II. Zur Theorie der Nobili'schen Farbenringe; von E. du Bois-Reymond und W. Beetz.

(Gelesen in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, am 11. Dec. 1846.)

I.

Nobili hat zuerst die Möglichkeit angedeutet, die von ihm entdeckten farbigen Niederschläge (*appareenze elettrochimice*) zur Beurtheilung der Ausbreitung des Stroms in nicht prismatischen Leitern zu verwenden¹⁾. Bei seiner Unkenntniß des Ohm'schen Gesetzes für die Elektricitätsbewegung, auch nur nach einer Ausmessung, vermochte er indess diesem Gedanken noch keine passende Ausbildung zu verleihen. In einem Aufsatz, betitelt: „*Note sur les anneaux colorés produits par le dépôt des oxydes métalliques sur les métaux*“²⁾, hat nunmehr Herr Edmond Becquerel versucht, den einfachsten Fall der Nobili'schen Ringe einer strengen Betrachtung sowohl aus dem optischen als dem elektrischen Gesichtspunkte zu unterwerfen. Die Ringe werden dargestellt — ein von Herrn Becquerel dem Vater angegebenes Verfahren — indem man eine Neusilberplatte (? „*Maillechort*“) mit einer dünnen Schicht einer Auflösung von Bleioxyd in Kalihydrahtlösung übergießt, der Mitte der Platte gegenüber das freie Ende eines nach Wollaston's Angabe äußerst fein ausgezogenen, in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindrahtes in die Flüssigkeit taucht, diesen mit dem negativen, und die Platte mit dem positiven Pole einer acht- bis zehngliedrigen Säule verbindet. Es schlägt sich auf die Platte eine zarte Schicht Bleisuperoxyd nieder, welche, da der Strom auf dem geraden Wege von

1) *Memorie ed Osservazioni edita ed inedite. Firenze 1834. Vol. I. p. 56.* * — *Bibliothèque universelle de Genève. Anc. Sér. Sc. et Arts. 1835. T. LIX. p. 263, 416.* *

2) *Annales de Chimie et de Physique. Janvier 1845. 3. Sér. T. XIII. p. 342.* *

der Spitze nach der Platte stärker ausfällt als in den seitlichen Richtungen, von der Mitte derselben nach dem Umfange zu an Dicke abnehmen muß, und demgemäß auf das prachtvollste in Newton'schen Ringen spielt. Herr Becquerel macht darauf aufmerksam, daß, da der Brechungsindex des Bleisuperoxyds zwischen dem der Luft und dem des Metalles liege, die Ringe in dem vorliegenden Falle nicht den durch Spiegelung gewonnenen, sondern vielmehr den im durchgelassenen Lichte erscheinenden zu vergleichen seyen. In der That zeigt es sich denn, daß die Aufeinanderfolge der Farben an den Nobili'schen Ringen von Außen nach Innen derjenigen von Innen nach Außen an den Newton'schen Ringen im durchgelassenen Lichte sehr genau entspricht. Es handelt sich nun darum, nachzuweisen, daß die relativen Dicken der Schicht, welche man aus den Gesetzen der Ausbreitung des elektrischen Stromes im Vereine mit dem elektrolytischen Gesetze entnehmen kann, übereinstimmen mit denjenigen, die sich, für die hellen und dunklen Stellen der Ringe, leicht aus optischen Betrachtungen folgern lassen.

Von dem Gesetze, nach welchem die Dicke der Ringe sich ändert, sagt Herr Becquerel: „*Il est aisé d'avoir la valeur de la courbe formée par la surface supérieure de la couche d'oxyde, dans un plan perpendiculaire à la lame métallique et passant par le centre. Soit BX . . . (s. Fig. 1. Tafel I.) . . . la plaque métallique, B son centre, A l'extrémité de la pointe du pôle négatif, et supposons que l'électricité ne débouche que par ce point. Soit C un point quelconque; quand le courant passera, l'épaisseur y de la couche d'oxyde déposée au point C dépendra uniquement de l'intensité du courant et de la distance AC. En admettant que cette intensité soit en raison inverse de la longueur AC, on aura*

$$y = \frac{A}{\sqrt{m^2 + x^2}}$$

pour l'équation de la courbe qui termine la partie supérieure de la couche d'oxyde, m étant la distance AB et A un coëf-

ficient dependant du pouvoir conducteur de la solution et de la force de la pile. Si l'on a soin de mettre le point A très-près de B, à un demi-millimètre, on pourra négliger m^2 devant x^2 , et l'équation devient

$$y = \frac{A}{x},$$

c'est-à-dire que les épaisseurs des couches d'oxyde sont sensiblement en raison inverse des diamètres des anneaux."

Verhalten sich die Dicken der Ringe umgekehrt wie ihre Halbmesser, so ist es deutlich, dafs, wenn man die aus optischen Betrachtungen entnommenen relativen Dicken an bestimmten Stellen mit den Abständen dieser Stellen von dem Mittelpunkte multiplicirt, ein beständiges Product hervorgehen müsse. Auf diese Probe hat Herr Becquerel seine Theorie an zwei auscrlesenen Platten gestellt, und wirklich eine so vollständige Uebereinstimmung der beiderseitigen Ergebnisse gefunden, als sie bei dergleichen Messungen nur immer erwartet werden kann.

Je schöner der Gedanke dieser Untersuchung ist, um so mehr thut es mir leid, darauf aufmerksam machen zu müssen, dafs der von Hrn. Becquerel wahrgenommene Einklang der Beobachtung mit der Rechnung schwerlich auf etwas Anderem beruht haben könne, als auf einem ziemlich uuerklärlichen Spiele des Zufalls.

Zunächst sey bemerkt, dafs sich in der vorliegenden Anordnung die Elektricität nicht in geraden Linien fortpflanzen wird. Bei der Ausbreitung des elektrischen Stroms in nicht prismatischen Leitern ¹⁾ hat man sich bekanntlich zuerst nach den *isoëlektrischen* Oberflächen, oder Oberflächen gleicher Spannung, zu erkundigen. Sind die Elektroden metallisch, der Leiter, in dem die Ausbreitung des Stromes stattfindet, dagegen ein solcher der zweiten Klasse Volta's, so kann man die Spannung aller ihrer Punkte stets als eine

1) S. Kirchhoff in diesen Annalen u. s. w. April 1845. Bd. LXIV. S. 497; — März 1846. Bd. LXVII. S. 344. — Smaassen ebendas., 21. August 1846. Bd. LXXIX. S. 161. •

und dieselbe ansehen ¹⁾; die Oberfläche jeder Elektrode giebt folglich die erste isoëlektrische Oberfläche von ihrer Seite her ab. An den Gränzen des Leiters stehen die isoëlektrischen Oberflächen winkelrecht an. Ein sie senkrecht schneidendes System von Curven, die sich somit den Gränzen des Leiters anschließen und auf die Elektrodenflächen winkelrecht aufstehen, sind die Strömungslinien, in denen die Bewegung der Elektricität geschieht.

Fielen die Strömungscurven in der obigen Anordnung mit den von der Spitze nach der Platte gezogenen Leitstrahlen zusammen, so müßten also die isoëlektrischen Oberflächen Kugelschalen seyn. Es würde alsdann diejenige dieser Kugelschalen, welche die Platte in der senkrechten Projection der Spitze auf dieselbe berührt, einerlei Spannung mit allen Punkten der Platte besitzen, und demnach jeder Grund zur ferneren Strömung zwischen dieser und jener fortfallen.

Den wahren Gang der Elektricität unter den vorliegenden Umständen zu ermitteln, bleibe der überlegenen Analyse der scharfsinnigen Physiker überlassen, welche sich neuerdings der Lösung so vieler wichtigen Aufgaben, in denen die Verbreitung des Stromes in nicht prismatischen Leitern eine Rolle spielt, unterzogen haben. Obschon Herr Smaasen die Fundamentalgleichung des dynamischen Gleichgewichtes der Elektricität bereits auf die drei Ausmessungen ausgedehnt hat, so ist doch noch kein auch noch so einfacher Fall einer solchen der mathematischen Behandlung theilhaftig geworden. Es läßt sich aber hier, mit Hülfe der bloßen Anschauung, ziemlich sicher übersehen, wie etwa die Strömungscurven gestaltet seyn werden. Stellen wir zuerst die Bedingungen der Erscheinung einigermaßen fest.

- 1) G. S. Ohm, die galvanische Kette mathematisch bearbeitet. Berlin 1827. S. 129. * — Die von Hrn. Becquerel empfohlene Maßregel, der Platte den Strom im Mittelpunkte ihrer Rückseite zuzuführen, dürfte deshalb auf einem Mißverständnisse beruhen. Schwerlich würde es die geringste wahrnehmbare Verzerrung der Ringe zur Folge haben, wenn der Strom, statt an der genannten Stelle, am Umfange der Platte in dieselbe mündete.

Wir denken uns (s. die Figur) eine unbegrenzte ebene Platte XX' von verschwindendem Widerstande im Verhältnisse zu demjenigen einer sie bedeckenden überall gleich dicken Schicht feuchten Leiters. In diese taucht die andere Elektrode in Gestalt einer Halbkugel gerade so weit ein, daß die Oberfläche $\mathcal{H}'$ der Schicht durch den Mittelpunkt O derselben geht. Was in der nächsten Nähe des Mittelpunktes O' der Platte, senkrecht unter dem der Elektrode, vorgehen mag, berührt uns nicht; denn hier können nachmals doch keine Beobachtungen angestellt werden, da die brauchbaren Ringe immer erst in einiger Entfernung von der Mitte beginnen. Man sieht nun leicht, daß die Strömungscurven, welche sich nach den entfernteren Punkten der Platte begeben, sehr lange fast geradlinig fortschießen müssen; dann biegen sie sich nach der Platte hin, die sie senkrecht erreichen sollen. Fassen wir ferner zwei in einer senkrecht durch die Ausströmungsspitze auf die Platte gefällten Ebene einander zunächst gelegene Strömungscurven auf, so erkennt man auch noch, daß sie, in dem geradlinigen Theile ihres Laufes, einander sehr nahe bleiben werden; daß sie aber auseinander zu weichen streben, wenn sie, dem Punkte ihres Einsenkens in die Platte nahe, sich nach derselben hin biegen (*Ors*, *Or's'*).

Die Strömungscurven geben auf jedem Punkte des durchflossenen Leiters die Bewegungsrichtung der Elektricität an; keinesweges jedoch reicht die Betrachtung ihrer bloßen Länge aus, um die Stärke des Stromes, d. h. den Quotienten aus Widerstand in elektromotorische Kraft, für jede Stelle des Leiters zu bestimmen. Diefs hat Hr. Becquerel bei Aufstellung seiner Formel übersehen, wenn er die Stromstärke für jeden Punkt der Platte einfach der Länge des Leitstrahles umgekehrt proportional setzt.

Um die Stärke des Stromes an einer gegebenen unendlich kleinen Stelle des Leiters zu finden, hat man vor Allem den Widerstand zu berechnen, den der Raum zwischen den jene Stelle ringsum abgränzenden Strömungscurven dem Strom darbietet. In dem vorliegenden Falle kann man aber

vermutlich den Widerstand des krummlinig begrenzten Theiles dieses Raumes gegen den des geradlinig begrenzten vernachlässigen, weil, erwähntermassen, in dem ersteren, der an und für sich viel kürzer ist, auch noch die Strömungscurven auseinanderweichen, so dafs hier der Querschnitt der Strombahn viel beträchtlicher ausfällt. Man wird also, nach Hrn. Becquerel's nicht weiter gerechtfertigtem Vorgange, allerdings die Leitstrahlen Os , Os' den wirklichen Strömungscurven Ors , Ors' , oder, bei Vernachlässigung des Widerstandes des Stückes $rsr's'$, das Dreieck Oss' dem Dreieck Orr' mit ziemlicher Genauigkeit unterlegen dürfen, nur dafs man, wenngleich von eben diesem Standpunkte ausgehend, dem Ausdruck für den Widerstand, den ein partieller Strom zu überwinden hat, eine andere Fassung geben mufs.

Als partielle Strombahn wird alsdann hier zu betrachten seyn der Raum zwischen zweien Kegelmänteln, deren Axe und Spitze miteinander sowohl als mit dem Mittelpunkt O der Ausströmungsspitze und seiner senkrechten Entfernung OO' von der Platte zusammenfallen, welche letztere die gemeinsame Grundfläche der Kegel ausmacht, und deren sehr stumpfe Winkel an der Spitze um einen unendlich kleinen Winkel 2φ unterschieden sind. Der Widerstand eines solchen Raumes ist leicht zu bestimmen. Das Element desselben ist, wenn wir mit ξ die Entfernung eines Punktes der Kegelmäntel von O , mit γ den Winkel an der Grundfläche, mit ω den umgekehrten Werth des Widerstandes für die Einheit der Länge und des Querschnittes der Bahn bezeichnen,

$$dw = \frac{1}{2\pi\omega \cos\gamma \operatorname{tg}\varphi} \cdot \frac{d\xi}{\xi^3}.$$

Die Integration ist zu vollziehen zwischen den Gränzen $\xi = \tilde{\xi}$ der gesammten Länge des Leitstrahles, als oberer, und $\xi = \varrho$, einer beliebig kleinen, aber endlichen Constanten, als unterer Gränze. Unter ϱ ist nämlich der Halbmesser der halbkugelförmigen Ausströmungsspitze zu verstehen, da, wenn man denselben, nach Hrn. Becquerel's Vorgange, vernachlässigen wollte, der Widerstand unend-

lich werden würde. Man erhält

$$w = \frac{1}{2\pi\omega\rho} \cdot \frac{\tilde{\varepsilon} - \rho}{\tilde{\varepsilon} \cos\gamma \operatorname{tg}\varphi}$$

Die Stärke des partiellen Stromes wird also, wenn k den Unterschied der Spannungen der Elektroden vorstellt,

$$dI = 2\pi k \omega \rho \cdot \frac{\tilde{\varepsilon} \cos\gamma \operatorname{tg}\varphi}{\tilde{\varepsilon} - \rho}.$$

Hier sind $\tilde{\varepsilon}$, $\cos\gamma$ und $\operatorname{tg}\varphi$ in Function von x und dx auszudrücken. Man hat dazu, wenn man Hr'n. Becquerel's Bezeichnungsweise beibehält, die Bestimmungen:

$$\tilde{\varepsilon} = \sqrt{x^2 + m^2}, \quad \cos\gamma = \frac{x}{\sqrt{x^2 + m^2}}$$

$$\tilde{\varepsilon} \operatorname{tg}\varphi = dx \sin\gamma, \quad \sin\gamma = \frac{m}{\sqrt{x^2 + m^2}},$$

und es geht hervor die partielle Stromstärke

$$dI = 2\pi\omega\rho km \cdot \frac{x dx}{(x^2 + m^2)(\sqrt{x^2 + m^2} - \rho)}.$$

Multiplicirt man diesen Ausdruck mit einer ferneren Constanten α , für das Atomgewicht des niedergeschlagenen Zersetzungsstoffes, seine Dichtigkeit u. s. w., so wird man allerdings ein Maass für die absolute Menge des Zersetzungsstoffes gewonnen haben, welche in der Zeiteinheit durch den partiellen Strom auf dem Ringe der Platte, auf dem die Kegelmäntel aufstehen, niedergeschlagen wird, keinesweges jedoch bereits, wie Herr Becquerel zu glauben scheint, für die relative Dicke der Schicht, in welcher diese Menge sich ablagern wird. Um diese zu bestimmen, ist es deutlich, dass man noch die Ausdehnung der Oberfläche zu berücksichtigen hat, auf der die Ablagerung vor sich gehen soll. Man findet diese einfach, indem man den Ausdruck für die Grundfläche der Kegel als Function des Halbmessers differenzirt, und das annähernde Gesetz der abnehmenden Dicke der Ringe folglich, wenn man in dI mit $2\pi \cdot x dx$ dividirt. Dieses Gesetz nimmt demnach die Form an:

$$y = \omega\rho km\alpha \cdot \frac{1}{(x^2 + m^2)(\sqrt{x^2 + m^2} - \rho)}.$$

Will man ρ gegen $\tilde{\varepsilon}$ vernachlässigen, so wird es

$$y = \omega q k m a \cdot \frac{1}{(x^2 + m^2)^{\frac{1}{2}}};$$

will man ferner, nach Hrn. Becquerel's Vorgange, auch noch m^2 gegen x^2 verschwinden lassen, und faßt man die Constanten unter dem Zeichen A zusammen, so folgt einfach

$$y = \frac{A}{x^3}.$$

Die Dicke der Ringe würde also nicht, wie Hr. Becquerel meint, der *ersten Potenz* der Halbmesser, sondern, was auch zum Theil bereits die Anschauung zeigt, dem *Würfel* derselben umgekehrt proportional seyn.

Wie Herrn Becquerel's Beobachtungen sich dennoch mit beträchtlicher Genauigkeit der ersten Potenz anschließen können, ist nicht leicht zu verstehen. Es ist indess möglich, daß eine Art von Polarisation, von elektromotorischer Rückwirkung der Zersetzungsstoffe, dabei eine Rolle gespielt habe. Zwar an den Sauerstoff selbst darf hier nicht wohl gedacht werden, weil er, selbst in dem Fall schwerer Oxydirbarkeit der Platte, doch zum höheren Oxydiren des Bleioxyds verwandt wird; wohl aber mag die ungleiche Schicht des Bleisuperoxyds selbst in Betracht kommen, wodurch vielleicht die näheren Punkte der Platte negativ gegen die entfernteren Punkte derselben gemacht wurden, was eine Verdickung der Schicht auf den letzteren im Vergleich zu den ersteren herbeigeführt haben könnte. In der That verhält sich z. B. Kupfer, welches unter dem Einflusse eines stärkeren Stromes oxydirt worden, negativ gegen solches, welches einem schwächern Strom als positive Elektrode ausgesetzt war.

Hr. Becquerel berechnet auch noch die Gestalt der Curve, welche die Schicht des Zersetzungsstoffes für den Fall begränzt, daß, statt der bloßen Spitze, ein kürzeres oder längeres Stück AE des Drahtes zur Elektrode dient. Diese Gestalt würde nach ihm gegeben seyn durch das bestimmte Integral

$$\int_a^x \frac{A dz}{\sqrt{z^2 + x^2}}.$$

wo m , x die frühere Bedeutung haben, z den senkrechten veränderlichen Abstand des Punktes P des Drahtes von der Platte vorstellt, dessen Wirkung auf den Punkt C gerade betrachtet werden soll, ferner n die Entfernung EB bezeichnet: s. die Figur.

Dieser Formel liegen indess vollends keine Begriffe zu Grunde, da z. B. dz nach der Art, wie es in dieselbe eingeht, nicht füglich etwas anderes vorstellen kann, als einen beständigen auf die Strömungsrichtung senkrechten Querschnitt, während es, auf z abgemessen, einen veränderlichen Winkel mit dieser Richtung bildet, der erst und nur für $z=0$ zu einem Rechten wird, und während partielle Ströme, die in einer vierseitigen Pyramide von der Grundfläche nach der Spitze zu fließen, doch in jedem Augenblicke einen verschiedenen Querschnitt überschreiten. Dafs endlich in diesem Falle bei der Bestimmung der partiellen Strombahn abermals mit völliger Willkühr und mit Vernachlässigung der allerwesentlichsten Umstände zu Werke gegangen sey, bedarf, nach den obigen Bemerkungen, keiner nähern Erläuterung mehr.“

Dr. E. du Bois-Reymond.

II.

Die so eben von Herrn du Bois-Reymond mitgetheilten Bemerkungen über das Gesetz, nach welchem sich eine durch Elektrolyse abgeschiedene Substanz zur Bildung Nobili'scher Farbenringe auf eine Elektrode ablagert, veranlassten mich zur Anstellung einiger Versuche über diesen Gegenstand, deren Resultate ich mir im Folgenden vorzulegen erlaube.

Als Elektrolyt wählte ich zu meinen Versuchen in der Regel die, auch von Hrn. Becquerel benutzte, Auflösung von Bleioxyd in concentrirter Kalilauge an, seltener Bleizuckerlösung. Als Anode, welche die Bleisuperoxydschicht aufnehmen sollte, diente eine Platte von edlem Metall; die leicht oxydirbaren Metalle zeigten sich sehr wenig geeignet, als Unterlage für die Farbenringe zu dienen, wahrscheinlich wohl, weil

sie selbst einen Angriff erleiden, theils durch Oxydation, theils durch Ueberführung von Theilchen ihrer Oberfläche zur Kathode. Auch Silber machte von diesem Uebelstande keine hinreichend grofse Ausnahme, um zur Anwendung empfohlen werden zu können, so dafs ich mich galvanisch vergoldeter Daguerreotypplatten oder auch einer Platinplatte bediente. Die Kathode bestand in einem dünnen, in eine Glasröhre geschmolzenen, Platindraht, der mit einer Grove'schen Zinkplatinssäule von drei bis sechzehn Elementen (jedes von etwa 1,5 Quadratzollen wirksamer Platinfläche) verbunden war. Je nach der Beschaffenheit der Lösung, der Oberfläche der Platte, und der angewandten Säule bildeten sich drei bis acht Systeme von Ringen, welche nach der Mitte immer farbenschwächer werdend, zuletzt in die braune Farbe des Bleisuperoxyds übergingen. Um die Radien dieser Ringe zu bestimmen, wurden bei monochromatischer Beleuchtung die Durchmesser für die dunkelsten so wie für die hellsten Stellen der Ringe gemessen. Nur wenn sich ein Ring nach einer Seite hin unregelmäfsig ausgebildet hatte, wurde der Radius auf der anderen direct gemessen. Beim ersteren Verfahren halbiren sich die Mefsfehler, und kleine Irrungen in der Bestimmung des Mittelpunktes werden nicht so einflufsreich.

Es handelte sich zunächst darum, zu bestimmen, ob die Dicke der Schichten in der That vom Centrum aus nach dem Gesetze der Cuben der Radien abnimmt, wie diefs der obigen Rechnung nach stattfinden mufs. Zu dieser Untersuchung ist es offenbar am vortheilhaftesten, aus den, bei verschiedenfarbiger Beleuchtung gemessenen, Radien eines und desselben Ringsystems die Wellenlängen der jedesmal angewandten Farben zu berechnen, und dieselben mit den aus anderen Untersuchungen für diese Längen bekannten Werthen zu vergleichen. Man läuft hierbei weder Gefahr, durch Anomalien in der Stromintensität, wie bei gröfseren Differenzen der Radien, noch durch eine mangelhafte Bestimmung der Bleisuperoxydschicht, wie bei Benutzung verschiedener Ringsysteme, getäuscht zu werden, wie diefs wei-
ter

ter unten näher besprochen werden soll. Vom Mittelpunkte aus wurde eine Linie auf der, mit den Farbenringen bekleideten, Platte gezogen, und dieser Radius nach und nach an die Stellen eines prismatischen Sonnenspectrums gebracht, welche durch die Linien *B*, *D*, *E* und *F* bezeichnet sind. Die nachfolgende Tafel enthält die Resultate der Versuche mit zwei verschiedenen Platten. Bei beiden sind die zweiten Ringsysteme, als die am vollständigsten ausgebildeten, benutzt worden. Zum Verständniß der Tabelle wird die Bemerkung genügen, daß mit *r* der jedesmal in Rede stehende Radius; mit *r_b* der Radius für den Ring, welcher in der Beleuchtung von der Stelle *B* des Spectrums gemessen wurde, bezeichnet ist.

T a f e l I.

Linie.	Erster Versuch.			Zweiter Versuch.			Mittel.	Wellenlänge (Milliontheile eines Millimeters)		
	<i>r.</i>	<i>r³.</i>	$\frac{r_b}{r^3}$	<i>r.</i>	<i>r³.</i>	$\frac{r_b}{r^3}$		aus dem Versuch.	nach Schwerd	Δ
<i>B</i>	13 ^{'''} ,1	2248,1	1	12 ^{'''} ,5	1933,1	1	1	688	688	
<i>D</i>	13,8	2628,1	0,855	13,1	2248,1	0,860	0,8575	590	589	+1
<i>E</i>	14,4	2983,1	0,753	13,6	2515,4	0,768	0,7605	523	526	-3
<i>F</i>	14,7	3186,5	0,705	14,0	2744,0	0,705	0,7050	485	486	-1

T a f e l II.

Linie.	$\frac{r_b}{r}$			Wellenlänge	
	1. Versuch.	2. Versuch.	Mittel.	nach Becquerel.	δ .
<i>B</i>	1	1	1	688	
<i>D</i>	0,949	0,954	0,9515	655	+66
<i>E</i>	0,910	0,919	0,9145	629	+103
<i>F</i>	0,891	0,893	0,8920	613	+127

In dieser Uebersicht wurde die Wellenlänge der verschiedenen Farben bestimmt, indem für das Roth an der Linie *B* die von Schwerd gegebene Länge 0,000688 Millimeter zu Grunde gelegt, und diese Zahl mit dem Verhältniß der Dicken multiplicirt wurde, d. h. mit dem umgekehrt cubischen Verhältniß der Radien für den Ring von

jener rothen und den von der jedesmal beobachteten Farbe. Die von Hrn. E. Becquerel benutzten, aus Fresnel's Versuchen gefolgerten, Zahlen weichen von den Schwerd'schen bedeutend ab, indem dem Roth für die Linie *B* die Wellenlänge 0,000645 Millim. zugetheilt ist, welche aber einem Roth zwischen *C* und *D* entspricht. Die erhaltenen Resultate zeigen unzweideutig, daß die Dicken der Ringe im umgekehrt cubischen Verhältniß der Radien stehen; in der zweiten Tabelle ist zum Vergleich eine Berechnung der Wellenlänge gegeben, welche man aus meinen Messungen mit Befolgung des Becquerel'schen Principis, daß die Dicken den ersten Potenzen der Radien umgekehrt proportional seyen, findet. Der Unterschied ist so bedeutend, daß z. B. in der ersten Versuchsreihe, bei welcher der Radius für die Linie *B* = 13",1 war, der für die Linie *F* = 18",1 statt 14",7 hätte seyn müssen, um auf die verlangte Wellenlänge 0,000486 schließen zu lassen, ein Unterschied, der wohl in keiner Weise auf Beobachtungsfehler geschoben werden kann.

Um die verschiedenen Ringsysteme mit einander vergleichen zu können, mußte zuerst eine Frage entschieden werden, welche Hr. Becquerel als bereits entschieden hinstellt. Ist nämlich der Refractionsindex des Bleisuperoxyds zwischen dem der unterliegenden Metallplatte und dem der Luft gelegen, so wird der einfallende Strahl beidemal von einem dichteren Medium in ein dünneres reflectirt, die Minima des Lichteffectes bei monochromatischer Beleuchtung werden also bei Dicken der reflectirenden Schichten stattfinden, welche sich wie die geraden Zahlen verhalten; ist dagegen die Bleisuperoxydschicht stärker brechend als die Metallplatte, so verhalten sich die betreffenden Dicken wie die ungeraden Zahlen. Es ist mir nicht gelungen unter den Substanzen, deren Brechungsindices von irgend welchen Experimentatoren bereits mitgetheilt sind, das Bleisuperoxyd aufzufinden; da nun auch Hr. Becquerel nicht angiebt, ob frühere Bestimmungen, ob eigene Messungen, ob bloße Vermuthungen ihn zu der Annahme ver-

anlassen, daß der Brechungsindex des Bleisuperoxyds zwischen dem der Luft und des Metalles liege, eine solche Annahme aber keineswegs *a priori* zu machen ist, so mußte ich jenen Werth selbst zu bestimmen versuchen. Auf eine vergoldete Silberplatte wurde eine Bleisuperoxydschicht so lange niedergeschlagen, bis sie eine gleichmäßig braune Farbe angenommen hatte. Sie war dann der Politur ziemlich gut fähig. Die Substanz polarisirte einen von ihrer Oberfläche reflectirten Lichtstrahl so annähernd linear, daß der Polarisationswinkel schon mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden konnte. Zur Controle liefs ich auf eine solche Bleisuperoxydfläche einen unter dem Azimut von 45° polarisirten Strahl fallen, den reflectirten Strahl von einer zweiten Fläche der Art zurückwerfen, und suchte den Einfallswinkel auf, unter welchem die elliptische Polarisation am vollständigsten in die lineare überging. Beide Methoden ergaben sehr nahe dasselbe Resultat, nämlich im Mittel für den Einfallswinkel, bei dem das Maximum der Polarisation stattfindet, 63° . Demnach ist der Refraktionsindex des Bleisuperoxyds $= \tan 63^\circ = 1,964$, also nahe gleich dem des schwefelsauren und kohlen-sauren Bleioxyds, und allerdings kleiner als der des Metalles, da für Gold z. B. Brewster den Werth 2,864 angegeben hat.

Sind demnach die Radien der dunklen und hellen Ringe bei einfarbiger Beleuchtung gemessen, so müssen die geraden Producte der Cuben der Radien bei den dunklen, und die ungeraden Producte bei den hellen Ringen nahezu constante Werthe geben. Zur Hervorbringung der einfarbigen Beleuchtung bediente ich mich einer Alkoholflamme, in deren Docht Kochsalz gerieben war. Diefs Licht ist unstreitig reiner als das rothe Licht, welches wir durch gefärbte Gläser zu erzeugen vermögen. Wie weit die Versuche eine Annäherung an die Rechnung gewährten, mögen folgende Tafelu zeigen:

Farbenringe auf vergoldetem Silber.

T a f e l I I I.

Säule von drei Elementen.

Ringe.	r.	r ³ .	n.	n.r ³ .	Δ.	n.r.
1. dunkle	15",8	3944,31	1	3944,31	*	15,8
2. -	13 ,2	2299,97	3	6899,91	*	39,6
3. -	11 ,6	1560,70	5	7804,50	— 88,97	58,0
4. -	10 ,6	1191,02	7	8337,14	+343,67	74,2
1. helle	14 ,7	3186,52	2	6373,04	*	28,4
2. -	12 ,4	1906,62	4	7626,48	—366,99	49,6
3. -	11 ,1	1367,63	6	8205,78	+212,31	66,6
Mittel				7993,47		

T a f e l I V.

Säule von vier Elementen.

1. dunkle	16",4	4410,94	1	4410,94	*	16,4
2. -	13 ,4	2406,10	3	7218,30	*	40,2
3. -	12 ,0	1728,00	5	8640,00	—444,98	60,0
4. -	11 ,0	1331,00	7	9317,00	+232,02	77,0
5. -	10 ,2	1061,21	9	9550,89	+465,91	91,8
1. helle	15 ,5	3723,87	2	7447,74	*	31,0
2. -	12 ,8	2087,15	4	8348,60	—736,38	51,2
3. -	11 ,5	1520,87	6	9125,22	+ 40,24	69,0
4. -	10 ,6	1191,02	8	9528,16	+443,18	84,8
Mittel				9084,98		

T a f e l V.

Säule von acht Elementen.

1. dunkle	19",6	7529,54	1	7529,54	*	19,6
2. -	17 ,2	5088,45	3	15265,35	*	51,6
3. -	15 ,7	3869,89	5	19349,45	+ 128,47	78,5
4. -	14 ,2	2863,29	7	20043,03	+ 822,05	99,4
1. helle	18 ,6	6434,86	2	12869,72	*	37,2
2. -	16 ,4	4410,94	4	17843,76	—1577,22	65,6
3. -	14 ,9	3307,95	6	19847,70	+ 626,72	89,4
Mittel				19220,98		

T a f e l V I.

Säule von acht Elementen.

1. dunkle	15 ,6	3796,42	1	3796,42	*	15,6
2. -	13 ,1	2248,09	3	6744,27	*	39,3
3. -	11 ,6	1560,90	5	7804,50	— 31,51	58,0
4. -	10 ,4	1124,86	7	7874,02	+ 38,01	72,8
5. -	9 ,6	884,74	9	7962,66	+126,65	86,4
1. helle	14 ,4	2983,10	2	5966,20	*	28,8
2. -	12 ,4	1906,62	4	7626,48	—209,53	49,6
3. -	11 ,0	1331,00	6	7986,00	+149,99	66,0
4. -	9 ,9	970,30	8	7762,40	— 73,61	79,2
Mittel				7836,01		

T a f e l V I I .
Säule von acht Elementen.

Ringe.	r.	r ³ .	n.	n.r ³ .	d.	n.r.
1. dunkle	17",4	5268,02	1	5268,02	*	17,4
2. -	14 ,4	2983,10	3	8949,30	*	43,2
3. -	12 ,5	1933,12	5	9665,60	— 92,96	62,5
4. -	11 ,2	1405,93	7	9841,51	+ 82,95	78,4
5. -	10 ,3	1092,73	9	9834,57	+ 76,01	92,7
6. -	9 ,65	898,63	11	9884,93	+ 126,37	106,15
7. -	9 ,1	753,57	13	9796,41	+ 37,85	118,3
8. -	8 ,65	647,21	15	9708,15	— 50,41	129,75
1. helle	15 ,4	3652,26	2	7304,52	*	30,8
2. -	13 ,4	2406,10	4	9624,40	— 134,16	53,6
3. -	11 ,7	1621,81	6	9730,86	— 27,70	70,2
4. -	10 ,7	1225,04	8	9800,32	+ 41,76	85,6
5. -	9 ,9	970,29	10	9702,99	— 55,57	99,0
6. -	9 ,35	817,40	12	9808,80	+ 50,24	112,2
7. -	8 ,85	693,15	14	9704,15	— 54,41	123,9
Mittel				9758,56		

T a f e l V I I I .
Säule von zwölf Elementen.

1. dunkle	18",3	6128,49	1	6128,49	*	18,3
2. -	16 ,2	4251,53	3	12754,59	*	48,6
3. -	14 ,55	3080,27	5	15401,35	— 171,54	72,75
4. -	13 ,1	2248,09	7	15736,63	+ 163,74	91,7
5. -	12 ,1	1771,56	9	15944,04	+ 371,15	108,9
6. -	11 ,2	1405,93	11	15465,23	— 107,66	123,2
1. helle	17 ,1	5000,21	2	10000,42	*	34,2
2. -	15 ,6	3796,41	4	15185,64	— 387,25	62,4
3. -	13 ,7	2571,25	6	15428,10	— 144,79	82,2
4. -	12 ,55	1976,65	8	15813,20	+ 240,31	100,4
5. -	11 ,6	1560,90	10	15608,96	+ 36,07	116,0
Mittel				15572,89		

T a f e l I X .
Säule von zwölf Elementen.

1. dunkle	21",5	9938,37	1	9938,37	*	21,5
2. -	18 ,3	6128,48	3	18385,44	*	54,9
3. -	16 ,3	4330,74	5	21653,70	+ 158,78	81,5
4. -	14 ,5	3048,62	7	21340,34	— 154,58	101,5
1. helle	19 ,6	7529,54	2	15059,08	*	39,2
2. -	17 ,4	5268,02	4	21079,08	— 422,84	69,6
3. -	15 ,4	3652,26	6	21913,56	+ 418,64	92,4
Mittel				21494,92		

T a f e l X.
Säule von zwölf Elementen.

Ringe.	r .	r^3 .	n .	$n.r^3$.	d .	$n.r$.
1. dunkle	19",4	7301,38	1	7301,38	*	19,4
2. -	17 ,0	4913,00	3	14739,00	*	51,0
3. -	15 ,1	3442,95	5	17214,75	+ 78,12	75,5
4. -	13 ,5	2460,37	7	17222,59	+ 85,96	94,5
5. -	12 ,4	1906,62	9	17159,58	+ 22,95	111,6
6. -	11 ,6	1560,89	11	17169,79	+ 33,16	127,6
1. helle	18 ,4	6229,50	2	12459,00	*	36,8
2. -	16 ,1	4173,28	4	16693,12	-443,51	64,4
3. -	14 ,2	2863,29	6	17179,74	+ 43,11	85,2
4. -	12 ,9	2146,69	8	17173,52	+ 36,89	103,2
5. -	12 ,0	1728,00	10	17280,00	+143,37	120,0
Mittel				17136,63		

T a f e l XI.
Säule von sechszehn Elementen.

1. dunkle	15",8	3944,31	1	3944,31	*	15,8
2. -	13 ,3	2352,77	3	7058,31	*	39,9
3. -	11 ,8	1642,93	5	8214,65	- 19,94	59,0
4. -	10 ,6	1191,02	7	8337,14	+102,55	74,2
5. -	9 ,7	912,67	9	8214,03	- 20,56	87,3
1. helle	14 ,0	2744,00	2	5488,00	*	28,0
2. -	12 ,7	2048,38	4	8193,52	- 41,07	50,8
3. -	11 ,1	1367,63	6	8205,78	- 28,81	66,6
4. -	10 ,1	1030,30	8	8242,40	+ 7,81	80,8
Mittel				8234,59		

Farbenringe auf Platin.

T a f e l XII.
Säule von sechs Elementen.

1. dunkle	9",5	857,37	1	857,37	*	9,5
2. -	7 ,6	438,98	3	1316,94	*	22,8
3. -	6 ,6	287,50	5	1427,50	- 17,95	33,0
4. -	6 ,0	216,00	7	1512,00	+ 56,55	42,0
1. helle	8 ,6	636,06	2	1272,12	*	17,2
2. -	7 ,0	343,00	4	1372,00	- 83,45	28,0
3. -	6 ,3	250,05	6	1500,30	+ 44,85	37,8
Mittel				1455,45		

In diesen Tafeln findet sich eine unzweifelhafte Uebereinstimmung der Werthe $n.r^3$; nur die Radien der äußersten Ringe geben abweichende Resultate, und sind deshalb nicht mit zur Berechnung des Mittels gezogen worden. In den Tafeln sind diese Ringe durch einen Stern bezeichnet.

Vom zweiten hellen Ringe an beginnt aber schon eine vollständige Bestätigung für das Gesetz der umgekehrt cubischen Verhältnisse der Radien. Der Grund für die Abweichung in der Weite jener äußersten Ringe ist ein doppelter. Erstens gilt die ganze zu Grunde gelegte Berechnung für die Annahme, daß die Anode eine unendliche Ebene ist. Wird dieser Voraussetzung nicht genügt, so weichen die Strömungskurven mehr von der Gestalt der Geraden ab, indem sie ihre concave Seite der Anode zukehren; hierdurch muß offenbar die Bleisuperoxydschicht schon bei einer geringeren Entfernung, als nach der Rechnung erwartet wird, dick genug seyn, um dem verlangten Vielfachen der Viertelwellenlänge des gelben Lichtes zu entsprechen, d. h. der Ring wird einen kleineren Radius erhalten. Zweitens ist die Ladung, welche die Platte annimmt, nicht überall gleich, sondern in der Mitte, wo die Intensität des Stromes die größere ist, ebenfalls größer als an den Rändern der Platte. Hierdurch wird also der Niederschlag relativ an den Rändern stärker, folglich werden die Radien der Ringe auch durch diesen Einfluß kleiner, als es die Rechnung erwarten läßt. Da die Ladungen indess nicht im geraden Verhältniß der Stromintensitäten stehen, sondern von einer gewissen Intensität an asymptotisch zunehmen, so kann man diesen Einfluß um so mehr verschwinden machen, je mehr man die Intensität der angewandten Säule vermehrt. In den vorstehenden Tafeln sind deshalb die Versuche nach der Anzahl der Elemente geordnet, aus welchen die jedesmal angewandte Säule zusammengesetzt war. Man sieht sogleich, daß mit wenigen Ausnahmen die Versuche der Rechnung um so näher kommen, je größer die Anzahl der wirkenden Elemente war. In den ersten Versuchsreihen, wo der außerwesentliche Widerstand ziemlich beträchtlich ist im Verhältniß zum wesentlichen, macht sich der Einfluß der Ladung so bemerkbar, daß die Differenzen der gefundenen Werthe nr^3 vom Mittel sichtbar einem Gesetze folgen. Bei den späteren Versuchsreihen ist eine solche Gesetzmäßigkeit nicht mehr wahrzunehmen.

Hr. du Bois-Reymond hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die Ladung auf unseren Platten wohl weniger einer Sauerstoffablagerung, als vielmehr der stärkeren oder schwächeren Bleisuperoxydschicht zuzuschreiben sey. Es könnte nach den Grundsätzen der Contacttheorie folgewidrig erscheinen, wenn einer dickeren Schicht eine größere elektromotorische Thätigkeit zugeschrieben würde, als einer dünneren. Dem ist hier durchaus nicht so. Wenn z. B. eine Goldplatte als Anode mit dem Platin der Grove'schen Säule verbunden ist, und nun eine Ablagerung von Bleisuperoxyd beginnt, so wird diese Substanz nicht gleich eine zusammenhängende Schicht bilden, sondern seine Theilchen werden um so zerstreuter neben einander geordnet liegen, je schwächer die Intensität des Stromes an der betreffenden Stelle der Platte war. Der Elektrolyt dient demnach an einigen Stellen zur Verbindung der Zink-Platinkette (welche aus dem Zink der Grove'schen Kette und der als Kathode dienenden Platinspitze gebildet ist) mit der Pfatingoldkette, bald zur Verbindung der ersteren mit einer Platin-Bleisuperoxydkette. Die letztere Wirkung, welche dem Sinne der ursprünglich angewandten Säule wie eine Ladung entgegensteht, wird um so auffallender werden, je näher die Bleisuperoxydtheilchen aneinanderliegen, d. h. je dicker die bereits abgelagerte Schicht ist.

Um zu untersuchen, welche der beiden genannten Fehlern: die Endlichkeit der Platte und die Ladung, stärker auf das Ergebnis der Versuche einfließen, ließ ich eine kreisförmige Messingscheibe von einem Fuß Durchmesser stark vergolden und poliren. Die Ringe, welche ich hierauf erhielt, dehnten sich zwar bis zu einem Halbmesser von mehr als drei Zollen aus, zeigten dann aber in den Verhältnissen ihrer Radien fast dieselben Unregelmäßigkeiten, wie die auf kleineren Platten. Der Einfluß der Ladung ist also weit vorherrschend vor dem der Endlichkeit.

Da Hr. Becquerel bei seinen Versuchen sich des Neusilbers zur Unterlage für die Farbenringe bedient hatte, so schien es mir wünschenswerth, meine bisherigen Messungen

an Platten aus edlem Metall mit solchen zu vergleichen, welche unter ganz gleichen Umständen, wie die des französischen Physikers, hergestellt worden waren. Namentlich war bei diesen Neusilberplatten kein so störender Einfluss der Polarisation zu erwarten, als bei Gold und Platinflächen, welche der Ladung in weit höherem Grade fähig sind. Die Farbenringe, welche ich auf polirten Neusilberplatten darstellte, erschienen zuerst in sehr brillanter Färbung. Diese hielt sich aber; wegen der Oxydirbarkeit des Metalles, nur kurze Zeit; die Flächen wurden fleckig, und namentlich waren die Ringe in einfarbiger Beleuchtung durch Curven bezeichnet, welche von der Kreiagestalt durch vielfache Auszackungen abwichen. Die Neusilberplatten eignen sich demnach, wie die übrigen unedlen Metalle, nicht besonders für den vorliegenden Zweck, so daß ich mich ihrer auch nicht weiter bediente; indess haben mich die Versuche mit denselben überzeugt, daß auch hier das Gesetz der Cuben für das Verhältniß der Radien maafsgebend ist, und daß es hier, wegen des geringeren Einflusses der Ladung, mit grösserer Genauigkeit erreicht wird, als bei Platten aus edlem Metall. Eine Messung mag als Beleg hiefür dienen:

T a f e l X I I I .
Farbenringe auf Neusilber.

Ringe.	r .	r^3 .	n .	$n r^3$.	Δ .	$n r$.
1. dunkle	21",9	10493,5	1	10493,5	*	21,9
2. -	17 ,8	5639,7	3	16917,2	- 145,6	53,4
3. -	15 ,2	3511,8	5	17559,0	+ 496,2	76,0
4. -	13 ,5	2460,4	7	17222,6	+ 159,8	121,5
1. helle	20 ,2	8242,4	2	16484,8	- 578,0	40,4
2. -	16 ,2	4253,5	4	17014,0	- 48,8	97,2
3. -	14 ,2	2863,3	6	17179,4	+ 116,6	113,6
Mittel				17062,8		

Endlich könnte noch eine dritte Ursache die äussersten Ringe dem Centrum näher rücken. Wenn nämlich die als Kathode wirkende Spitze nicht so sehr der Anode genähert ist, daß diese Entfernung (m) verschwindend klein ist gegen die Radien, so würden wir nicht $n \cdot r^3 = \text{Const.}$ haben,

sondern $n(r^2 + m^2)^{\frac{1}{2}} = \text{Const.}$ Bei den obigen Versuchen ist die Entfernung m ganz unbeachtet gelassen. Ich stellte daher einige Versuche an, bei welchen die Spitze der Kathode zuerst unmittelbar mit der Anode in Berührung gebracht, dann an einem Statif die Klemme, welche die Anode trug, verschoben, und diese Erhebung gemessen wurde. Die Ringe nehmen bei diesen Versuchen mit wachsendem m an Breite zu, und werden folglich weniger zahlreich. Für den Werth $m = \infty$ müßten natürlich die Platten ganz einfarbig erhalten werden, und in der That gelingt es, kleinere Platten dadurch mit einem ziemlich gleichmäßigen Ueberzug zu versehen, daß man die Kathode recht weit von ihnen entfernt. Noch besser erhält man solche Färbungen, wenn die Spitze in beträchtlicher Entfernung über der Platte herumgeführt wird; sie durch eine Platte zu ersetzen, ist deshalb nicht rathsam, weil dann der Niederschlag sehr heftig und mit der eigenen Farbe des Bleisuperoxyds eintritt, während man bei geringerer Intensität des angewandten Stromes seine Bildung regeln kann.

Mit Berücksichtigung des m erhielt ich an zweien Platten folgende Resultate:

T a f e l X I V.

Ringe.	r .	m .	$(r^2 + m^2)^{\frac{1}{2}}$.	n .	$n(r^2 + m^2)^{\frac{1}{2}}$.	d .	$n.r$.
1. dunkle	15 ^{'''} ,8	2,9	4145,30	1	4145,30	*	15,8
2. -	12 ,4		1906,65	3	5719,95	- 136,98	37,2
3. -	10 ,2		1192,45	5	5962,25	+ 105,32	51,0
1. helle	13 ,8		2804,07	2	5608,14	*	27,6
2. -	11 ,2		1472,15	4	5888,60	+ 31,67	44,8
Mittel					5856,93		

T a f e l X V.

Ringe.	r .	m .	$(r^2 + m^2)^{\frac{1}{2}}$.	n .	$n(r^2 + m^2)^{\frac{1}{2}}$.	d .	$n.r$.
1. dunkle	11 ^{'''} ,2	3,7	1641,09	1	1641,09	*	11,2
2. -	8 ,6		820,59	3	2461,77	+ 8,65	25,8
3. -	7 ,0		496,36	5	2481,80	+ 28,68	35,0
1. helle	9 ,7		1118,94	2	2237,88	*	19,4
2. -	7 ,5		603,95	4	2415,80	- 37,32	30,0
Mittel					2453,12		

Hierbei ist die Annäherung schon beim zweiten dunklen Ringe vollkommen, ja sogar beim ersten hellen schon

ziemlich merklich. Größere Entfernungen der Spitze von der Platte, als die angeführten, waren deshalb bei den benutzten Platten nicht anwendbar, weil dann der Fehler, welcher aus ihrer Endlichkeit hervorgeht, immer sichtbarer werden mußte.

Sowohl bei diesen, als den vorhergehenden Versuchsreihen, habe ich in der letzten Columnne diejenigen Werthe angeführt, welche einer Constanten gleich seyn mußten, wenn die Radien in der That im umgekehrten Verhältniß der Dicken der abgelagerten Schichten ständen. Wie wenig dieses Gesetz durch meine Versuche eine Bestätigung findet, zeigt jede der Tafeln; der Fortschritt von einem Werthe zum anderen ist sogar so bedeutend, daß z. B. in Tafel VII die Zahlen von 17,4 bis 129,75 variiren. Zu entscheiden, welche Umstände auf die Versuche des Hrn. E. Becquerel einen so auffallenden Einfluß ausüben konnten, daß man mit ihrer Berücksichtigung jene Versuche mit den von mir so eben mitgetheilten in Einklang bringen könnte, ist eine Aufgabe, deren Lösung ich mich nicht für gewachsen halte.

Dr. W. Beetz.

III. *Prismatische Zerlegung der Interferenzfarben;* *von J. Müller.*

Die Methode, welche ich in einem früheren Aufsatz (diese Annalen, Bd. 69, S. 98) zur prismatischen Zerlegung der Interferenzfarben angab, habe ich seitdem wesentlich verbessert.

Jene Methode bestand darin, durch eine feine Spalte einen Lichtstrahl in ein dunkles Zimmer fallen zu lassen, und diesen Lichtstrahl, nachdem er noch durch eine zweite, etwa 6 bis 12 Fuß von der ersten entfernte Spalte gegangen war, durch ein Prisma zu zerlegen; das auf einem Papiersschirm aufgefangene Spectrum wurde nun durch ein

Goussard & Co

Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 71. 371.