)^2 \cdot (\beta_2' + n_3 \delta \beta_2) \right] \dots \quad (19)$$

System D:

$$Z = P \cdot \left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{l+e}{2l} \cdot \alpha_3 + \frac{l-e}{2l} \cdot \alpha_3' \right) + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2 \cdot n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} + \frac{l^2 + e^2}{2 \cdot l^2} \cdot \beta_3 \right) \dots \quad (20)$$

System E:

$$Z = P \cdot \left(\alpha_1 + \frac{l+e}{2l} \cdot \alpha_2 + \frac{l-e}{2l} \cdot \alpha_2' \right) + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2} + \frac{l^2 + e^2}{2l^2} \cdot \beta_2 \right) \dots \quad (21)$$

Bei den symmetrisch gebauten Systemen D und E läßt sich nun der Durchbiegungskoeffizient der Traghebel leicht durch Wägung bestimmen. Führt man nämlich 3 Wägungen aus, indem man die Last so verteilt, daß ihr Schwerpunkt das eine Mal vertikal über der Mitte der Brücke liegt, das zweite Mal von dieser horizontal entfernt ist um $+e$ und drittens um $-e$, so erhält man folgende 3 Gleichungen für System D:

$$\begin{aligned} Z_1 &= P \cdot \left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{l+e}{2l} \cdot \alpha_3 + \frac{l-e}{2l} \cdot \alpha_3' \right) + P^2 \left(\frac{\beta_1}{n_2 n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} + \frac{l^2 + e^2}{2l^2} \beta_3 \right) \\ Z_2 &= P \cdot \left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{l-e}{2l} \cdot \alpha_3 + \frac{l+e}{2l} \cdot \alpha_3' \right) + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2 n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} + \frac{l^2 + e^2}{2l^2} \cdot \beta_3 \right) \\ Z_3 &= P \cdot \left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{1}{2} \alpha_3 + \frac{1}{2} \alpha_3' \right) + P^2 \cdot \left(\frac{\beta_1}{n_2 n_3} + \frac{\beta_2}{n_3} + \frac{1}{2} \cdot \beta_3 \right). \end{aligned}$$

Addiert man die beiden ersten Gleichungen und zieht von der Summe beider das Doppelte der dritten Gleichung ab, so ergibt sich

$$Z_1 + Z_2 - 2 Z_3 = P^2 \cdot \frac{e^2}{l^2} \cdot \beta_3$$

oder

$$\beta_3 = \frac{l^2}{e^2} \cdot \frac{Z_1 + Z_2 - 2 Z_3}{P^2} \dots \quad (22)$$

Unter P ist hier die Brückenbelastung + Gewicht der Brücke und unter e die horizontale Entfernung des Schwerpunkts dieser gesamten Last von

der Mitte der Brücke zu verstehen. Es läßt sich aber nachweisen, daß das Produkt $e^2 \cdot P^2 = e_1^2 \cdot P_1^2$ ist, wenn man die Belastung der Brücke mit P_1 und die Entfernung des Schwerpunkts der Brückenlast von der Mitte der Brücke mit e_1 bezeichnet. Denn verhält sich das Gewicht der Brücke zu ihrer Belastung wie $1 : n$, so ist die Gesamtlast

$$P_1 + \frac{P_1}{n} = P_1 \cdot \frac{n + 1}{n}$$

und der Horizontalabstand ihres Schwerpunkts von der Mitte der Brücke

$$= e_1 \cdot \frac{n}{n + 1}.$$

Es ist also

$$\left(e_1 \cdot \frac{n}{n + 1} \right)^2 \cdot \left(P_1 \cdot \frac{n + 1}{n} \right)^2 = e^2 \cdot P^2.$$

Man kann daher das Gewicht der Brücke unberücksichtigt lassen und e und P direkt auf die Brückenlast beziehen.

Zur Bestimmung des Durchbiegungskoeffizienten der Traghebel bedarf es übrigens keiner Normallast. Man kann hierzu jede beliebige unbekannte Last verwenden. Nur darf sie nicht zu klein sein, damit überhaupt eine merkliche Durchbiegung zustande kommt. Die unbekannte Last tariert man am einfachsten in der Mittelstellung genau aus, so daß $Z_3 = 0$ wird, und ermittelt nun die Zulagen in den beiden seitlichen Stellungen der Last. Es ist dann

$$\beta_3 = \frac{l^2}{e^2} \cdot \frac{Z_1 + Z_2}{P^2} \dots \dots \dots (23)$$

Benutzt man als Last einen Wagen, so geht die Ermittlung von β_3 sehr schnell von statten.

Die Bestimmung des Durchbiegungskoeffizienten der Traghebel ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der Güte einer Wage. Der Fehler der Durchbiegung der Traghebel, wie er bei exzentrischer Belastung der Brücke zutage tritt, ist nämlich ein Fundamentalfehler der Wage, welcher sich durch keine Justierung beseitigen oder auch nur verkleinern läßt. Daher ist es wichtig, diesen Fehler bestimmen zu können, wichtig, zu wissen, daß er sich nur durch Umkonstruktion oder Auswechslung der Traghebel beseitigen läßt.

Die Formeln (22) und (23) gelten auch für die Wagen des Systems E. Bei den unsymmetrisch gebauten Systemen A und B nehmen die Gleichungen dagegen folgende Form an:

System A :

$$\beta_1' + n_2 \delta \beta_1 + \frac{\beta_1}{n_2} + \beta_2 + \frac{\delta \beta_1'}{n_2^2} = \frac{2 l^2}{e^2} \cdot \frac{Z_1 + Z_2 - 2 Z_3}{P^2} \dots \dots \dots (24)$$

System B:

$$\beta_2' + n_3 \delta \beta_2 + \frac{\beta_2}{n_3} + \beta_3 + \frac{\delta \beta_2'}{n_3^2} = \frac{2 \cdot l^2}{e_2} \cdot \frac{Z_1 + Z_2 - 2 Z_3}{P^2} \dots \dots (25)$$

Man erhält also bei System A die Summe sämtlicher Durchbiegungskoeffizienten, bei System B die Summe aller mit Ausnahme des Koeffizienten des Gewichtshebels.

II. Untersuchung von Brückenwagen.

Die Prüfung der Richtigkeit der Brückenwagen, die wir hier allein behandeln wollen, zerfällt in zwei Teile, nämlich

A. in eine Prüfung mit konzentrischer Belastung,

B. in eine solche mit exzentrischer Belastung der Brücke.

Jede dieser Prüfungen wird mit zwei Belastungen ausgeführt:

a) mit $\frac{1}{10}$ der größten zulässigen Last,

b) mit der größten zulässigen Last.

Diese vier Prüfungen geben uns eine vollständige Charakteristik der Wage hinsichtlich ihrer Fabrikations- und Durchbiegungsfehler, soweit diese in den Wägungen zutage treten können.

A. Prüfung mit konzentrischer Belastung.

Bei dieser Prüfung wird die Last so verteilt, daß ihr Schwerpunkt sich vertikal über dem Mittelpunkte der Brücke befindet, so daß jeder Traghebel stets denselben Teil der Last zu tragen hat. Die Wage wird also so geprüft, wie sie normalerweise stets benutzt werden sollte.

a) Prüfung mit $\frac{1}{10}$ der größten zulässigen Last.

Diese Prüfung gibt Aufschluß über den Fabrikationsfehler des ganzen Traghebelsystems. Denn der Fehler der Durchbiegung kann bei so geringer Belastung noch nicht zur Geltung kommen, da die Wage sonst bei voller Last niemals die zu fordernde Genauigkeit (Fehlergrenze) innehalten könnte. Die Prüfung wird stets mit Normalgewichten ausgeführt.

b) Prüfung mit der größten zulässigen Last. Prüfung mit teilweise unbekannter Last.

Die Prüfung mit voller Last stößt jedesmal dann auf Schwierigkeiten, wenn nicht genügend Normalgewichte vorhanden sind, und das ist fast stets der Fall, wenn die Tragfähigkeit der zu prüfenden Wage 2000 kg überschreitet. Es gibt zwar bereits eine Reihe von fahrbaren Gewichtsgerät-

schaften, deren Gewicht bis zu 40 000 kg steigt. Diese sind aber nur für die Prüfung solcher Wagen zu verwenden, die an ein Bahngleise angeschlossen sind. Außerdem ist ihre Heranschaffung umständlich und kostspielig. Steht keine Gewichtsgerätschaft zur Verfügung, so hilft man sich dadurch, daß man entweder mit einer Hilfswage oder mit der zu prüfenden Wage selbst durch Substitution, von Stufe zu Stufe fortschreitend, eine Normallast von dem Betrage der größten zulässigen Last herstellt. Dies Verfahren wird um so umständlicher und ungenauer, je größer die Anzahl der Substitutionen, d. h. je geringer der vorhandene Betrag an Normalgewichten ist. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einer Prüfungsmethode, bei der die Last nicht vollständig aus Normalgewichten zu bestehen braucht, nach einer Methode der Prüfung mit teilweise unbekannter Last. Die Möglichkeit einer solchen ergibt sich aus den Entwicklungen über die Durchbiegung der Hebel.

Bei konzentrischer Belastung der Brücke ist der Durchbiegungskoeffizient des Systems der Traghebel konstant, und die Gleichung, welche das Gesetz der Fehler einer Wage ausdrückt, nimmt die Form an

$$Z = \alpha P + \beta P^2, \dots \dots \dots (26)$$

wenn man nur zwei Glieder, oder die Form

$$Z = \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3, \dots \dots \dots (27)$$

wenn man drei Glieder berücksichtigt.

Führt man also im ersten Falle zwei Wägungen aus mit zwei verschiedenen Lasten, d. h. ermittelt man für diese beiden Belastungen die Zulagen Z_1 und Z_2 auf der Brücke, welche notwendig sind, um die Wage genau zum Einspielen zu bringen, so hat man zwei Gleichungen, in denen P und Z bekannt sind, und kann aus diesen die Unbekannten α und β berechnen. Mit Hilfe dieser Koeffizienten läßt sich dann weiter der Fehler der Wage für jede beliebige, also auch für die größte zulässige Last ermitteln. Im zweiten Falle sind drei Wägungen erforderlich.

Von diesen Wägungen muß stets eine mit der größten zulässigen Last, wenn diese auch nicht aus lauter Normalgewichten besteht, ausgeführt werden, schon um festzustellen, ob die Wage nicht durch diese Belastung eine dauernde Veränderung erfährt.

Wir wollen nun aus obenstehenden beiden Gleichungen für den Fehler der Wage bei voller Last je eine Formel entwickeln, welche unter Ausschaltung der Koeffizienten α , β , γ direkt auf die bei den zwei oder drei Wägungen ermittelten Zulagen Z zurückgeht. Wir unterscheiden hierbei zwischen Brückenwagen mit Gewichtsschale und solchen mit Laufgewicht, da das Verfahren der Prüfung mit teilweise unbekannter Last bei beiden verschieden ist, obwohl die Formeln für den Fehler der Wage bei voller Last dieselben sind.

α) Brückenwagen mit Gewichtsschale.

Das Verfahren bei der Prüfung mit teilweise unbekannter Last ist folgendes: Bezeichnet man die größte zulässige Last mit n , so daß $\frac{1}{n}$ dieser Last = 1, $\frac{2}{n} = 2, \dots$ ist, so führt man zwei Wägungen aus, die eine nach genauer Austarierung bei unbelasteter Wage mit der Normallast 1 auf der Brücke und entsprechenden Normalgewichten auf der Schale. Diese Wägung gibt uns die Zulage Z_1 . Bei der zweiten Wägung belasten wir die Brücke mit der unbekanntem Last $n-1$ und die Gewichtsschale mit entsprechender Last, tariieren beide genau aus und fügen nun auf der Brücke die Normallast 1 und auf der Gewichtsschale entsprechende Normalgewichte hinzu. Darauf bringen wir die Wage genau zum Einspielen und erhalten somit eine zweite Zulage Z_u . Aus den beiden Zulagen Z_1 und Z_u läßt sich dann der Fehler der Wage bei voller Last berechnen.

In den oben entwickelten Formeln für die Zulage Z war unter P die Gesamtbelastung der Traghebel, also Gewicht der Brückenlast + Gewicht der Brücke zu verstehen. Bezeichnet man letzteres mit x , so ist die Zulage Z_1 offenbar gleich der Differenz derjenigen beiden Zulagen, welche sich ergeben haben würden, wenn die Traghebel einmal mit der Normallast $1+x$ und dann mit der Normallast x belastet worden wären. Die Gleichung für Z_1 ergibt sich also aus der Differenz folgender beiden Gleichungen

$$\begin{array}{r} Z_{1+x} = \alpha \cdot (1+x) + \beta \cdot (1+x)^2 \\ Z_x = \alpha \cdot x + \beta \cdot x^2 \\ \hline Z_1 = \alpha + \beta \cdot (1+2x) \dots \dots \dots (28) \end{array}$$

Ebenso ergibt sich die Gleichung für Z_u aus der Differenz folgender beiden Gleichungen

$$\begin{array}{r} Z_{n+x} = \alpha \cdot (n+x) + \beta \cdot (n+x)^2 \\ Z_{n-1+x} = \alpha \cdot (n-1+x) + \beta \cdot (n-1+x)^2 \\ \hline Z_u = \alpha + \beta \cdot [2 \cdot (n+x) - 1] \dots \dots \dots (29) \end{array}$$

Berechnet man aus den beiden Gleichungen (28) und (29) die Koeffizienten α und β und setzt diese in die Gleichung für den Fehler der Wage bei voller Last, nämlich

$$Z_n = \alpha \cdot n + \beta \cdot n \cdot (n+2x) \dots \dots \dots (30)$$

so erhält man die Formel

$$Z_n = \frac{n}{2} \cdot (Z_1 + Z_u) \dots \dots \dots (31)$$

Steht demnach z. B. nur $\frac{1}{10}$ der größten zulässigen Last in Normalgewichten zur Verfügung, so führt man zwei Wägungen aus, eine mit $\frac{1}{10}$ Normallast und eine zweite mit $\frac{9}{10}$ unbekannter + $\frac{1}{10}$ Normallast. Addiert man die beiden hierbei gefundenen Zulagen und multipliziert die Summe mit 5, so erhält man den Fehler der Wage für die größte Last.

Die Prüfung von Wagen nach dieser Formel hat neben ihrer Einfachheit den großen Vorteil, daß man jede beliebige Normallast verwenden kann, ohne daß die Berechnung des Fehlers der Wage bei voller Last komplizierter wird. Die Prüfung wird natürlich um so genauer, je größer die Normallast ist.

Will man drei Glieder berücksichtigen, die Prüfung also auf Grund der Formel (27) ausführen, so hat man drei Wägungen vorzunehmen, eine mit der Normallast 1, eine zweite mit der Normallast 2 und eine dritte mit der unbekanntenen Last $n - 1$ + der Normallast 1. Diese drei Wägungen ergeben drei Zulagen, deren Gleichungen sich in ähnlicher Weise, wie oben ausgeführt, ableiten lassen:

$$Z_1 = \alpha + \beta \cdot (1 + 2x) + \gamma \cdot [3x \cdot (x + 1) + 1] \dots \dots \dots (32)$$

$$Z_2 = 2 \cdot \alpha + \beta \cdot 2 \cdot (2 + 2x) + \gamma \cdot 2 \cdot [3x(x + 2) + 4] \dots \dots \dots (33)$$

$$Z_u = \alpha + \beta \cdot [2 \cdot (n + x) - 1] + \gamma \cdot [3(n + x)(n + x - 1) + 1] \dots \dots (34)$$

Rechnet man aus diesen Gleichungen wieder die Koeffizienten α , β und γ aus und setzt sie in die Formel für den Fehler der Wage bei voller Last, nämlich

$$Z_n = \alpha \cdot n + \beta \cdot n \cdot (n + 2x) + \gamma \cdot n \cdot (n^2 + 3nx + 3x^2) \dots \dots \dots (35)$$

so erhält man die Formel

$$Z_n = - \frac{n \cdot (n - 3)}{3} \cdot Z_1 + \frac{n(n - 1)}{6} \cdot Z_2 + \frac{n}{3} Z_u \dots \dots \dots (36)$$

Führt man also z. B. drei Wägungen aus, eine mit $\frac{1}{6}$ Normallast, eine zweite mit $\frac{2}{6}$ Normallast und eine dritte mit $\frac{5}{6}$ unbekannter + $\frac{1}{6}$ Normallast und sind die hierbei gefundenen Zulagen Z_1 , Z_2 und Z_u , so ist der Fehler der Wage bei voller Last

$$Z = - 6 Z_1 + 5 Z_2 + 2 Z_u.$$

Weniger als $\frac{1}{6}$ der größten zulässigen Last darf die Normallast bei diesem Prüfungsverfahren nicht betragen, damit die zufälligen Fehler der ermittelten Zulagen, wie sie durch Mängel der Beobachtung oder andere

Ursachen entstehen, nicht zu sehr ins Gewicht fallen. Um diese Fehler möglichst klein zu machen, ist es ratsam, jede Beobachtung unter jedesmaliger Entlastung der Wage mehrmals zu wiederholen und aus den hierbei gefundenen Werten das Mittel zu bilden.

Da in den seltensten Fällen $\frac{2}{6}$ der größten zulässigen Last in Normalgewichten vorhanden sein werden, so wird man bei diesem Prüfungsverfahren eine einmalige Substitution vornehmen müssen. Man kann diese aber auch vermeiden, wenn man folgendes noch etwas bequemere Verfahren einschlägt.

Man führt nur die erste Wägung mit reiner Normallast aus, die zweite dagegen ebenso wie die dritte mit teilweise unbekannter + Normallast. Dann tritt an die Stelle der Gleichung (33) die Gleichung

$$Z_2 = \alpha + \beta \cdot (2x + 3) + \gamma \cdot (3x^2 + 9x + 7).$$

Rechnet man jetzt die Koeffizienten α , β , γ aus und setzt sie in die Gleichung (35) für den Fehler der Wage bei voller Last ein, so erhält man die Formel

$$Z_n = -\frac{n \cdot (n-5)}{6} \cdot Z_1 + \frac{n \cdot (n-1)}{6} Z_2 + \frac{n}{3} Z_u \dots \dots \dots (37)$$

β) Brückenwagen mit Laufgewicht und Skale.

Die Prüfung von Wagen mit teilweise unbekannter Last hat zur Voraussetzung, daß man auf beiden Seiten der Wage, der Last- und der Gewichtsseite, Normalgewichte verwendet, deren Istwert mit ihrem Sollwert möglichst nahe übereinstimmt. Die Verwendung von Normalgewichten ist nun bei Laufgewichtswagen auf der einen Seite, der Gewichtsseite, nicht möglich. Denn eine Laufgewichtswage führt selbst gewissermaßen einen unzertrennlich mit ihr verbundenen und für sie justierten Gewichtssatz bei sich. Wie man mit einem Gewichtssatz durch Kombination verschiedener Stücke am konstanten Hebelarm beliebige Hebelwirkungen hervorbringt, so erzeugt man bei einer Laufgewichtswage dieselben Hebelwirkungen durch ein konstantes Gewicht am wechselnden Hebelarm. Einen Gewichtssatz prüft man ohne Rücksicht darauf, an welchem Hebelarm die Gewichte später wirken werden, durch Bestimmung der Masse der einzelnen Stücke. Ebenso prüft man eine Laufgewichtseinrichtung durch Vergleichung der einzelnen Hebellängen von Skalenteil zu Skalenteil oder von Kerbe zu Kerbe ohne Rücksicht darauf, wie groß das Gewicht des Laufgewichts ist, welches an diesen Hebellängen wirkt. Die Laufgewichtseinrichtung ist richtig, wenn alle diese Hebellängen untereinander gleich sind. Die Skale kann daher nur innere Einteilungs-

fehler haben. Das Laufgewicht selbst hat keinen Fehler. Die Fehler der Angaben der Wage sehen wir bei richtiger Skaleneinteilung allein als Fehler des Hebelverhältnisses der Wage an. Daß der Fabrikant tatsächlich auch das Laufgewicht justiert, tut hier nichts zur Sache.

Nach diesen Festsetzungen brauchen wir nun, um das Prüfungsverfahren mit teilweise unbekannter Last auch auf Laufgewichtswagen anwenden zu können, nur den Wert derjenigen Skalenabschnitte, welche wir als Normale benutzen wollen, ihren inneren Einteilungsfehlern nach zu bestimmen, wie ja überhaupt eine genaue Skalenprüfung bei Laufgewichtswagen dringend notwendig ist. Für diese Prüfung gibt es eine Reihe sehr genauer und einfacher Methoden, von denen hier einige behandelt werden sollen. Für die Beurteilung der Brauchbarkeit dieser oder jener Methode ist es zunächst notwendig, sich klar zu machen, was eigentlich geprüft werden soll. Wenn bisher kurz von Skalenprüfung und Skalenteilen gesprochen worden ist, so sind dies Ausdrücke, die das Wesen der Sache nicht treffen. Es sollen genau genommen nicht Skalenteile geprüft werden, sondern Hebellängen und zwar die Hebellängen, an denen das Laufgewicht in seinen verschiedenen Stellungen angreift. Diese Hebellängen werden begrenzt von dem Schwerpunkte des Laufgewichts, sie sind gleich den Senkrechten, welche man von dem Schwerpunkte auf die durch die Hauptschneide des Laufgewichtsbalkens gelegte Vertikalebene fällt. Verschiebt man also das Laufgewicht von Kerbe zu Kerbe, so hat man die diesen Verschiebungen entsprechenden Hebellängen zu bestimmen und mit ihrem Sollwerte, nämlich dem Mittel aus sämtlichen Hebellängen, zu vergleichen, um den Fehler der einzelnen Abschnitte zu finden.

Diese Prüfung läßt sich auf zwei verschiedene Arten ausführen, nämlich durch Wägung und durch Längenmessung. Von diesen beiden Arten ist die Wägungsmethode die natürlichste, weil diese unmittelbar Hebellängen ergibt. Die Skalenprüfung durch Wägung läßt verschiedene Ausführungsarten zu, von denen wir zwei behandeln wollen:

1. Prüfung mit einer Hilfsschale,
2. „ „ zwei Hilfsschalen.

Bei der ersten Prüfungsart wird der Laufgewichtsbalken als einfache Balkenwage mit Laufgewicht benutzt. Statt der Zugstange wird eine Gewichtsschale an die Endschneide gehängt. Das Laufgewicht wird auf den Nullpunkt der Skale eingestellt und die Wage austariert. Darauf wird das Laufgewicht auf die nächste Kerbe eingestellt und die Wage durch Gewichte auf der Schale wieder genau zum Einspielen gebracht usw. Diese Gewichte bilden ein Maß für die dem Skalenteil entsprechende Hebellänge. Denn be-

zeichnet man die gesuchte Hebellänge mit x , die Hebellänge von der Endschneide bis zur Hauptschneide mit l , das Gewicht des Laufgewichts mit p und die Summe der auf die Schale gesetzten Gewichte mit P , so ist

$$x \cdot p = l \cdot P,$$

oder

$$x = \frac{l}{p} \cdot P \dots \dots \dots (38)$$

Da es auf den absoluten Wert von x nicht ankommt, so braucht man die beiden Konstanten l und p nicht zu kennen und P stellt selbst den Wert des betreffenden Skalenteils in Gewicht dar.

Wie aus der Formel (38) hervorgeht, werden die Werte x der einzelnen Skalenteile durch die Gewichte P nur dann wirklich richtig dargestellt, wenn während der ganzen Prüfung der Skale die beiden Konstanten l und p auch tatsächlich konstant bleiben. Diese Voraussetzung trifft zwar für das Gewicht p des Laufgewichts ohne weiteres zu, nicht aber für die Hebellänge l . Die Konstanthaltung dieser Hebellänge erfordert vielmehr besondere Aufmerksamkeit.

Die Hebellänge l ist gleich der Senkrechten, welche man von demjenigen Punkte der Endschneide, in dem die Mittelkraft des ganzen Gehänges mit Belastung angreift, auf die durch die Berührungslinie der Hauptschneide und -pfanne gelegte Vertikalebene fällt. Um also l konstant zu halten, hat man dafür zu sorgen, daß erstens die Berührungslinie der Hauptschneide ihre Lage auf dieser nicht ändert, und daß zweitens die Mittelkraft des Gehänges mit Belastung stets in demselben Punkte der Endschneide angreift. Die erste Bedingung läßt sich schwer erfüllen, wenn nicht der Wagenfabrikant durch sorgfältige Bearbeitung der Hauptschneide bereits vorgesorgt hat. Ist die Hauptschneide nicht genau geradlinig und gleichmäßig gearbeitet, so wird sich ihre Berührungslinie um so mehr verschieben, je höher bei der Prüfung die Gewichtslast ansteigt. Diese Gewichtslast ist bei der oben beschriebenen ersten Wägungsmethode ziemlich bedeutend (bei einem Balken für 50 000 kg z. B. 500 kg) und hierin liegt der Hauptfehler dieser Methode. Bei der später zu beschreibenden zweiten Wägungsmethode ist dieser Fehler bedeutend kleiner, weil hier zur eigentlichen Skalenprüfung viel weniger Gewichte verwendet werden. Immerhin bleibt der Fehler der Verschiebung der Berührungslinie der Hauptschneide in den meisten Fällen weit zurück hinter dem zweiten Fehler, der Verschiebung des Angriffspunkts der Mittelkraft des belasteten Gehänges längs der Endschneide und senkrecht zu ihr. Eine solche Verschiebung kann bei schlechter Konstruktion des Gehänges eintreten durch mangelhafte Zentrierung der Gewichte auf der Schale. Um diesen Fehler zu

vermeiden, muß man das Gehänge mit einer Kreuzschneide versehen, wie solche bei feineren Wagen vorhanden sind. Der gemeinsame Schwerpunkt der Schale und ihrer Belastung muß sich dann so einstellen, daß er sowohl in der durch die Endschneide, als auch in der durch die Kreuzschneide gelegten Vertikalebene, also in der Schnittlinie dieser beiden Ebenen liegt. Diese Ebenen sind allerdings nur dann scharf definiert, wenn die Schneiden mathematischen Linien gleichkommen. Da dies nicht der Fall ist, die Schneiden vielmehr Zylinderflächen mit kleinem Radius bilden, so kann bei beiden Schneiden noch senkrecht zu ihrer Längsrichtung eine Verschiebung der Mittelkraft eintreten. Die erwähnte Schnittlinie der beiden Vertikalebenen wird damit zu einem dünnen Prisma von rechteckigem Querschnitt, innerhalb dessen die Mittelkraft ihre Lage wechseln kann. Will man auch diesen Fehler beseitigen, so muß man in das Gehänge noch zwei weitere Schneiden einfügen, von denen die eine parallel und die andere, ebenso wie die erste Kreuzschneide, senkrecht zur Endschneide gerichtet ist. Für die Zwecke der Skalenprüfung wird aber statt dieser beiden Schneiden eine Zusammenstellung von Ring und Haken genügen.

Für das zweite Prüfungsverfahren bedarf man zweier Hilfsschalen, einer großen und einer kleinen. Die große wird, wie bei dem ersten Prüfungsverfahren, an die Endschneide, die kleine an einen eigens mit Schneiden versehenen Sattel gehängt, welcher in der Nähe der Zunge auf den Laufgewichtsbalken gesetzt und hier festgeschraubt wird. Die Prüfung geht in folgender Weise vor sich. Man stellt das Laufgewicht auf die letzte Kerbe ein und tariert durch Gewichte auf der großen Schale aus. Darauf schiebt man das Laufgewicht bis zur vorletzten Kerbe zurück und ersetzt den hierdurch entstehenden Gewichtsverlust durch Gewichte auf der kleinen Schale. Diese Gewichte geben den Wert des letzten Skalenteils. Hierauf schiebt man das Laufgewicht wieder um einen Skalenteil zurück und bringt den Balken durch Hinzusetzen weiterer Gewichte auf der kleinen Schale zum Einspielen usw. Diese Prüfungsmethode wird von der Firma C. Schenck in Darmstadt seit längerer Zeit bei Wagen größerer Genauigkeit angewendet. Die Firma versieht die Laufgewichtsbalken zu diesem Zweck von vornherein mit einer dritten Schneide.

Die Methode hat, wie oben bereits angedeutet, den Vorteil, daß für die eigentliche Prüfung der Skale, die Auswertung der einzelnen Skalenteile, nur wenig Gewichte erforderlich sind. Dadurch werden stärkere Erschütterungen, welche leicht Änderungen in der Auflagerung der Pfannen herbeiführen können, vermieden. Die Anwendung eines Sattels hat dagegen wieder den Nachteil, daß es schwierig und langwierig ist, ein einfaches Hebelverhältnis herzustellen. Der Gewichtswert der einzelnen Skalenteile ist daher selten

eine einfache, abgerundete Zahl von Gewichtseinheiten und dadurch wird wieder das Ausgleichen umständlich und zeitraubend. Überhaupt leiden alle Wägungsmethoden an dem Fehler der Umständlichkeit. Verfasser hat daher diesem Übelstande abzuhelpen versucht durch einen einfachen, leicht transportablen Längenmeßapparat, welcher eine sehr schnelle Skalenprüfung gestattet.

Alle zur Prüfung von Laufgewichtsskalen benutzten Längenmeßmethoden haben mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß derjenige Punkt, dessen Verschiebung gegen die durch die Hauptschneide gelegte Vertikalebene beim Verstellen des Laufgewichts gemessen werden soll, nämlich dessen Schwerpunkt, der Beobachtung unzugänglich ist, weil er sich im Innern des Laufgewichts befindet. Es bleibt daher nichts weiter übrig, als statt seiner einen Punkt der Oberfläche zum Beobachtungspunkte zu wählen. Die Richtigkeit der Messungen ist daher von vornherein an die Bedingung geknüpft, daß der Beobachtungspunkt beim Verstellen des Laufgewichts genau dieselbe Verschiebung erfährt, wie der Schwerpunkt. Hierzu ist es notwendig, daß Anfangs- und Endstellung des Laufgewichts stets einander parallel sind. In diesem Falle kann man jeden beliebigen Punkt der Oberfläche zum Beobachtungspunkte wählen, da sämtliche Punkte die gleiche Lagenänderung erfahren. Eine wirkliche Parallelverschiebung wird nun allerdings in den seltensten Fällen vorkommen, das Laufgewicht wird vielmehr meistens gleichzeitig kleine Drehbewegungen ausführen, da die Führung wohl niemals eine vollkommen sichere und genau geradlinige ist. Nimmt man an, das Laufgewicht habe bei dem Übergang aus der einen Stellung in die andere eine kleine Drehung erfahren um eine beliebige durch den Schwerpunkt gehende Achse, so kann man diese Drehung in drei Komponenten um drei zueinander rechtwinklige gleichfalls durch den Schwerpunkt gehende Achsen zerlegen. Die eine von diesen ist die Senkrechte, welche man von dem Schwerpunkt auf die durch die Hauptschneide gelegte Vertikalebene fallen kann. Eine Drehung um diese Achse kann den Abstand der beiden Punkte, des Schwerpunkts und des Beobachtungspunkts, in der Richtung dieser Senkrechten, auf den es ankommt, nicht ändern und demgemäß auch keinen Fehler in die Messungen bringen. Die beiden anderen Achsen sind der Vertikalebene durch die Hauptschneide parallel und zwar ist die eine vertikal, die andere horizontal gerichtet. Drehungen des Laufgewichts um diese beiden Achsen bringen stets Fehler in der Skalenprüfung hervor. Diese Fehler sind aber sehr verschieden je nach der Lage des Punktes, den man zum Beobachtungspunkt wählt. Es gibt günstig gelegene Punkte, bei denen der Fehler praktisch zu vernachlässigen ist, und ungünstige Punkte, deren Verschiebungen von denen des Schwerpunkts beträchtlich abweichen, wie die folgenden Entwicklungen zeigen.

In Fig. 11 sei BC die Verschiebungsrichtung des Laufgewichts, S sei sein Schwerpunkt und A der Beobachtungspunkt, die Entfernung AS beider Punkte sei $= r$ und der $\angle ASC = \varphi$. Bei dem Übergang von einer Stellung in die andere erfahre das Laufgewicht eine kleine Drehung $ASA' = d\varphi$ um eine durch S gehende vertikale (senkrecht zur Papierebene) Achse.

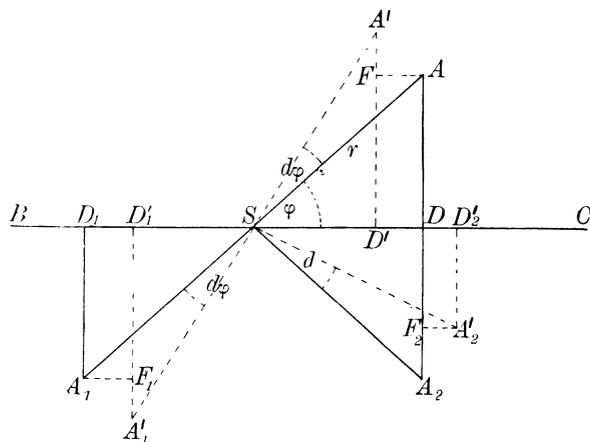


Fig. 11.

Die Verschiebung des Beobachtungspunktes A in der Richtung von BC stimmt nur dann mit derjenigen des Schwerpunktes S überein, wenn $SD = r \cos \varphi$ konstant bleibt. Infolge der Drehung des Laufgewichts ist nun aber A in die Lage A' übergegangen und damit hat sich die Entfernung SD um DD' verkleinert. An der gemessenen Verschiebung des Punktes A hätte man also den Fehler $DD' = F$ anzubringen, um die gesuchte Verschiebung des Schwerpunktes S zu erhalten, und zwar ist

$$F = r [\cos \varphi - \cos (\varphi + d\varphi)] \dots \dots \dots (39)$$

oder wenn man $\cos (\varphi + d\varphi)$ auflöst und berücksichtigt, daß bei der Kleinheit von $d\varphi$ $\cos d\varphi = 1$ und $\sin d\varphi = d\varphi$ gesetzt werden kann,

$$F = r \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi \dots \dots \dots (40)$$

Der Fehler wächst also mit der Entfernung $AD = r \sin \varphi$ des Beobachtungspunktes A von dem Laufgewichtsbalken. Dieser Satz gilt ganz allgemein, da die Formeln (39) und (40) auch für Drehungen des Laufgewichts um eine horizontale, parallel zur Vertikalebene der Hauptschneide gerichtete Achse zutreffen. Man muß also den Beobachtungspunkt in möglichster Nähe des Balkens wählen. Beachtet man diese Vorsichtsmaßregel, so wird man, von ganz vereinzelt Ausnahmefällen abgesehen, stets hinreichend genaue Messungen erhalten. Es läßt sich aus Formel (40) aber auch ein ganz einwandfreies Prüfungsverfahren ableiten, welches den Wägungsmethoden in keiner Beziehung nachsteht.

Läßt man in Formel (40) φ von 0° bis 360° wachsen, so erhält man für den Fehler F folgende Grenzwerte:

φ	F
0°	0
90°	$+r d \varphi$
180°	0
270°	$-r d \varphi$
360°	0

Bei einem Umgang um ein z. B. zylindrisches Laufgewicht mit dem Radius r nimmt also F an der Stirnseite des Laufgewichts zu von 0 bis zu dem Höchstwert $+r d \varphi$, bleibt auf der Mantelfläche konstant $= +r d \varphi$, nimmt an der Rückseite ab bis auf 0 und weiter bis zum geringsten Werte $-r d \varphi$, bleibt auf der Mantelfläche konstant $= -r d \varphi$ und nimmt auf der Stirnseite zu bis 0.

Auf der einen Hälfte des Weges ist der Fehler F demnach positiv, auf der anderen negativ. Es liegt daher der Gedanke nahe, zwei Reihen von Beobachtungen zu machen und aus beiden das Mittel zu nehmen und zwar hierzu zwei Beobachtungspunkte zu wählen, die so gelegen sind, daß ihre Fehler sich aufheben. Wählt man zwei Punkte, deren Verbindungslinie durch S geht und von S halbiert wird; so ist $r_1 = r_2 = r$ und $\varphi_1 = \varphi$ und $\varphi_2 = 180^\circ + \varphi$. Die Fehler für diese beiden Punkte sind daher nach (39)

$$\text{und } \left. \begin{aligned} F_1 &= r [\cos \varphi - \cos (\varphi + d \varphi)] \\ F_2 &= r [\cos (180^\circ + \varphi) - \cos (180^\circ + \varphi + d \varphi)] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (41)$$

Die Summe beider Fehler $F_1 + F_2$ ist demnach $= 0$, d. h. das Mittel aus den Verschiebungen der beiden so gewählten Beobachtungspunkte ist genau gleich der gesuchten Verschiebung des Schwerpunkts.

Statt zweier Punkte der Oberfläche des Laufgewichts, deren Verbindungslinie durch den Schwerpunkt geht, kann man auch zwei Beobachtungspunkte wählen, deren Verbindungslinien mit S die Winkel φ und $360^\circ - \varphi$ mit BC bilden. Die Fehler für diese beiden Punkte sind

$$\text{und } \left. \begin{aligned} F_1 &= r [\cos \varphi - \cos (\varphi + d \varphi)] \\ F_2 &= r [\cos (360^\circ - \varphi) - \cos (360^\circ - \varphi + d \varphi)] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (42)$$

oder

$$F_2 = r [\cos \varphi - \cos (\varphi - d \varphi)]$$

Löst man in der ersten und dritten Gleichung die Ausdrücke $\cos(\varphi + d\varphi)$ und $\cos(\varphi - d\varphi)$ auf und berücksichtigt, daß bei der Kleinheit des Drehungswinkels $d\varphi \cos d\varphi = 1$ gesetzt werden kann, so ist wieder $F_1 + F_2 = 0$. Man kann also auch zwei Punkte wählen, welche vor und hinter dem Laufgewichtsbalken gleich weit von diesem entfernt liegen, wenn man berücksichtigt, daß merkliche Drehungen nur um eine vertikale Achse erfolgen werden.

Auch bei diesen beiden Methoden der Doppelbeobachtung wird man natürlich stets die Vorsicht gebrauchen, die Punkte in der Nähe des Laufgewichtsbalkens zu wählen, um Fehler, welche durch unsymmetrische Lage des Schwerpunkts innerhalb des Laufgewichts entstehen können, möglichst unschädlich zu machen.

Damit ist also die Gleichwertigkeit der Längenmeßmethoden gegenüber den Wägungsmethoden nachgewiesen. Es handelt sich nun darum, eine Längenmeßmethode zu finden, welche neben genügender Genauigkeit möglichste Einfachheit und Bequemlichkeit aufweist. Die Methode, bei welcher ein Mikroskop an dem Laufgewicht angebracht und mit diesem an einem festen Maßstab entlang geführt wird, ist an sich schon umständlich und in der Praxis wohl kaum zu benutzen, da hier häufig ungünstige Ortsverhältnisse, z. B. schlechte Beleuchtung, hinderlich sind. Verfasser hat daher einen Prüfungsapparat vorgeschlagen, welcher eine für alle Fälle ausreichende Genauigkeit ergibt und dabei ein sehr schnelles Arbeiten gestattet.

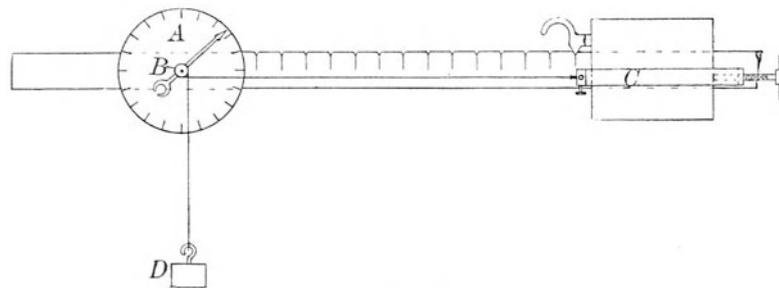


Fig. 12.

Der Apparat (Fig. 12) besteht aus einer Kreisskala A, welche mittels eines Bügels an dem Laufgewichtsbalken festgeschraubt wird. In die Mitte der Scheibe ist ein Zapfen eingesetzt, um welchen sich eine mit Zeiger versehene Rolle B dreht. An das Laufgewicht wird ein Bügel C geschraubt, der zur Befestigung eines dünnen Drahtes dient. Der Draht wird um die Rolle, welche zu diesem Zwecke mit einer Keilnute versehen ist, geschlungen und durch ein Spanngewicht D gespannt. Die Prüfung der Skale erfolgt in der Weise, daß man das Laufgewicht von Kerbe zu Kerbe verschiebt und die verschiedenen Zeigerstellungen abliest. Die Differenzen der abgelesenen Zahlen ergeben die Werte der einzelnen Skalenteile. Zu beachten ist hierbei, ob der Zeiger sich im Sinne wachsender oder abnehmender Zahlen bewegt,

da man hiernach entweder die vorhergehende Ablesung von der folgenden, oder umgekehrt abzuziehen hat. Wird die Verschiebung des Laufgewichts und die Beobachtung der Zeigerstellungen je von einer Person ausgeführt, so kann man einen Laufgewichtsbalken mit 100 Kerben bequem in einer halben Stunde einmal durchprüfen.

Der Apparat wird um so genauere Messungen ergeben, je geringer die Reibung der Rolle ist. Es ist daher zweckmäßig, die Rolle mit Kugellagerung zu versehen. Der Draht muß möglichst fest sein, damit seine Länge sich während einer Prüfungsreihe nicht ändert. Er muß elastisch und so dünn sein, daß die Grenze seiner Biegeelastizität durch das Umlegen um die Rolle möglichst nicht überschritten wird. Der Durchmesser der Rolle darf darum nicht zu gering sein. Bei einem Apparate ohne Kugellager mit einfacher Welle betrug die Abweichung zweier Beobachtungen von ihrem Mittel bei 15 Paaren von Beobachtungen, entsprechend 15 Skalenteilen, unter Benutzung eines Stahldrahts von 0,2 mm Durchmesser im Durchschnitt 0,006 mm. Genauigkeiten gleicher Größenordnung wurden mit einem solchen Drahte auch bei Versuchen mit anderen Laufgewichtsbalken erreicht. Dem benutzten Apparat hafteten noch einige Fehler an, deren Abstellung eine Steigerung der Genauigkeit erwarten läßt. So war er, wie oben schon bemerkt, nicht mit Kugellagern versehen. Ferner war die Rolle aus Messing hergestellt, was zur Folge hatte, daß der weit härtere Stahldraht sich allmählich etwas in die Keilnute einschneidete, so daß das Übertragungsverhältnis sich ein wenig änderte. Die Rolle muß aus gleich hartem Material bestehen, wie der Draht. Endlich standen nicht genügend dünne Drähte zur Verfügung. Die Genauigkeit wird sich daher bei weiteren Versuchen noch steigern lassen.

B. Prüfung mit exzentrischer Belastung.

Bei der Prüfung mit einer irgendwie verteilten Belastung wird genau genommen nur ein einziger Punkt der Brücke geprüft, nämlich der Punkt, über welchem der Schwerpunkt der Last liegt. Bei konzentrischer Belastung wird danach nur der Mittelpunkt der Brücke geprüft. Diesem kommen ebenso wie jedem anderen Punkte der Brücke bestimmte Eigenschaften, Konstanten, zu, die er allerdings nicht durch sich selbst besitzt, sondern die er entlehnt von den Konstanten der Lastschneiden. Ebenso wie einer Schneide, so kann man jedem Punkte der Brücke ein Hebelverhältnis, einen Durchbiegungskoeffizienten und eine Fehlerkonstante der Fabrikation zuschreiben. Je näher ein Punkt der Brücke einer von den Lastschneiden liegt, um so mehr entlehnt er von den Eigenschaften dieser Schneide, um so weniger von denen der übrigen. Liegt der Punkt vertikal über einer Lastschneide, so hat

er genau die Eigenschaften dieser Schneide. Prüft man also eine Wage mit einer beliebig verteilten Belastung, so wird das Ergebnis der Wägung allein bestimmt von dem Hebelverhältnis desjenigen Punktes der Brücke, über welchem der Schwerpunkt der Last liegt. Über alle übrigen Punkte der Brücke sagt diese Prüfung nichts aus. Man darf sich daher hiermit nicht begnügen, sondern muß auch andere Punkte noch prüfen.

a) Prüfung mit $\frac{1}{10}$ der größten zulässigen Last.

Im Sinne vorstehender Darlegungen wollen wir nun das Hebelverhältnis irgend eines Punktes der Brücke aus den Hebelverhältnissen der Lastschneiden berechnen.

In Fig. 13 seien A, B, C die tragenden Schneiden einer Wage, deren Hebelsystem irgendwie geschaltet sei. Die Entfernung der beiden Schneiden A und B voneinander sei $= m$ und die der Schneiden B und $C = n$. A sei der Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit AX als Abscissen- und AY als Ordinatenachse und $E(x, y)$ sei ein beliebiger Punkt der Brücke.

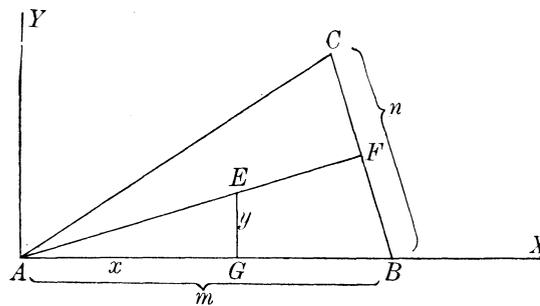


Fig. 13.

Erteilt man dem Gewichtshebel der Wage eine kleine Drehung φ um die Hauptschneide, so erfahren die Lastschneiden A, B, C kleine Vertikalverschiebungen dA, dB, dC . Diese sind der Drehung φ proportional und zwar ist

$$\left. \begin{aligned} dA &= a \cdot \varphi, \\ dB &= b \cdot \varphi, \\ dC &= c \cdot \varphi, \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (43)$$

wobei die Koeffizienten a, b, c die den Lastschneiden zugehörigen äquivalenten Hebellängen bedeuten. Die Vertikalverschiebung des Punktes E , nämlich $dE = e \cdot \varphi$, läßt sich nun folgendermaßen berechnen. Die Verschiebung dF des Punktes F ist

$$dF = dB + (dC - dB) \cdot \frac{BF}{BC}$$

und weiter die Verschiebung des Punktes E

$$dE = dA + \left[dB + (dC - dB) \frac{BF}{BC} - dA \right] \cdot \frac{AE}{AF}$$

oder, wenn man aus den Gleichungen (43) die Werte für dA , dB , . . . einsetzt und φ heraushebt,

$$e = a + \left[b - a(c - b) \frac{BF}{BC} \right] \cdot \frac{AE}{AF} \cdot \dots \dots \dots (44)$$

Nun ist

$$BF = \frac{m \cdot \sin \varphi}{\sin(\alpha + \gamma - \psi)} = \frac{m}{\sin \beta \operatorname{ctg} \psi + \cos \beta},$$

$$AE = \frac{y}{\sin \psi}$$

und

$$AF = \frac{m \cdot \sin \beta}{\sin(\alpha + \gamma - \psi)} = \frac{m}{\cos \psi + \operatorname{ctg} \beta \sin \psi}.$$

Folglich ist

$$\frac{BF}{BC} = \frac{m}{n(\sin \beta \operatorname{ctg} \psi + \cos \beta)}$$

und

$$\frac{AE}{AF} = \frac{y \cdot (\operatorname{ctg} \psi + \operatorname{ctg} \beta)}{m}$$

Da $\operatorname{ctg} \psi = \frac{x}{y}$, so ist weiter

$$\frac{BF}{BC} = \frac{my}{n(x \sin \beta + y \cos \beta)}$$

und

$$\frac{AE}{AF} = \frac{x \cdot \sin \beta + y \cos \beta}{m \sin \beta}.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung für e ein, so erhält man

$$e = a + \frac{b - a}{m} \cdot x + \frac{n(b - a) \cos \beta + m(c - b)}{m n \sin \beta} y \cdot \dots \dots \dots (45)$$

als Formel für die Hebellänge, welche dem Punkte E der Brücke entspricht. Multipliziert man die Hebellängen a , b , c , e mit φ , so erhält man die Gleichung für die Vertikalverschiebung des Punktes E , nämlich

$$e \varphi = a \varphi + \frac{b - a}{m} \cdot \varphi \cdot x + \frac{n(b - a) \cos \beta + m(c - b)}{m n \sin \beta} \cdot \varphi \cdot y \cdot \dots \dots (46)$$

Soll die Vertikalverschiebung des Punktes E unabhängig sein von seiner Lage auf der Brücke, so müssen die Koeffizienten von y und x einzeln = 0 werden. Dies ist nur möglich, wenn $a = b = c$ ist, d. h. wenn die den Lastschneiden zugehörigen äquivalenten Hebellängen sämtlich einander gleich sind. Die Parallelführung der Brücke ist daher eine notwendige Folge der Gleichheit der Hebellängen, welche von den Lastschneiden begrenzt werden.

Wir haben soeben die Aufgabe behandelt, die Vertikalverschiebung oder die Hebellänge eines Punktes der Brücke zu bestimmen, dessen Lage durch

die Koordinaten (x, y) gegeben ist. Die Gleichungen (45) und (46) gestatten auch die Behandlung der umgekehrten Aufgabe, diejenigen Punkte zu bestimmen, welche ein und dieselbe Vertikalverschiebung oder Hebellänge von gegebener Größe besitzen. Wie aus den Gleichungen unmittelbar hervorgeht, müssen Punkte gleicher Vertikalverschiebung oder gleicher Hebellänge stets auf einer geraden Linie liegen. Die Punkte, welche z. B. die gleiche Hebellänge haben, wie die Lastschneide A , liegen auf einer Geraden, deren Gleichung lautet

$$\frac{b-a}{m} x + \frac{n(b-a) \cos \beta + m(c-b)}{m n \sin \beta} y = 0,$$

da $e = a$ ist. Die Linie geht durch den Koordinatenanfangspunkt A und bildet mit der x -Achse einen Winkel, dessen Größe von den Konstanten a, b, c, m, n und β abhängt. Sämtliche Linien gleicher Hebellänge sind einander parallel. Die ganze Brückenebene besteht aus einer Schar solcher paralleler Linien. Unter diesen befindet sich stets eine Linie, deren konstante Hebellänge gleich dem Sollwerte der Hebellängen der Lastschneiden ist, längs deren man also stets richtige Wägungen erhält, gleichviel über welchen Punkt der Linie man den Schwerpunkt der Last verlegt. Nimmt man an, daß die Hebellängen der Lastschneiden nach der Größe geordnet sind, so daß $a < b < c$ ist, so liegt diese Richtigkeitslinie außerhalb des Belastungsdreiecks (d. i. des von den 3 Lastschneiden gebildeten Dreiecks), wenn der Sollwert der Hebellänge entweder kleiner als a , oder größer als c ist. Sie schneidet das Belastungsdreieck, wenn der Sollwert der Hebellänge zwischen a und c liegt. Man sieht hieraus, daß man eine Brücken- oder Tafelwage niemals bloß an solchen Punkten prüfen darf, welche in einer geraden Linie liegen, sondern man muß stets mindestens drei Punkte prüfen, welche nicht in einer Geraden liegen.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, welche Punkte der Brücke man prüfen soll. Geht man von dem Grundsatz aus, daß die Prüfung die größtmögliche Sicherheit für die Richtigkeit der Wage bieten soll, so hat man diejenigen Punkte des Belastungsfeldes zu prüfen, deren Hebelfehler am meisten voneinander abweichen. Das sind aber die Punkte über den Lastschneiden, wie aus nachstehender Ableitung hervorgeht.

In Fig. 14 sei ABC das Belastungsdreieck mit den Seiten a, b, c und den Winkeln α, β, γ . Die Hebelfehler der drei Lastschneiden A, B, C seien $d\alpha, d\beta, d\gamma$. Aus diesen läßt sich der Fehler eines beliebigen Punktes D des Belastungsfeldes, wie folgt, berechnen. Wir beziehen ein Polarkoordinaten-

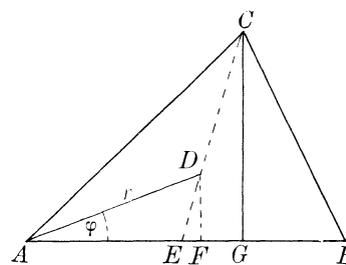


Fig. 14.

system auf die Seite AB mit dem Anfangspunkt in A , so daß (r, φ) die Koordinaten von D sind. Der gesuchte Fehler $d\delta$ ist

$$d\delta = d\varepsilon + (d\gamma - d\varepsilon) \frac{ED}{EC}$$

oder da

$$d\varepsilon = d\alpha + (d\beta - d\alpha) \frac{AE}{AB}$$

ist,

$$d\delta = d\alpha + (d\beta - d\alpha) \frac{AE}{AB} + \left[d\gamma - d\alpha + (d\alpha - d\beta) \frac{AE}{AB} \right] \cdot \frac{ED}{EC}.$$

Nun ist

$$\frac{CG}{EG} = \frac{DF}{EF} \quad \text{oder} \quad \frac{b \cdot \sin \alpha}{b \cdot \cos \alpha - AE} = \frac{r \cdot \sin \varphi}{r \cdot \cos \varphi - AE}.$$

Folglich ist

$$AE = \frac{b r \cdot \sin(\alpha - \varphi)}{b \cdot \sin \alpha - r \cdot \sin \varphi},$$

also

$$\frac{AE}{AB} = \frac{b r \cdot \sin(\alpha - \varphi)}{c (b \cdot \sin \alpha - r \cdot \sin \varphi)}.$$

Ferner ist

$$\frac{ED}{EC} = \frac{FD}{GC} = \frac{r \cdot \sin \varphi}{b \cdot \sin \alpha}.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung für $d\delta$ ein, so erhält man nach einigen Umformungen für den Fehler eines beliebigen Punktes $D (r, \varphi)$ des Belastungsdreiecks die Formel

$$d\delta = \frac{bc \cdot \sin \alpha - rc \cdot \sin \varphi - br \cdot \sin(\alpha - \varphi)}{bc \cdot \sin \alpha} \cdot d\alpha + \frac{r \cdot \sin(\alpha - \varphi)}{c \cdot \sin \alpha} d\beta + \frac{r \cdot \sin \varphi}{b \cdot \sin \alpha} d\gamma \quad \dots \dots \dots (47)$$

Nimmt man nun an, daß $d\alpha < d\beta < d\gamma$ ist, so kann man setzen $d\beta = d\alpha + \varepsilon$ und $d\gamma = d\alpha + \varepsilon'$, worin ε und ε' positive Größen bedeuten. Setzt man für $d\beta$ und $d\gamma$ diese Werte in Gleichung (47) ein, so ergibt sich

$$d\delta = d\alpha + \frac{r \cdot \sin(\alpha - \varphi)}{c \cdot \sin \alpha} \cdot \varepsilon + \frac{r \cdot \sin \varphi}{b \cdot \sin \alpha} \cdot \varepsilon' \quad \dots \dots \dots (48)$$

Da die Koeffizienten von ε und ε' , ebenso wie diese selbst, positive Größen sind, so ist $d\delta$ stets größer als $d\alpha$. Ebenso läßt sich nachweisen, daß $d\delta$ stets kleiner als $d\gamma$ ist. Die Ecken des Belastungsfeldes, d. h. die Lastschneiden, sind also die Punkte, deren Hebelfehler am meisten voneinander

abweichen. Man muß also die Hebelverhältnisse der Lastschneiden zur Gewichtsschneide einzeln prüfen, wenn die Prüfung eine möglichst große Sicherheit für die Richtigkeit der Wage bieten soll. Dies ist ja auch die natürlichste Prüfung. Denn die Lasthebel arbeiten vollständig unabhängig voneinander. Sie münden nur alle in denselben Verbindungshebel oder unmittelbar in den Gewichtshebel und benutzen diesen gemeinsam, um auf ihn den Anteil, mit dem sie an der Wägung beteiligt sind, zu übertragen. Eine Brückenwage mit n Lasthebeln besteht, im Grunde genommen, aus n einzelnen Wagen, die nur je nach dem System in verschiedener Weise miteinander verkettet sind. Darum muß man jede von diesen Wagen einzeln prüfen.

b) Prüfung mit der größten zulässigen Last.

Wie bei der Prüfung mit $\frac{1}{10}$ der größten Last die Fabrikationsfehler der Einzelwagen, aus denen sich die Brückenwage zusammensetzt, bestimmt werden, so sollen bei der Prüfung mit voller Last die Durchbiegungsfehler der Einzelwagen ermittelt werden. Auch hier muß man Punkte der Brücke prüfen, deren Durchbiegungsfehler möglichst voneinander abweichen. Wie oben ausführlich erörtert, ist der Durchbiegungsfehler am größten, wenn der Schwerpunkt der Last sich über einer tragenden Schneide befindet, am kleinsten in der Mitte der Brücke. Bei den symmetrischen Systemen D und E z. B. nimmt der Durchbiegungskoeffizient ab von β auf $\frac{\beta}{2}$. Die Prüfung besteht in einer Bestimmung des Durchbiegungskoeffizienten eines Lasthebels, wie sie oben bereits beschrieben ist. Man bringt eine Last, die der größten zulässigen Last gleich ist oder ihr nahekommt, die aber nicht aus Normalgewichten zu bestehen braucht, zuerst in die Mitte der Brücke und tariert genau aus. Darauf verschiebt man die Last möglichst weit nach dem einen Ende der Brücke und ermittelt die Zulage, welche nötig ist, die Wage genau zum Einspielen zu bringen, und führt das gleiche an dem anderen Ende der Brücke aus. Die Summe der beiden Zulagen ergibt den Fehler der Durchbiegung.
