Sämmtliche in vorstehender Tabelle angeführten Siedepunkte sind die der gewöhnlichen Sättigung, sie beziehen sich also auf Lösungen, aus denen sich bereits ein großer Theil des Salzes zu Boden gesetzt hatte.

II. Zur Theorie der Nobilischen Farbenringe; von W. Beetz.

Im 95. Bande dieser Annalen hat Hr. Riemann das Gesetz, nach welchem die Radien der Nobilischen Farbenringe von der Dicke der dieselben bildenden Schicht abhängig sind, einer genaueren Analyse unterworfen, als es bisher geschehen war. Nachdem Hr. Edmond Becquerel ¹⁾ die Dicke der Schicht, welche sich an irgend einer Stelle der als Anode dienenden Platte abgelagert hat, aus der Annahme abgeleitet hatte, daß der Strom von dem Einstromungspunkte, der Kathode, sich in geraden Linien ausbreite, und nachdem er das dadurch gewonnene Gesetz, daß die Radien der Ringe im einfachen umgekehrten Verhältnisse zu jenen Dicken stehen, durch Versuche bestätigt zu haben schien, hat Hr. E. du Bois-Reymond die Unhaltbarkeit jener Annahme, und somit die Unrichtigkeit des daraus hervorgehenden Gesetzes bewiesen ²⁾. Nach seiner Ausführung findet man vielmehr die Dicke des an einer Stelle der Platte abgelagerten Anions, wenn man als Widerstandselement denjenigen Widerstand betrachtet, welchen ein zwischen zwei Kegelmänteln liegender Theil des Elektrolyten leistet, welche ihre Spitze im Einstromungspunkt haben, und um einen unendlich kleinen Winkel von einander abweichen. Hr. du Bois-Reymond hat diese Ansicht von der Gestalt der Stromflächen keinesweges als

1) *Ann. de chim. et de phys.* 3. Sér. *XVIII.* 342.*

2) Diese Ann. Bd. *LXXI.* S. 71.*

eine streng richtige ausgesprochen, vielmehr von vorn herein und ausdrücklich gegen Hrn. Becquerel darauf aufmerksam gemacht, daß die Durchschnittslinien, welche ein solcher Kegelmantel mit einer durch den Einströmungspunkt und einen Ringdurchmesser gelegten Ebene bildet, von der Gestalt einer Geraden abweichen, am meisten aber ganz in der Nähe der Platte, auf welche die Curven senkrecht aufsetzen müssen. Er glaubte aber bei der Annäherung, welche ihm die Annahme gerader Strömungscurven bot, um so mehr stehen bleiben zu dürfen, als der Widerstand zwischen den am stärksten gekrümmten Theilen verschwindend klein ist gegen den Widerstand der ganzen übrigen, zwischen den fast geradlinigen, und darum einander sehr genäherten Theilen der Curven liegenden Räume. Demgemäß hat er als Annäherung das Gesetz gefunden, daß sich die Dicken der Schicht umgekehrt wie die dritten Potenzen der Radien verhalten, wenn der Abstand des Einströmungspunktes von der Platte verhältnißmäßig sehr klein ist gegen die Radien der Ringe.

Die messenden Versuche, welche ich an den von mir dargestellten Ringen ausgeführt, und in unmittelbarem Anschluß an die Arbeit meines Freundes du Bois-Reymond veröffentlicht habe, bestätigten das aufgestellte Gesetz mit durchaus hinreichender Uebereinstimmung; nur in den äußersten Ringsystemen stellten sich Unregelmäßigkeiten ein, deren Gründe ich a. a. O. aufzufinden gesucht habe.

Durch die dankenswerthe Arbeit des Hrn. Riemann ist nun noch ein weiterer Schritt über jene annähernde Rechnung hinaus gethan, indem die Stromescurven in der That als krummlinig in die Betrachtung eingeführt worden sind. Damit wird aber auch das von uns vertretene Gesetz der dritten Potenzen umgestoßen, und, unter ähnlichen Bedingungen gefunden, daß die Dicken der Schicht mit wachsendem $\frac{r}{\alpha}$ abnehmen, wie eine Potenz mit dem Exponenten $\frac{r}{\alpha}$ wächst, wenn r den Radius der Ringe,

α die Erhebung des Einströmungspunktes über die Platte bezeichnet. Nur wenn die Flüssigkeitsschicht sich unendlich hoch über den Einströmungspunkt fortsetzt, wird jenes Gesetz der dritten Potenzen befolgt, man gelangt aber freilich zu demselben auf einem ganz anderen, als dem von Hrn. du Bois-Reymond befolgtem Wege. Wenn daher meine Messungen diesem Gesetze wirklich folgende Ergebnisse mit sich führten, so glaubt Hr. Riemann entweder annehmen zu müssen, daß ich die Voraussetzung, daß der Einströmungspunkt in der Flüssigkeitsoberfläche liege, unberücksichtigt gelassen habe, oder daß noch andere Umstände bei der Berechnung der Stromvertheilung in Betracht zu ziehen seyen.

Ehe ich auf den letzteren, mich persönlich betreffenden, Gegenstand eingehe, muß ich mir einige Worte über die Bedeutung zu sagen erlauben, welche die Rechnungen der HH. E. Becquerel, du Bois-Reymond und Riemann für den unmittelbar vorliegenden Zweck, für die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Dicke der abgelagerten Schicht, und Radius der Nobilischen Farbenringe haben können. Wer die Arbeit des Hrn. Riemann liest, könnte leicht auf die Vermuthung kommen, die Hr. Becquerel und du Bois seyen, von derselben Voraussetzung ausgehend, auf verschiedene Gesetze gelangt, von der nämlich, daß sich der Strom in geraden *Linien* vom Einströmungspunkte ausbreite. Im Gegentheil aber sind die Ausgangspunkte in den Betrachtungen der HH. du Bois und Riemann wesentlich dieselben, daß der Strom sich in *Körperschichten* ausbreitet, welche von kegelmantelartigen Flächen eingeschlossen sind. Nimmt Hr. du Bois die Seiten dieser Flächen geradlinig, so ist das eine Annäherung an die richtige Vorstellung, über deren relativen Werth er sich, wie die Abhandlung zeigt, völlig klar war; vergißt aber Hr. Becquerel, daß sich der Strom nicht nur in einer auf die Platte senkrecht stehenden Durchschnittsebene, sondern im ganzen Raume bewegt, läßt er Stromcurven isoelektrische Flächen unter spitzen Winkeln schnei-

den, vergift er ferner, daß die Dicke der abgelagerten Schicht nicht der Stärke, sondern der Dichtigkeit des Stromes proportional ist, so sind das Gedankenfehler, die unter keinen Umständen eine Annäherung an die Wahrheit genannt werden dürfen. Diese ganze Rechnung Becquerels ist daher mit allen ihren Ergebnissen, so schön dieselben auch durch desselben Physikers Versuche bestätigt werden sollten, ohne Weiteres zu verwerfen. In Bezug auf die beiden übrig bleibenden Arbeiten aber entsteht die Frage, in wie weit schliessen sich die, immerhin ziemlich groben Messungen, an die genauere Betrachtungsweise des Hrn. Riemann besser an, als an die annähernde des Hrn. du Bois-Reymond, in wie weit, liefert die sehr einfache Rechnung des Letzteren ebenso genügende Ergebnisse, als die sehr viel umständlichere des Ersteren? Selbstredend ist bei der Beantwortung dieser Frage ganz von dem allgemeinen Interesse abzusehen, welches es unbestreitbar haben muß, an die Stelle einer angenäherten Rechnung eine genauere Facta zu sehen; es handelt sich hier nur um das besondere Interesse, welches der Anschluß einer Theorie an die Erfahrung gewährt, und welches natürlich da aufhört, wo die grössere Annäherung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Aus der Reihe meiner Versuche, wie ich sie früher mitgetheilt habe, nehme ich einige der wesentlichsten heraus, um sie mit der neuen Theorie zu vergleichen. Es folgt aus dem von Hrn. Riemann für die Dicke der abgelagerten Schicht gegebenen Ausdruck, unter der Bedingung, daß die Einströmungsspitze in der Oberfläche liegt, und daß der Abstand der Spitze von der Platte, α , klein ist gegen die Radien der Ringe $r, r' \dots$, daß

$$\frac{r}{a^\alpha} \cdot d = \text{const.}$$

seyn muß, wenn d die Dicke der Schicht und a eine Constante bedeutet, welche von den übrigen Umständen des Versuches abhängig ist. Dieser Ausdruck muß auf meine

Versuche passen, da ich bei denselben stets die Einstromungsspitze an der Oberfläche hielt; es sey denn, daß, wie Hr. Riemann vermuthet, noch andere Umstände in die Betrachtung zu ziehen seyen.

Da während eines Versuches α unverändert bleibt (oder vielmehr auf die Veränderung, welche die Abscheidung des Bleis an der Spitze hervorbringen muß, leider keine Rücksicht genommen werden kann) so muß

$$a^{\frac{r}{\alpha}} \cdot d = a^{\frac{r'}{\alpha}} \cdot d' = \text{Const. seyn,}$$

oder wenn man $a^{\frac{1}{\alpha}}$ mit x bezeichnet

$$x^r \cdot d = x^{r'} \cdot d' = \text{Const.}$$

In Tab. 1 hatte ich Messungen an den verschiedenen Farben desselben Ringsystems im Lichte des Farbenspectrums angestellt. Werden mit Benutzung von Schwerd's Angaben für die Wellenlängen der verschiedenen Farben die Dicken der Schichten bei der Beleuchtung an den Fraunhofer'schen Linien B und F bezüglich $= 688$ und $= 486$ genommen und durch d und d' bezeichnet, während die Radien $r = 13''',1$ und $r' = 14''',7$ sind, so folgt

$$\log x = 0,0943.$$

Berechnet man hiermit aus den Wellenlängen für $D = 589$ und für $E = 526$ die zugehörigen Radien, so erhält man 13,81 und 14,33, während meine Versuche 13,8 und 14,4 gegeben hatten. Entsprechend ist für die zweite, in derselben Tafel mitgetheilte Versuchsreihe der Radius für den Ring bei $D = 13,17$, bei $E = 13,66$, während 13,1 und 13,6 gefunden waren. Werden mit Zugrundlegung des Gesetzes der dritten Potenzen aus den Radien für B die für D und E berechnet, so finden sich dieselben für die erste Versuchsreihe $= 13,79$ und 14,33, für die zweite 13,17 und 14,67, dagegen erhält man dem Becquerel'schen

Gesetze der ersten Potenzen folgend die vier Zahlen 15,30; 17,13; 14,56 und 16,35; also ist r

		berechnet nach			
	gefunden.	du Bois-Reym.	Riemann.	Becquerel.	
1	$\left\{ \begin{array}{l} D \\ E \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13,8 \\ 14,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13,79 \\ 14,33 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13,81 \\ 14,33 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,30 \\ 17,13 \end{array} \right.$
2	$\left\{ \begin{array}{l} D \\ E \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13,1 \\ 13,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13,17 \\ 13,67 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13,17 \\ 13,66 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14,56 \\ 16,35 \end{array} \right.$

Die beiden Theorien folgenden Rechnungen schloß sich also aneinander, wie an die Messungen, auf das innigste an. Ein Blick auf die letzte Spalte liefert, wenn es überhaupt noch nöthig seyn sollte, einen handgreiflichen Beweis von dem Unrecht, welches man der angenäherten Rechnung des Hrn. du Bois thun würde, wenn man sie mit der fehlerhaften des Hrn. Becquerel auf eine Stufe stellte.

Aus den Versuchen mit mehreren Ringsystemen wähle ich einige mit recht zahlreichen Ringen aus. Der Werth x wird jedesmal aus zwei auf einander folgenden Beobachtungen, zu denen ich der Kürze halber nur die dunklen Ringe benutzen will, berechnet, und dann aus allen Werthen das Mittel gezogen. Um möglichst mit meinen früheren Angaben in Uebereinstimmung zu bleiben, und weil ich früher mich über die Gründe ausgesprochen, welche bei den äußersten Ringen Abweichungen vom allgemeinen Gesetze zu veranlassen scheinen, werde ich bei der Berechnung von x wiederum die beiden äußersten Ringe nicht mit berücksichtigen. Für d treten nach der Reihe die ungeraden Zahlen ein. Dann wird aus dem Radius des innersten Ringes $x' \cdot d$, und hieraus r für die einzelnen Ringe bestimmt. Zur Vergleichung sind ebenfalls aus dem Radius des innersten Ringes die übrigen Radien nach dem Gesetze der dritten Potenzen berechnet.

	gefunden.	berechnet nach	
		Riemann.	du Bois-Reym.
Tafel VII.	8,65	8,65	8,65
	9,1	9,13	9,03
	9,65	9,70	9,59
	10,3	10,38	10,26
	11,2	11,24	11,15
	12,5	12,38	12,36
	14,4	14,20	14,79
	17,4	17,85	21,33
Tafel VIII.	11,2	11,20	11,20
	12,1	12,06	12,97
	13,1	13,12	13,02
	14,55	14,55	14,57
	16,2	16,63	17,27
	18,3	21,39	24,93
Tafel X.	11,6	11,6	11,6
	12,4	12,53	12,40
	13,5	13,70	13,49
	15,1	15,27	15,09
	17,0	17,65	17,89
	19,4	22,77	25,28.

Unter meinen früheren Versuchsreihen befinden sich zwar auch zwei, bei denen die Höhe der Flüssigkeitsschicht nicht vernachlässigt war; dieselben enthalten aber nur sehr wenige Ringsysteme. Ich habe später noch eine Platte mit Ringen bedeckt, während der Einstromungspunkt in der Höhe von zwei Linien über derselben stand, und damit sechs Ringsysteme erhalten. Auch für diese theile ich die, mit Berücksichtigung der Flüssigkeitshöhe angestellten Berechnungen wie oben mit.

gefunden.	berechnet nach	
	Riemann.	du Bois-Reym.
19,25	19,25	19,25
20,15	20,20	20,59
21,40	21,40	22,41
23,05	23,00	24,80
25,75	25,45	29,71
33,20	30,69	42,99.

Diese Zahlenzusammenstellung erlaubt nun folgende Schlüsse :

Wenn die Einströmungsspitze in einer zu vernachlässigenden Entfernung von der Platte angebracht ist, so geben die beiden Rechnungen merklich dieselben Werthe, mit Ausnahme des äußersten Ringes, bei welchem die nach Hrn. Riemann's Vorgang ausgeführte Rechnung sich dem Versuche näher anschließt. Die Stromcurven müssen demnach die angenäherte Rechnung mit ziemlicher Vollständigkeit erlauben, d. h. sie müssen sich den Geraden mit einer Genauigkeit nähern, welche erst bei der äußersten Kegelhülle vermisst wird. In der That sieht man auch nicht recht ein, wie in einer so dünnen Schicht die Curven merklich von der Geraden abweichen sollen.

Wenn dagegen die Flüssigkeitsschicht eine größere Mächtigkeit erhält, so ist der Einfluß der gekrümmten Strombahnen allerdings sehr deutlich ausgesprochen. In den früher von mir mitgetheilten Messungen zeigen die Differenzen vom Mittel in dem besprochenen Falle auch schon ein regelmässiges Wachsen. In der eben mitgetheilten letzten Versuchsreihe schließt sich die Rechnung nach Hrn. Riemann's Formel dem Versuche immer noch vortrefflich an, wiewohl auch hier nur das erste Glied der Reihe berücksichtigt ist, welche die Dicke der Schicht ausdrückt. Ob dieß der Grund der Abweichung im äußersten Ringe (welche hier sogar im entgegengesetzten Sinne, wie nach der du Bois'schen Rechnung stattfindet) ist, mag ich nicht untersuchen, da der letzte Ring dem Rande der Platte etwas nahe und daher wohl nicht zuverlässig war. Die Uebereinstimmung meiner Messungen mit dem von Hrn. Riemann aufgefundenen Gesetze ist übrigens wohl so groß, daß eine Nachforschung nach anderweiten Umständen, welche noch in die Betrachtung zu ziehen wären, entbehrlich ist.