

aber unter allen Umständen begegnen, wenn man entweder, wie dies z. B. Hr. Lorenz ¹⁾ gethan hat, in die Walze einen Schraubengang für den aufzuwickelnden Draht einschneiden lässt, oder aber man kann die Gleichmässigkeit der Wickelung in ausgiebigster Weise untersuchen, resp. die Correctionen bestimmen, indem man die secundäre Rolle an mehrere verschiedene Stellen der primären bringt und verschiedene secundäre Rollen benutzt. Beide Manipulationen halte ich immer noch für einfacher, als die Bestimmung des Inductionscoëfficienten zweier Drahtspulen, deren jede eine grössere Anzahl von Drahtlagen besitzt, denn hierbei muss man von zwei Rollen die Dimensionen, besonders aber die mittleren Radien und die gegenseitigen Abstände mit grösster Genauigkeit bestimmen, während man dort von der secundären Rolle diese Grössen nur in erster Annäherung zu kennen braucht, bei dem Solenoid aber, da man nur eine Drahtlage hat, den Radius mit aller erforderlichen Genauigkeit und weit leichter messen kann.

Physik. Inst. Freiburg i. Br.

XII. Ueber die Abhängigkeit der Elasticität, des Kautschuks von der Temperatur und ihre Beziehung zum thermischen Ausdehnungscoëfficienten; von L. Graetz.

1) Der Kautschuk ist für die mechanische Wärmetheorie deshalb eine so wichtige Substanz, weil seine thermoelastischen Eigenschaften denen der übrigen bekannten Körper entgegengesetzt sind, und weil daher der Zusammenhang zwischen den thermischen und elastischen Eigenschaften, den die Thermodynamik verlangt, bei ihm in ganz auffälliger Weise, schon durch das Vorzeichen, bestätigt werden kann. Wie Kautschuk verhalten sich nur noch Guttapercha und Muskelfasern. In der That fand Joule bekanntlich, dass entsprechend der Erwärmung des Kautschuks bei der Ausdehnung, umgekehrt gespannter Kautschuk bei Erwärmung

1) Lorenz, Wied. Ann. 25. p. 16. 1885.

sich verkürzt, wie es die Thomson'sche Formel verlangt. Eine andere, gewöhnlich aufgestellte¹⁾, Beziehung zwischen elastischen und thermischen Eigenschaften ist aber bisher noch nicht direct geprüft, vielmehr scheinen bisher vorliegende Versuche der theoretischen Forderung nicht zu entsprechen. Der thermische Ausdehnungscoefficient α von Kautschuk nämlich nimmt nach den Versuchen von Joule mit wachsender Spannung stetig ab, und zwar von einem positiven Werthe (bei geringem Zug) durch Null zu immer grösseren negativen Werthen. Joule²⁾ fand folgende zusammengehörige Zahlen zwischen den Spannungen P und den zugehörigen α :

$$P = \begin{array}{cccccc} 7 & 14 & 21 & 28 & 35 & 42 \text{ engl. Pfund} \\ \alpha = + \frac{1}{9009} - \frac{1}{5003} - \frac{1}{2435} - \frac{1}{1360} - \frac{1}{814} - \frac{1}{656} \end{array}$$

Bei Metalldrähten dagegen fand Dahlander³⁾ umgekehrt mit wachsender Spannung eine Zunahme des Ausdehnungscoefficienten, wie folgende Beobachtungen an einem Messingdrahte zeigen:

$$\begin{array}{cccccc} P = & 0,732 & 1,917 & 2,875 & 4,732 & 6,250 \text{ kg} \\ \alpha 10^9 = & 18579 & 18836 & 18986 & 19144 & 19255. \end{array}$$

Dahlander machte zugleich darauf aufmerksam, dass sich theoretisch eine Beziehung zwischen der Grösse $d\alpha/dP$, d. i. der Zunahme des Ausdehnungscoefficienten mit der Spannung, und der Grösse dE/dT , d. i. der Zunahme des Elasticitätsmoduls mit der Temperatur finden lasse. Die Betrachtung von Dahlander ist jedoch keineswegs exakt, gibt vielmehr, wenn sie streng durchgeführt wird, unbestimmte Resultate, und es scheint fast zufällig, dass Dahlander's Formel und Beobachtungen mit den Beobachtungen von Kohlrausch und Loomis⁴⁾ über die Grösse von dE/dT bei Metalldrähten übereinstimmen. Diese angebliche Beziehung zwischen $d\alpha/dP$ und dE/dT verlangt, dass diese beiden Grössen entgegengesetzte Vorzeichen haben, dass

1) Rühlmann, Handbuch der mechanischen Wärmetheorie. 1. p. 526. 1876.

2) Joule, Phil. Trans. 149. p. 107. 1860.

3) Dahlander, Öfversigt of Konigl. Vetenskaps Academiens Forhandlingar. 1871. p. 703; Pogg. Ann. 145. p. 147. 1872.

4) Kohlrausch u. Loomis, Pogg. Ann. 141. p. 481. 1870.

also beim Kautschuk der Elasticitätsmodul mit wachsender Temperatur wächst, während er bei Metalldrähten bekanntlich abnimmt.

2) Die erwähnte Beziehung zwischen $d\alpha/dP$ und dE/dT soll sich aus folgender Betrachtung ergeben. Ein Draht von der Länge l und dem (kleinen) Querschnitt a , dessen Aenderungen vernachlässigt werden soll, habe die Temperatur T und sei durch ein Gewicht P gespannt. Durch Anbringung einer Spannungszunahme dP bei der Temperatur T und dann einer Temperaturzunahme dT bei der Spannung $P + dP$ wird der Draht auf die Länge gebracht:

$$L = l + \frac{1}{E_T} \frac{l}{a} dP + \left(l + \frac{1}{E_T} \frac{l}{a} dP \right) \alpha_{P+dP} dT,$$

wenn E_T der Elasticitätsmodul bei der Temperatur T und α_{P+dP} der Ausdehnungscoefficient bei der Spannung $P + dP$ bedeuten.

Wird umgekehrt zuerst die Temperaturerhöhung, dann die Spannungserhöhung angebracht, so kommt der Draht auf die Länge:

$$L' = l + \frac{1}{E_{T+dT}} \frac{l}{a} (1 + \alpha_P dT) dP + \alpha_P l dT,$$

wo E_{T+dT} und α_P die entsprechenden Bedeutungen haben.

Es kann $L' \cong L$ sein, aber die Abweichungen von der Gleichheit werden nur unendlich kleine zweiter Ordnung sein, wenn die Längenänderungen es von der ersten Ordnung sind. Dahinlanger nimmt deswegen $L' = L$ an.

Man erhält dann allerdings die Beziehung (wobei noch $1/E = \epsilon$ gesetzt ist):

$$\frac{1}{a} \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{d\alpha}{dP}$$

Bei Gleichheit von L und L' müsste also $d\alpha/dP$ das entgegengesetzte Vorzeichen haben, wie dE/dT , wie auch die Beobachtungen zeigen. Doch ist die Formel falsch, weil Glieder gleicher Ordnung weggelassen wurden.

Wenn L' von L um Grössen zweiter Ordnung abweicht, so kann man setzen:

$$L = L' + \delta \cdot l \cdot dP \cdot dT,$$

wo δ positiv, negativ, oder Null sein kann, im Allgemeinen aber endlich ist. Und daraus ergibt sich die Gleichung:

$$(1) \quad \frac{d\alpha}{dP} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\epsilon}{dT} + \delta \cdot l,$$

aus der keinerlei Beziehung zwischen den Vorzeichen zu entnehmen ist.

Immerhin wäre es möglich, dass δ , wie bei Metalldrähten, auch beim Kautschuk positiv ist und dann würde folgen, da da/dP nach den Versuchen von Joule negativ ist, dass dE/dT bei Kautschuk positiv ist, der Elasticitätsmodul mit wachsender Temperatur also, wie es der Versuch thatsächlich zeigt, grösser werde.

3) Ueber die Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls, oder genauer des isothermischen Elasticitätsmoduls von der Temperatur hat zuerst Schmulewitsch¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass er mit steigender Temperatur wachse, und diese Vermuthung durch Experimente zu bestätigen versucht. Diese Experimente geben aber, da sie auf Bestimmung der Schwingungszahl beruhen, nicht den isothermischen Elasticitätsmodul E , sondern den isentropischen S , beweisen also für die vorliegende Frage nichts, da die Gleichung besteht:

$$S = \frac{c_p}{c_v} E,$$

und man nicht weiss, ob das Verhältniss c_p/c_v der specifischen Wärme sich beim Kautschuk nicht sehr stark mit der Temperatur (und dem Drucke) ändert. Auch die Versuche von Exner²⁾, der direct die Schallgeschwindigkeit im Kautschuk mass, führen auf den adiabatischen Elasticitätsmodul. Exner fand stets eine Abnahme von S mit steigender Temperatur, während Schmulewitsch eine Zunahme fand. Diese Verschiedenheit der Resultate ist noch unerklärt. Vielleicht beruht sie auf einer starken Variabilität von c_p/c_v mit dem Druck.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des isothermen Elasticitätsmoduls von der Temperatur sind also die akustischen Methoden unbrauchbar, und es bleiben nur die ge-

1) Schmulewitsch, Pogg. Ann. **144**. p. 280. 1871.

2) Exner, Wien. Ber. **69**. II. p. 102. 1874.

wöhnlichen Methoden der Ausdehnung oder Torsion oder Biegung. Ich habe vor einigen Jahren nach der Methode der Torsionsschwingungen den Torsionsmodul F in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, um obige Folgerung zu prüfen. Die Beziehung zwischen F und E :

$$F = \frac{E}{2(1 + \mu)}$$

zeigt, dass die Abhängigkeit beider von der Temperatur die gleiche ist, falls μ sich nicht erheblich ändert. Die bisherigen Versuche über μ ¹⁾ lassen solche Aenderungen nicht als wahrscheinlich erscheinen. Im übrigen ist gerade die Untersuchung von dF/dT durch Torsionsschwingungen eine bequeme, weil man leicht den Kautschukfaden auf constanter Temperatur halten kann. Die absoluten Werthe von F allerdings werden wegen der bedeutenden elastischen Nachwirkung des Kautschuks²⁾ keine grosse Genauigkeit besitzen, was auch wegen der Inconstanz des Materials ohne Belang ist. Dagegen kann die elastische Nachwirkung die folgenden Resultate nicht beeinflussen. Denn dieselbe wirkt auf eine Abnahme des Elasticitätsmoduls mit steigender Temperatur hin³⁾, während die Versuche im Gegentheil eine beträchtliche Zunahme ergeben haben.

4) Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass der Kautschukfaden an beiden Seiten zwischen zwei kleinen Messingplatten eingeklemmt wurde. Die oberen Platten waren an einem Eisencylinder befestigt, der in einen an der Wand befestigten Arm eingeschraubt war. An die unteren Platten waren Backen eines Holzcyllinders befestigt, der an seinem unteren Ende fest in den röhrenförmigen Ansatz einer Hohlkugel aus Messing passte. Es wurden verschiedene solche Holzcyllinder je nach der nöthigen Länge benutzt. Die Messingkugel konnte durch ein oben seitlich

1) Villari, Pogg. Ann. 143. p. 88. 1871; Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876; Naccari u. Bellati, Nuovo Cimento (3) 2. p. 217. 1877; Amagat, Compt. rend. 99. p. 130. 1884.

2) Neesen, Pogg. Ann. 153. p. 498. 1874; F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 364. 1876; Hesehus, Journ. d. russ. chem. phys. Ges. 14. p. 320. 1883.

3) s. Kohlrausch, l. c.

vorhandenes Loch mehr oder weniger mit Sand oder Eisenfeilspänen gefüllt werden, um passende Spannungen und Längen der Kautschukfäden hervorzubringen. Auf die Messingkugel wurden passend Striche eingeritzt, um Marken für die Fernrohrbeobachtung zu haben.

Die Kautschukfäden mit einem Theil des oberen und unteren Stiels befanden sich in dem Hohlraum eines Ringcylinders von Blech von 50 cm Höhe, der mit warmem Wasser gefüllt werden konnte. Der Hohlraum war oben durch einen starken Kork verschlossen, unten liess ein ebensolcher Kork etwas Spielraum für den schwingenden Holzcylinder. Der Hohlraum hatte 6 cm Durchmesser. Je ein Thermometer (in ganze Gerade getheilt und corrigirt) oben und unten in der Nähe des Fadens gaben die Temperaturen. Ihr Mittel wurde als Temperatur des Hohlraumes und des Fadens angesehen. Die Kugel drehte sich in einem mit Glaswänden versehenen Raume. In den Hohlcylinder, der aussen mit Filz umwickelt war, wurde Wasser von 55 bis 60° gegossen und dieses der allmählichen Abkühlung überlassen. Ein Rührer, an Fäden aufgehängt und mit der Hand bewegt, sorgte für gleichmässige Temperatur des Wassers im ganzen Cylinder. Bei zunehmender Temperatur fand eine Verkürzung der Kautschukfäden statt. Es mussten die Fäden so lang gewählt werden, dass sie und ein Theil des Holzcylinders stets in dem Hohlraum bleiben. Die Beobachtungen brauchten sich zur Bestimmung von dF/dT nur auf die Schwingungsdauern zu beziehen, die aus acht bis zwanzig Schwingungen abgeleitet wurden. Als zugehörige Temperatur wurde das Mittel aus den Temperaturen bei Beginn und Schluss des Beobachtungssatzes angenommen. Eine Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der Amplitude wurde sehr deutlich bemerkt bei Torsionswinkeln über 80°. Bei kleineren Winkeln war sie nicht mehr zu constatiren. Es wurden deshalb meistens Anfangstorsionswinkel von ungefähr 40° genommen, die durch die innere und äussere Reibung rasch abnahmen, in sechs Minuten z. B. auf 8—10°. Bei einer vollständigen Reihe von Beobachtungen musste der Faden mehrmals tordirt werden, was in bequemer Weise dadurch

geschah, dass an die Kugel in ihrem untersten Theile ein Messingblättchen angelöthet war, das mit einem passenden Instrument gefasst und gedreht wurde. Die unregelmässigen Bewegungen verloren sich sehr rasch durch die Dämpfung.

5. In den folgenden Tabellen bedeutet T die Temperatur, t die Schwingungsdauer. Nur in einer Reihe von Beobachtungen sind ausser der Schwingungsdauer die übrigen Grössen, die zur absoluten Bestimmung des Torsionsmoduls nöthig sind, gemessen worden. Es wurden zwei verschiedene Fäden von rothem Kautschuk, zwei desgleichen von grauem und zwei von schwarzem Kautschuk der Beobachtung unterzogen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Dabei wurde die Abhängigkeit des Torsionsmoduls $F = c/t^2$ (worin t die Schwingungsdauer und c eine Constante ist) von der Temperatur durch eine quadratische Formel dargestellt:

$$F = F_{20} (1 + \alpha (T - 20) + \beta (T - 20)^2),$$

und aus dieser Formel die t zurückberechnet.

5) I. Rother Kautschuk.

$$F = F_{20} [1 - 0,00706 (T - 20) - 0,00012 (T - 20)^2].$$

T	t beobachtet	t berechnet	Differenz ber. — beob.
51,8	23,802	23,802	—
45,2	23,796	23,816	+0,020
40,9	23,880	23,890	+0,010
36,0	24,030	24,030	—
30,8	24,234	24,256	+0,022
25,9	24,558	24,544	—0,014
21,3	24,910	24,888	—0,022
16,6	25,322	25,322	—

II. Rother Kautschuk.

$$F = F_{20} [1 + 0,00601 (T - 20) - 0,0001 (T - 20)^2].$$

T	t beobachtet	t berechnet	Differenz ber. — beob.
53,2	35,514	35,514	—
45,7	35,543	35,529	—0,014
38,0	35,738	35,738	—
30,9	36,120	36,110	—0,010
24,3	36,620	36,639	+0,019
17,9	37,310	37,310	—

III. Grauer Kautschuk.

$$F = F_{20} [1 + 0,00424 (T - 20) - 0,00008 (T - 20)^2].$$

T	t beobachtet	t berechnet	Differenz ber. — beob.
47,2	28,133	28,133	—
39,8	28,178	28,181	+0,003
32,8	28,357	28,357	—
26,0	28,566	28,678	+0,112
18,1	29,030	29,030	—

IV. Grauer Kautschuk.

$$F = F_{20} [1 + 0,0055 (T - 20) + 0,00002 (T - 20)^2].$$

T	t beobachtet	t berechnet	Differenz ber. — beob.
46,6	65,895	65,895	—
37,6	67,612	67,590	—0,022
31,1	68,672	68,672	—
25,0	70,030	70,016	—0,014
18,9	71,190	71,190	—

V. Schwarzer Kautschuk.

$$F = F_{20} [1 + 0,005922 (T - 20) - 0,000096 (T - 20)^2].$$

T	t beobachtet	t berechnet	Differenz ber. — beob.
52,1	33,838	33,838	—
46,8	33,845	33,866	+0,021
42,6	33,932	33,944	+0,012
38,2	34,100	34,085	—0,015
36,8	34,132	34,132	—
32,5	34,356	34,368	+0,012
26,9	34,748	34,736	—0,012
22,3	35,126	35,128	+0,002
20,0	35,357	35,357	—

VI. Schwarzer Kautschuk.

$$F = F_{20} [1 + 0,00455 (T - 20) + 0,000121 (T - 20)^2].$$

T	t beobachtet	t berechnet	Differenz ber. — beob.
49,0	50,060	50,060	—
40,9	52,043	52,012	—0,031
33,3	53,579	53,579	—
25,2	54,974	54,991	+0,017
18,7	55,885	55,885	—

6. Diese sechs Beobachtungen an verschiedenen Kautschukfäden ergeben ausnahmslos ein Wachsen des Torsionsmoduls mit steigender Temperatur, und zwar ein sehr erhebliches Wachsen. Es beträgt in der Nähe von 20° die Zunahme des Torsionsmoduls pro Grad 0,42 bis 0,70 Proc. Die Zunahme wird aber meistens bei höherer Temperatur geringer, der Coëfficient β ist meistens negativ. Nur in den Reihen IV und VI, die bei grösserer Spannung der Fäden beobachtet sind, zeigt sich ein beschleunigtes Wachsen von F mit der Temperatur. Bei Metalldrähten fanden bekanntlich Kohlrausch und Loomis eine beschleunigte Abnahme des Torsionsmoduls mit wachsender Temperatur, und zwar betrug dabei die Abnahme pro Grad in der Nähe von 0° 0,04 bis 0,05 Proc.

Die oben angeführten Coëfficienten gelten, wenn man für den Elasticitätsmodul die Definition einführt, dass er diejenige Länge eines gleichen Drahtes ist, welcher, an den untersuchten Draht angehängt, dessen Länge durch sein Gewicht verdoppeln würde.¹⁾

Bei der gewöhnlichen Definition des Elasticitätsmoduls — als dasjenige Gewicht, welches an den Draht vom Querschnitt 1 angehängt werden müsste, um seine Länge zu verdoppeln — hat man zur Bestimmung des Elasticitätsmoduls noch die Aenderung von Länge und Querschnitt mit der Temperatur einzuführen. Der Coëfficient α muss dann²⁾ noch um den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Materials verringert werden. Da dieser schon bei geringen Belastungen negativ ist (in den Versuchen wurde stets eine Verlängerung des Fadens mit abnehmender Temperatur constatirt), so wird dadurch die Grösse dF/dT noch grösser. Gemessen habe ich die Verlängerung und daher den Ausdehnungscoëfficienten nur an dem Faden der Reihe V. Es betrug dabei die Verlängerung des 30,2 cm langen Fadens 2,5 mm bei einer Temperaturerniedrigung von $52,1$ bis 20° , also der lineare Ausdehnungscoëfficient — 0,000 258,

1) Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 5. Aufl. p. 101. 1884.

2) s. Kohlrausch u. Loomis l. c.

der cubische $-0,000\,874$. Dadurch wird der Coëfficient $\alpha = 0,006\,796$.

7) Die absolute Grösse des Torsionsmoduls wurde nur von dem schwarzen Kautschukfaden der Beobachtungsreihe V bestimmt. Es betrug das Gewicht des Holzcyinders + Kugel $27,0337$ g, das Trägheitsmoment desselben wurde aus den Dimensionen berechnet zu $97,743$ (g cm^2). Die Länge des gespannten Fadens war bei 20° $l = 30,2$ cm. Das Gewicht von 1 cm des Fadens $m = 0,0059$ g. Der Radius des gespannten Fadens konnte nicht direct gemessen werden. Es wurde deshalb von einem anderen Stück desselben Fadens mittelst der Federwage das specifische Gewicht zu $1,21$ bestimmt (im ungespannten Zustand) und dann unter der Annahme $\mu = 0,5^1$) der Radius des mit $27,0337$ gespannten Fadens aus der Verlängerung (von $15,502$ auf $27,276$ cm) berechnet zu $0,0552$ cm. Aus diesen Daten ergibt sich nach der Formel:

$$F = 0,000\,640\,5 \frac{Kl}{l^2 \rho^4}.$$

worin die Gewichte in Kilogrammen, die Längen in Millimetern zu nehmen sind:

$$F_{20} = 0,1629 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

Es ist nun möglich, für diesen Kautschukfaden die beobachtete Erhöhung des Torsionsmoduls mit der Temperatur zu vergleichen mit der aus der Formel (1) auf p. 357 zu berechnenden:

$$\frac{1}{E} \frac{dE}{dT} = -E\alpha \left(\frac{d\alpha}{dP} - \delta l \right).$$

Daraus lässt sich δ berechnen. Darin ist nur unbestimmt die Grösse $d\alpha/dP$, die ich nicht gemessen habe. Ich habe deshalb aus den am Anfang angeführten Beobachtungen von Joule die Grösse $d\alpha/dP$ (bezogen auf Kilogramme) berechnet zu $-0,000\,097\,9$. Ferner nehme ich $E = 3F$ an, entsprechend $\mu = \frac{1}{3}$. Dann wird:

$$\delta = 0,0004.$$

1) Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876.

Die Grösse δ hat folgende Bedeutung. Wenn ein Kautschukfaden bei der Temperatur T durch eine Kraft P gespannt und dann seine Temperatur auf T_1 erhöht wird, dann umgekehrt erst die Kraft P aufgehoben und endlich die Temperatur wieder auf T erniedrigt wird, so kommt er nicht auf die ursprüngliche Länge zurück, sondern die Längeneinheit vermehrt sich um die Grösse δ . Da δ positiv ist, so wird also der Kautschukfaden bei diesem Process länger. Da die Kraft P auch Null sein kann, so muss also auch ein abwechselnd erst erwärmt, dann um gleichviel abgekühlt Kautschukfaden immer länger werden. Dadurch erklärt sich die bekannte Erscheinung beim Kautschuk, die z. B. in den Zahlen von Joule¹⁾ sehr deutlich zu Tage tritt.

Nachdem nun constatirt ist, dass der isothermische Elasticitätsmodul des Kautschuks mit wachsender Temperatur zunimmt, ist die Erklärung, die Schmulewitsch von der abnormen Wärmeausdehnung des Kautschuks gibt, als stichhaltig erkannt. In Wirklichkeit dehnt sich der Kautschuk, wie alle Körper, mit wachsender Temperatur aus. Die gleichzeitige Zunahme des Elasticitätsmoduls aber führt die wirkliche Ausdehnung in eine scheinbare Zusammenziehung über.

Sir W. Thomson²⁾ hat den Satz ausgesprochen:

Wenn die Torsionselasticität eines Drahtes mit steigender Temperatur abnimmt, so muss er, tordirt, bei plötzlicher weiterer Torsion sich abkühlen.

Daraus und aus den obigen Zahlen würde folgen, dass ein tordirter Kautschukstab bei plötzlicher weiterer Torsion sich erwärmt — ein Versuch, den ich bei Gelegenheit anstellen werde.

München, April 1886.

1) Joule, Phil. Trans. 149. p. 106. 1860.

2) Thomson, Phil. Mag. (5) 5. p. 19. 1878.