

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Lehrbuch der praktischen Physik**

**Kohlrausch, Friedrich**

**Leipzig [u.a.], 1910**

Allgemeines über Messungen

## Allgemeines über Messungen.

### 1. Beobachtungsfehler. Mittlerer und wahrscheinlicher Fehler.

Eine Größe messen heißt sie durch eine Zahl darstellen, welche angibt, wie oft die zugrunde gelegte Einheit in der gemessenen Größe enthalten ist.

Die durch Beobachtung gewonnene Zahl wird mit einem Fehler behaftet sein. Über die wahrscheinliche Fehlergrenze kann ein Urteil erstens aus der Übereinstimmung mehrerer Resultate und zweitens durch die Betrachtung der Methode abgeleitet werden.

Wenn eine Größe wiederholt gemessen worden ist und wenn, wie hier angenommen werden soll, die einzelnen Bestimmungen an sich denselben Grad von Zuverlässigkeit besitzen, so stellt bekanntlich das arithmetische Mittel den wahrscheinlichsten Wert dar.

Aus einer Reihe von Beobachtungen einzelne bloß deswegen auszuschließen, weil sie mit der Mehrzahl nicht übereinstimmen, ist im allgemeinen ungerechtfertigt. Der Wahrscheinlichkeit eines bei den abweichenden Zahlen begangenen größeren Fehlers wird durch das arithmetische Mittel selbst Rechnung getragen; denn als einzelne unter einer größeren Anzahl haben sie einen geringen Einfluß.

Die einzelnen Zahlen zeigen gegen ihr Mittel größere oder kleinere Differenzen, die „Fehler“, aus deren Beträge die wahrscheinliche Genauigkeit der einzelnen Beobachtung oder des Resultates nach folgenden Regeln geschätzt wird. Man bildet die Summe der Fehlerquadrate (Tab. 51). Diese Summe gibt, durch die um 1 verminderte Anzahl der einzelnen Beobachtungen dividiert, das mittlere Fehlerquadrat; die Quadratwurzel hieraus ist der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung. Dividiert man diesen durch die Quadratwurzel aus der Anzahl der Beobachtungen, so erhält man den sogenannten mittleren Fehler des Resultates.

Die Multiplikation des mittleren Fehlers mit 0,674 (nahe  $\frac{2}{3}$ ) gibt den wahrscheinlichen Fehler, d. i. die Zahl, von der mit gleicher Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, der wirklich begangene Fehler sei kleiner, wie er sei größer als sie.

Bei einer sehr großen Anzahl von Bestimmungen ordne man die Fehler ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen nach der Größe. Dann gibt der in der Mitte liegende Wert nahe den wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung.

Den Umstand, daß ein durch Beobachtung gefundener Wert ebensowohl zu groß wie zu klein ausgefallen sein kann, deutet man durch ein dem Fehler vorgesetztes  $\pm$  Zeichen an.

Bezeichnet man durch

$n$  die Anzahl der einzelnen Bestimmungen,  
 $\Delta_1, \Delta_2 \dots \Delta_n$  ihre Abweichungen vom Mittel,  
 $S$  die Summe der Fehlerquadrate, d. h.

$$S = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2,$$

so ist also der mittlere Fehler

der einzelnen Messung des Mittelwertes

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{n-1}} \quad E = \pm \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{n}}.$$

Die wahrscheinlichen Fehler betragen  $\frac{2}{3}$  hiervon.

Die mutmaßliche Genauigkeit eines Mittelwertes wächst also mit der Wurzel aus der Anzahl der Beobachtungen.

Über die Fehlerrechnung in allgemeineren Fällen vgl. 2 und 3<sup>1)</sup>.

Beispiel. Die Dichtigkeit eines Körpers wurde zehnmal bestimmt:

Gefunden	$\Delta$	$\Delta^2$
9,662	- 0,0019	0,000004
9,673	+ 0,0091	0,00083
9,664	+ 0,0001	0,0000
9,659	- 0,0049	0,00024
9,677	+ 0,0131	0,00172
9,662	- 0,0019	0,00004
9,663	- 0,0009	0,00001
9,680	+ 0,0161	0,00259
9,645	- 0,0189	0,00357
9,654	- 0,0099	0,000098
Mittel 9,6639		$S = 0,001002$

Also mittlerer Fehler einer Messung:  $\varepsilon = \sqrt{\frac{0,001002}{10-1}} = \pm 0,011,$

mittlerer Fehler des Mittelwertes:  $E = \pm 0,011/\sqrt{10} = \pm 0,0033.$

Die wahrscheinlichen Fehler betragen folglich  $\pm 0,007$  bez.  $\pm 0,0022.$

1) Fette Ziffern im Text sind Hinweise auf Paragraphen des Buches.

Die Zahl 0,007 bedeutet, daß der Fehler einer einzelnen Dichtigkeitsbestimmung dieses Körpers, mit denselben Instrumenten mit gleicher mittlerer Sorgfalt und Erfahrung ausgeführt wie die obigen, ebenso wahrscheinlich kleiner wie größer ist als 0,007; in den obigen Zahlen trifft dies zufällig genau zu.

Selbstverständlich wird durch diese Rechnung nur der Teil des Fehlers ausgedrückt, welcher durch die eigentliche Unsicherheit der Beobachtung entsteht, das heißt durch solche Beobachtungsfehler, die ebenso häufig einen zu großen wie einen zu kleinen Wert ergeben. Außerdem können einseitige Fehler vorhanden sein, die aus den Angaben der Instrumente oder auch daraus entstehen, daß der Beobachter sich vorwiegend nach einer bestimmten Richtung irrt. Solche Fehler müssen besonders ermittelt oder durch eine geeignete Kombination von Beobachtungen oder Abwechslung der Methoden eliminiert werden.

Die obigen Bestimmungen sind von verschiedenen Beobachtern mit verschiedenen Gewichtssätzen und Thermometern angestellt worden. Fehler der Wage von einseitiger Richtung sind nicht anzunehmen. Eine Quelle eines einseitigen Fehlers könnte aber z. B. durch nicht beachtete Luftbläschen am Körper entstanden sein, welche die Dichtigkeit immer zu klein erscheinen lassen.

„Gewicht“ einer Messung. Die Einzelresultate, aus denen ein Schlußresultat berechnet wird, sind nicht immer gleich zuverlässig. Diesen Umstand sucht man dadurch zu berücksichtigen, daß man den Einzelwerten ein verschiedenes „Gewicht“ beilegt, d. h. daß man sie bei der Mittelnahme einfach, doppelt oder dreifach usw. (Gewicht eins, zwei, drei usw.) in Rechnung setzt. Das arithmetische Mittel aus mehreren Resultaten  $r_1, r_2$  etc., deren Gewichte  $= p_1, p_2$  etc. sind, ist also

$$r = \frac{p_1 r_1 + p_2 r_2 + \dots}{p_1 + p_2 + \dots}$$

Das Gewicht von Einzelresultaten, die schon aus mehreren gleichwertigen Beobachtungen abgeleitet worden waren, ist je gleich der Anzahl der benutzten Beobachtungen zu setzen, was ja auf das nämliche hinausführt, wie wenn man alle einzelnen Beobachtungen zum Mittel vereinigt.

Es können mannigfaltige Ursachen vorliegen, die den einzelnen Resultaten eine verschieden große Zuverlässigkeit erteilen und die zur Beilegung verschiedener Gewichte veranlassen; die

Beurteilung dieser Frage bleibt der Umsicht und der Gewissenhaftigkeit des Beobachters überlassen.

Aus dem mittleren Fehler  $\varepsilon$  eines Resultates folgt das Gewicht  $p$  des letzteren proportional  $1/\varepsilon^2$ .

Eingehenderes über Fehlerrechnung s. z. B. Gaußs, Abhandl. über Wahrscheinlichkeitsrechnung, Ges. Werke Bd. IV, und deutsch von Börsch u. Simon, 1887; Weinstein, physik. Maßbestimmungen Bd. I, 1886; Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1903. Besonders Helmert, die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, 2. Aufl. 1907.

## 2. Beurteilung des Fehlers aus der Methode; Einfluß der Beobachtungsfehler auf das Resultat.

Im allgemeinen wird ein Resultat nicht direkt durch die Beobachtung gegeben, sondern es muß aus ihr oder auch aus mehreren Beobachtungen durch Rechnung ermittelt werden: beispielsweise ein Gewicht aus Ablesungen am Zeiger der Wage, eine Gasdichte aus einer Ausströmungszeit, eine elektrische Stromstärke aus einem Ausschlagswinkel, ein spezifisches Gewicht aus mehreren Wägungen, ein Elastizitätsmodul aus Längenmessungen. Hierbei entsteht die Aufgabe, den Fehler des Resultates zu kennen, welcher aus einem Fehler der beobachteten Größen entspringt.

Den Zweck dieser Fehlerrechnung kann, außer einer Schätzung der Genauigkeit des Resultates selbst, das Urteil über etwa gestattete Abkürzungen der Rechnung bilden, oder über die Frage, auf welchen Teil der Messung die größte Sorgfalt zu verwenden ist. Auch liegt es häufig in unserer Gewalt, die Verhältnisse eines Versuches in verschiedener Weise anzuordnen: die Fehlerrechnung läßt beurteilen, welche Anordnung den geringsten Einfluß der Beobachtungsfehler auf das Resultat bewirkt.

Aus solchen Betrachtungen folgt z. B. die Regel für die Bestimmung der erdmagnetischen Intensität, daß man die beiden Abstände des ablenkenden Magnets am günstigsten etwa im Verhältnis 1,4 nimmt (73 II); daß die Messung einer elektrischen Stromstärke mit der Tangentenbussole den relativ genauesten Wert nicht bei einem möglichst großen Ausschlage, sondern bei etwa  $45^\circ$  liefert (vgl. 81 u. S. 6); daß die beiden Stromstärken, aus denen der Widerstand oder die Spannung einer galvanischen Säule bestimmt wird, etwa im Verhältnis 1 : 2 gewählt werden (97 I u. 100 II 2); daß das log. Dekrement eines Schwingungszustandes bei einem Verhältnis

der beiden Schwingungsweiten ungefähr = 3 relativ am genauesten beobachtet wird (27). Dagegen wird für die genaue Bestimmung eines Lichtbrechungsverhältnisses der Prismenwinkel tunlichst groß gewählt usw.

I. Ein aus einer einzigen beobachteten Größe abgeleitetes Resultat. Das gesuchte Resultat (z. B. die Stromstärke) heiße  $z$ , die beobachtete Größe (der Ausschlagswinkel) heiße  $x$ . Es ist dann  $z$  als Funktion von  $x$ , d. h. durch irgendeinen mathematischen Ausdruck gegeben, in welchem  $x$  vorkommt. Nennen wir nun  $\xi$  den in  $x$  begangenen Fehler, so wird der hierdurch hervorgebrachte Fehler von  $z$ , welcher  $\zeta$  heiße, dadurch gefunden, daß man in den Ausdruck, aus welchem  $z$  berechnet wird,  $x + \xi$  anstatt  $x$  einsetzt. Dabei muß selbstverständlich der Fehler  $\xi$  in derselben Einheit ausgedrückt werden wie die Größe  $x$  selbst. Jetzt wird man ein von dem richtigen Werte  $z$  etwas verschiedenes Resultat finden: die Größe dieses Unterschiedes ist der Fehler  $\zeta$ .

Vorausgesetzt, daß die Beobachtungsfehler relativ kleine Größen sind, lassen sich diese Rechnungen sehr vereinfachen. So beachte man folgende Regeln:

1. Es ist zur Bestimmung des Fehlers im Resultate erlaubt, für die beobachtete Größe, die oben  $x$  genannt wurde, einen genäherten Wert zu setzen, was deswegen von Bedeutung ist, weil man den fehlerfreien Wert ja nicht kennt.

2. Korrektionsglieder (4), welche in der Formel für das Resultat vorkommen, dürfen, insofern man nicht etwa ihren Einfluß selbst untersucht, bei der Fehlerrechnung vernachlässigt werden.

3. Der Fehler im Resultat, welcher aus einem Beobachtungsfehler entsteht, wächst im allgemeinen der Größe des letzteren proportional. Mit anderen Worten: der Fehler des Resultates, die oben durch  $\zeta$  bezeichnete Differenz, läßt sich als ein Produkt darstellen, in dem der Fehler  $\xi$  der beobachteten Größe der eine Faktor ist.

4. Hieraus folgt auch, daß die Fehler des Resultates, welche aus gleich großen, aber im entgegengesetzten Sinne begangenen Fehlern einer Beobachtung hervorgehen würden, an Größe gleich sind, aber entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Es kann vorkommen, daß der Resultatfehler nicht dem Beobachtungsfehler proportional ist, sondern z. B. dessen Quadrate oder auch dem Pro-

dukte mehrerer Fehler. Dann werden die Sätze unter 3 und 4, bez. auch unter 2 hinfällig.

Die Rechnung wird gekürzt mittels der für das Rechnen mit kleinen Größen geltenden Regeln. Diese lassen sich mit Hilfe der Differentialrechnung zusammenfassen. Ist nämlich  $\xi$  der in dem beobachteten Werte  $x$  begangene Fehler, so wird der Fehler  $\zeta$  des Resultates  $z$  erhalten, indem man den Differentialquotienten der Funktion  $z$  nach  $x$  mit  $\xi$  multipliziert. Also

$$\zeta = \xi \cdot \frac{\partial z}{\partial x}. \quad 1.$$

Meistens liefern die auf S. 9 u. 10 gegebenen Näherungsformeln das gewünschte ohne Differenzieren. Einige Beispiele sollen dies zeigen.

1. Beispiel: Eine Gasdichte  $z$  werde (20B) aus der Ausströmungszeit  $x$  einer Gasmenge abgeleitet mittels der Formel  $z = Cx^2$ , wo  $C$  eine für den Apparat bekannte Konstante bedeutet. Es fragt sich, um welche Größe  $\zeta$  das Resultat falsch wird, wenn  $x$  um den relativ kleinen Wert  $\xi$  falsch beobachtet wird. Man hat also den Ansatz  $z + \zeta = C(x + \xi)^2$ . Für den Ausdruck rechts schreiben wir nach S. 9, 2

$$C(x + \xi)^2 = Cx^2 \left(1 + \frac{\xi}{x}\right)^2 = z \left(1 + 2\frac{\xi}{x}\right) = z + 2z \frac{\xi}{x}.$$

Der Fehler  $\zeta$  ist also  $\zeta = 2z \frac{\xi}{x}$ , oder es ist  $\frac{\zeta}{z} = 2 \frac{\xi}{x}$ .

Der in  $z$  auftretende relative Fehler ist also das Doppelte des in  $x$  begangenen relativen Fehlers.

Differentiation von  $z = Cx^2$  gibt  $\partial z / \partial x = 2Cx$ , also den Fehler  $\zeta = \xi \cdot 2Cx$ , oder wie oben  $\zeta/z = 2\xi/x$ .

Am einfachsten erhält man relative Fehler oft durch „logarithmisches Differenzieren“. Schreibt man statt  $z = Cx^2$   $\lg z = \lg C + 2 \lg x$  und differenziert diese Formel, so kommt  $dz/z = 2dx/x$  ohne weiteres.

Jene Verdoppelung tritt immer auf, wenn das Resultat quadratisch von der beobachteten Größe abhängt, also z. B. bei dem aus einer Schallgeschwindigkeit abgeleiteten Elastizitätsmodul oder einer mit dem gewöhnlichen Photometer bestimmten Lichtstärke. Umgekehrt wirkt der relative Fehler der Beobachtung auf das Resultat halbiert ein, wenn dieses die Quadratwurzel der Beobachtung enthält, so daß eine solche Methode *et. par.* viermal günstiger ist als die erstere.

2. Beispiel. Eine elektrische Stromstärke  $z$  werde aus dem Ablenkungswinkel  $x$  einer Tangentenbussole (81) nach der Formel  $z = C \cdot \operatorname{tg} x$  bestimmt, wo  $C$  einen konstanten Faktor bedeutet. Wird ein Ablesefehler  $\xi$  begangen, so folgt der Fehler  $\zeta$  in  $z$  aus

$$z + \zeta = C \cdot \operatorname{tg}(x + \xi) = C \left( \operatorname{tg} x + \frac{\xi}{\cos^2 x} \right)$$

nach der dritten Formel 10 (S. 10). Also ist

$$\zeta = C \frac{\xi}{\cos^2 x} = z \frac{\xi}{\sin x \cos x} = z \frac{2\xi}{\sin 2x}.$$

Differentiation gibt  $\partial z / \partial x = C / \cos^2 x$ , also  $\zeta = \xi \cdot C / \cos^2 x$  etc. q. e. d.

Es ist also  $2\xi / \sin 2x$  der in Bruchteilen von  $z$  ausgedrückte Fehler, welcher dem Ablesungsfehler  $\xi$  entspricht. Hieraus folgt, daß Winkel von ungefähr  $45^\circ$  am günstigsten sind, weil für  $x = 45^\circ$  der Nenner  $\sin 2x$  seinen größten Wert Eins erhält.

II. Ein aus mehreren Beobachtungsdaten zusammengesetztes Resultat. Ein solches stellt sich in einem mathematischen Ausdruck dar, welcher die verschiedenen beobachteten Größen enthält. Von diesen können mehrere einen Fehler enthalten; den Einfluß des in einer Größe begangenen Fehlers findet man, seltene Ausnahmen vorbehalten, ohne Rücksicht auf die übrigen Fehler.

Allgemein findet man den Fehler  $\varepsilon$  in einem Resultate  $u$ , dessen Abhängigkeit von den beobachteten Größen  $x, y \dots$  dargestellt werde durch  $u = f(x, y \dots)$ , wieder mittels der Näherungsformeln S. 9f. oder allgemein durch partielles Differenzieren. Sind nämlich  $\xi, \eta \dots$  die bei der Beobachtung von  $x, y \dots$  begangenen Einzelfehler, so wird der Fehler des Resultates

$$\varepsilon = \xi \frac{\partial f(x, y \dots)}{\partial x} + \eta \frac{\partial f(x, y \dots)}{\partial y} + \dots \quad 2.$$

Von vornherein ist nicht zu sagen, in welchem Sinne der Einzelfehler begangen wird; er kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit das Resultat  $u$  zu klein oder zu groß machen. Der Gesamtfehler wird je nach dem zufälligen Zusammentreffen der Vorzeichen größer oder kleiner ausfallen. Sein größter Betrag wird erhalten, wenn man die möglichen Partialfehler von  $u$  sämtlich mit gleichem Vorzeichen nimmt. Den durch das Zusammenwirken im Mittel zu erwartenden Fehler findet man, indem man aus der Summe der Quadrate der Partialfehler die Wurzel zieht.

Bedeutend also  $\pm [\varepsilon]$ , bez.  $\pm [\xi]$ ,  $\pm [\eta] \dots$  die mittleren Fehler des Resultates  $u$ , bez. der beobachteten Größen  $x, y \dots$ , so gilt

$$[\varepsilon]^2 = [\xi]^2 \left( \frac{\partial f(x, y \dots)}{\partial x} \right)^2 + [\eta]^2 \left( \frac{\partial f(x, y \dots)}{\partial y} \right)^2 \dots \quad 3.$$

3. Beispiel. Dichtigkeitsbestimmung eines festen Körpers nach 15 B 3. Es sei  $m$  das Gewicht des Körpers in der Luft,  $m'$  sein Ge-

wicht im Wasser, so ist die Dichtigkeit  $s = \frac{m}{m - m'}$ . Hier entspricht  $s$  der oben  $u$  genannten Größe,  $m$  und  $m'$  dem  $x$  und  $y$ .

Die Fehler in  $m$  und in  $m'$  dürfen, da beide Beobachtungen voneinander unabhängig sind, einzeln betrachtet werden. Ist bei der Wägung in Luft  $m + \mu$  anstatt des richtigen Gewichts  $m$  gefunden, so wird die Dichtigkeit erhalten  $\frac{m + \mu}{m + \mu - m'}$ , oder mit Anwendung der Formel 8, S. 9,

$$\frac{m}{m - m'} \frac{1 + \mu/m}{1 + \mu/(m - m')} = s \left( 1 + \frac{\mu}{m} - \frac{\mu}{m - m'} \right) = s - \mu \frac{m'}{(m - m')^2}.$$

Der Fehler des Resultates ist also  $\sigma = -\mu \cdot m'/(m - m')^2$ .

Zweitens sei bei der Wägung im Wasser  $m' + \mu'$  anstatt  $m'$  gefunden. Das fehlerhafte Resultat wird, ähnlich wie oben,

$$\frac{m}{m - (m' + \mu')} = \frac{m}{m - m'} \frac{1}{1 - \mu'/(m - m')} = s \left( 1 + \frac{\mu'}{m - m'} \right).$$

Das Resultat würde also um  $\sigma' = \mu' \cdot m/(m - m')^2$  zu groß ausfallen.

Der Gesamtfehler, welcher aus den beiden Beobachtungsfehlern  $\mu$  und  $\mu'$  zusammengesetzt ist, hat offenbar den größten Wert  $\pm \frac{m'\mu + m\mu'}{(m - m')^2}$ , wenn entweder  $m$  zu groß und  $m'$  zu klein gefunden ist, oder beide umgekehrt. Der zu erwartende mittlere Gesamtfehler ist (Gl. 3, S. 7)

$$\pm \sqrt{\sigma^2 + \sigma'^2} = \pm \frac{\sqrt{(m'\mu)^2 + (m\mu')^2}}{(m - m')^2}.$$

Zahlenbeispiel. Der Körper (S. 2) wog rund in Luft  $m = 244$  und im Wasser  $m' = 218$  gr. Der größte Fehler der Wage war auf  $\mu = 0,005$ , bei der weniger genauen Wägung unter Wasser auf  $\mu' = 0,008$  gr zu schätzen. Hiermit ergeben die Formeln

$$\text{von } \mu \text{ stammend den Fehler } \sigma = 0,005 \cdot 218/26^2 = 0,0016,$$

$$\text{von } \mu' \text{ „ „ „ } \sigma' = 0,008 \cdot 244/26^2 = 0,0029.$$

Im ungünstigen Falle beträgt danach der Gesamtfehler, wenn z. B.  $m$  zu klein und  $m'$  zu groß bestimmt wurde, 0,0045, im wahrscheinlichen Falle  $\sqrt{\sigma^2 + \sigma'^2} = \pm 0,0033$ . Wenn einzelne der Bestimmungen (S. 2) erheblich größere Abweichungen zeigen, so müssen andere Fehlerquellen als die Unsicherheit der Wägung bestanden haben. (Luftbläschen, ungenaue Temperaturbestimmung, fehlerhaftes Abzählen der Gewichtstücke.)

4. Beispiel. Die Schwerbeschleunigung  $g$  (35) wird aus Länge  $l$  und Schwingungsdauer  $t$  eines Pendels nach dem Ausdruck  $g = \pi^2 \cdot l/t^2$  gefunden.  $l$  sei um  $\lambda$  und  $t$  um  $\tau$  falsch bestimmt. Die beiden Fehler sollen gleich miteinander betrachtet werden. Es ist nach Gl. 2 u. 8, S. 9,

$$g + \gamma = \pi^2 \frac{l + \lambda}{(t + \tau)^2} = \pi^2 \frac{l}{t^2} \frac{1 + \lambda/l}{(1 + \tau/t)^2} = g \frac{1 + \lambda/l}{1 + 2\tau/t} = g \left( 1 + \frac{\lambda}{l} - 2 \frac{\tau}{t} \right) \\ = g + g \left( \frac{\lambda}{l} - 2 \frac{\tau}{t} \right). \text{ Also wird } \frac{\gamma}{g} = \frac{\lambda}{l} - 2 \frac{\tau}{t}, \text{ d. h. es kommt der relative Fehler in } l \text{ einfach, derjenige in } t \text{ doppelt zur Wirkung.}$$

Dasselbe erhält man leicht aus Formel 1, indem man die partiellen Differentialquotienten  $\frac{\partial g}{\partial l} = \pi^2 \frac{1}{t^2}$  und  $\frac{\partial g}{\partial t} = -\pi^2 \cdot 2 \frac{l}{t^3}$  bildet.

Am übersichtlichsten ist bei einer Gleichung von der obigen Form das „logarithmische Differenzieren“; aus der Gleichung  $\lg g = \lg \pi^2 + \lg l - 2 \lg t$  ergibt sich sofort  $dg/g = dl/l - 2 dt/t$ .

Man beachte aber noch folgendes. Um den größten Fehler in  $g$  zu finden, darf man nicht, wie es nach dem Ausdruck erscheint, den einen Teil vom anderen abziehen.  $t$  kann ebensowohl zu klein wie zu groß beobachtet worden sein; im ersteren Falle würde das Minuszeichen sich umkehren. Der größtmögliche Resultatfehler ist stets durch Addieren der Partialfehler zu berechnen.

Im Mittel ist zu erwarten (Gl. 3, S. 7)  $\frac{\gamma}{g} = \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda}{l}\right)^2 + 4\left(\frac{\tau}{t}\right)^2}$ .

### Näherungsregeln für das Rechnen mit kleinen Größen.

Ein mathematischer Ausdruck, in welchem einzelne Größen gegen andere sehr klein sind, läßt sich für die Rechnung oft vereinfachen. Kann man dem Ausdruck eine Form geben, welche die Korrekptionsgröße nur in einem zu 1 addierten Gliede enthält, so wird man häufig von einer der folgenden Formeln Gebrauch zur Vereinfachung machen können.

Die mit  $\delta, \varepsilon, \zeta \dots$  bezeichneten Größen sollen gegen 1 so klein sein, daß ihre höheren Potenzen  $\delta^2, \varepsilon^2 \dots$  sowie ihre Produkte  $\delta \cdot \varepsilon, \delta \cdot \zeta \dots$ , die ja wieder gegen  $\delta, \varepsilon \dots$  selbst sehr klein sind, gegen 1 vernachlässigt werden dürfen. Ist z. B.  $\delta = 0,001$ , so ist  $\delta^2 = 0,000001$ . Wenn etwa ferner  $\varepsilon = 0,005$ , so wird  $\delta \cdot \varepsilon = 0,000005$ . Es kommt oft vor, daß einige Tausendtel noch wichtig, einige Milliontel dagegen gleichgültig sind.

Unter diesen Gesichtspunkten gelten die folgenden Formeln, in denen die rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Ausdrücke für die Rechnung oft bequemer sind. Die Formeln 2 bis 6 sind spezielle Fälle von 1.

Eine Größe mit  $\pm$  oder  $\mp$  soll überall in der Formel entweder mit dem oberen oder mit dem unteren Zeichen genommen werden.

$$1. \quad (1 + \delta)^m = 1 + m\delta. \quad (1 - \delta)^m = 1 - m\delta.$$

$$2. \quad (1 + \delta)^2 = 1 + 2\delta. \quad (1 - \delta)^2 = 1 - 2\delta.$$

$$3. \quad \sqrt{1 + \delta} = 1 + \frac{1}{2}\delta. \quad \sqrt{1 - \delta} = 1 - \frac{1}{2}\delta.$$

$$4. \quad \frac{1}{1 + \delta} = 1 - \delta. \quad \frac{1}{1 - \delta} = 1 + \delta.$$

$$5. \quad \frac{1}{(1 + \delta)^2} = 1 - 2\delta. \quad \frac{1}{(1 - \delta)^2} = 1 + 2\delta.$$

$$6. \quad \frac{1}{\sqrt{1 + \delta}} = 1 - \frac{1}{2}\delta. \quad \frac{1}{\sqrt{1 - \delta}} = 1 + \frac{1}{2}\delta.$$

$$7. \quad (1 \pm \delta)(1 \pm \varepsilon)(1 \pm \zeta) \dots = 1 \pm \delta \pm \varepsilon \pm \zeta \dots$$

$$8. \quad \frac{(1 \pm \delta)(1 \pm \varepsilon) \dots}{(1 \pm \varepsilon)(1 \pm \eta) \dots} = 1 \pm \delta \pm \zeta \dots \mp \varepsilon \mp \eta \dots$$

Weiter kann man statt des geometrischen Mittels zweier wenig ver-

schiedener Größen  $p_1$  und  $p_2$  das arithmetische setzen (Beweis 4 Beisp. 3):

$$9. \quad \sqrt{p_1 p_2} = \frac{1}{2}(p_1 + p_2).$$

$$10. \quad \begin{aligned} \sin(x + \delta) &= \sin x + \delta \cos x, & \sin \delta &= \delta, \\ \cos(x + \delta) &= \cos x - \delta \sin x, & \cos \delta &= 1, \end{aligned}$$

$$\operatorname{tg}(x + \delta) = \operatorname{tg} x + \frac{\delta}{\cos^2 x}, \quad \operatorname{tg} \delta = \delta.$$

Als Einheit für  $\delta$  gilt der Winkel (57,<sup>93</sup>), für welchen der Bogen dem Radius gleich ist. In zweiter Annäherung ist (vgl. auch Tab. 50<sup>a</sup>)

$$11. \quad \sin \delta = \delta(1 - \frac{1}{6}\delta^2); \quad \cos \delta = 1 - \frac{1}{2}\delta^2; \quad \operatorname{tg} \delta = \delta(1 + \frac{1}{3}\delta^2).$$

$$12. \quad \log \operatorname{nat}(x + \delta) = \log \operatorname{nat} x + \frac{\delta}{x} - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{x^2}; \quad \log \operatorname{nat}(1 + \delta) = \delta - \frac{1}{2} \delta^2.$$

$$13. \quad \log \operatorname{nat} \frac{x + \delta}{x - \delta} = 2 \frac{\delta}{x} + \frac{2}{3} \frac{\delta^3}{x^3}.$$

### 3. Rechnen mit kleinsten Quadraten (Gauß).

Ausführliches siehe besonders in Helmert, die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, 2. Aufl. 1907.

Die Fehlerausgleichung nach kleinsten Quadraten beruht theoretisch darauf, daß die Wahrscheinlichkeit der Fehlerverteilung nach ihrer Größe einem, von Gauß aufgestellten Gesetze entspricht, wobei insbesondere positive und negative Fehler gleich wahrscheinlich sein müssen. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so hat die Methode doch noch die Bedeutung eines rechnerisch stets durchführbaren Verfahrens, die zu bestimmenden Größen den Beobachtungen möglichst anzuschließen; vgl. Helmert l. c. S. 115. Darüber, ob die übrig bleibenden Fehler dem Wahrscheinlichkeitsgesetze entsprechen, vgl. ib. S. 328.

I. Um Beobachtungsfehler auszugleichen, genügt das arithmetische Mittel nicht immer, weil häufig die gesuchte Größe, neben einer oder mehreren beobachteten, nur in einer Gleichung vorkommt, die man nicht auf jene Größe auflöst. Sie spielt dann die Rolle einer Konstanten, deren Zahlenwert so ermittelt werden soll, daß den Beobachtungen genügt wird.

Ein einfaches Beispiel, an welchem die Aufgabe erläutert werden soll, ist die Bestimmung eines Wärmeausdehnungs-Koeffizienten, der in einer Gleichung auftritt, welche außerdem die beobachteten Größen, hier Längen und Temperaturen, enthält.

Als sonstige Beispiele mögen genannt werden die Bestimmungen eines Elastizitätsmoduls aus Ausdehnungen, einer spezifischen Wärme aus Abkühlungszeiten, einer Galvanometerkonstante aus Skalenausschlägen, einer elektromotorischen Kraft aus kompensierenden Widerständen, eines Winkels durch ein Repetitionsverfahren.

Nicht selten treten in der Gleichung mehrere unbekannt Konstanten auf, z. B. die Faktoren linearer, quadratischer usw

Glieder, oder auch neben der Hauptkonstante, deren Ermittlung den Zweck der Beobachtungen bildet, noch unbekannte Faktoren von Korrektionsgliedern, von Temperatureinflüssen usw.; diese Größen müssen dann mit einander bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke werden also mindestens so viele Beobachtungen verlangt, wie unbekannte Größen vorkommen; wenn gerade nur diese Anzahl vorliegt, so werden durch das Einsetzen der beobachteten Werte in den mathematischen Ausdruck so viele Gleichungen wie Unbekannte gewonnen und die letzteren sind hierdurch bestimmt. Vgl. auch III, S. 16. Liegt jedoch eine größere Anzahl von Beobachtungen vor, so lassen sich die Konstanten im allgemeinen nicht so bestimmen, daß allen Beobachtungen genügt wird, sondern es bleiben Abweichungen gegen die Rechnung übrig, die „Fehler“ der Einzelbeobachtungen. Diese Fehler „auszugleichen“, d. h. solche Resultate abzuleiten, daß die übrig bleibenden Abweichungen möglichst klein ausfallen, bildet eine der wichtigsten Aufgaben, die, wenn sie auch häufig dadurch erleichtert werden kann, daß die Beobachtungen zum voraus dem Zwecke gemäß verteilt worden sind, doch oft zu Schwierigkeiten und leicht zu Willkür führt.

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung bietet nun in der Methode der kleinsten Quadrate für solche Aufgaben ein systematisches Verfahren.

Beispiel. Die Länge eines Stabes für  $0^{\circ}$  und seine Verlängerung auf  $1^{\circ}$  Temperaturerhöhung ist aus einer Anzahl von Längenmessungen bei verschiedenen Temperaturen abzuleiten. Nennen wir  $A$  die Länge bei  $0^{\circ}$ ,  $B$  die Verlängerung für  $1^{\circ}$ , so ist für die Temperatur  $t$  die Länge  $u$

$$u = A + Bt.$$

$A$  und  $B$  sind die unbekanntes, zu bestimmenden Konstanten,  $u$  und  $t$  sind die beobachteten Größen. Zwei Beobachtungen würden genügen. Sind nur für die Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  die resp. Längen  $u_1$  und  $u_2$  beobachtet, so folgt aus  $u_1 = A + Bt_1$  und  $u_2 = A + Bt_2$

$$A = \frac{t_1 u_2 - t_2 u_1}{t_1 - t_2}, \quad B = \frac{u_1 - u_2}{t_1 - t_2}.$$

Es mögen außer  $t_1, u_1$  und  $t_2, u_2$  noch die zusammengehörenden Wertepaare  $t_3, u_3$   $t_4, u_4$  usw. vorliegen. Wären die Beobachtungen fehlerfrei, so würden die gesuchten Größen  $A$  und  $B$ , aus irgendwelchen zwei Paaren berechnet, stets dieselben Zahlenwerte annehmen. In Wirklichkeit aber findet man der Fehler wegen keine Zahlen für  $A$  und  $B$ , die den sämtlichen Beobachtungen völlig genügen.

Der Grundsatz der Methode der kleinsten Quadrate sagt: die Konstanten sollen so bestimmt werden, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird. Das heißt: je nach verschiedenen Zahlenwerten der Konstanten werden die mit letzteren aus dem Gesetze berechneten Werte  $u$  von den beobachteten um verschiedene Größen (die Fehler) abweichen. Die wahrscheinlichsten Werte der Konstanten sind diejenigen, bei denen die Summe der zweiten Potenzen aller Abweichungen möglichst klein wird.

Wir bezeichnen den mathematischen Ausdruck von bekannter Form, welcher die Abhängigkeit der beobachteten Größe  $u$  von einer anderen  $t$  (ev. auch von mehreren anderen) darstellt, allgemein als Funktion von  $t$  durch das Symbol  $f(t)$ . Die gesuchten Größen kommen in  $f(t)$  als Konstanten vor, die wir durch  $A, B \dots$  bezeichnen. Die Gleichung ist also

$$u = f(t). \quad 1.$$

Beobachtet seien mehrere Größen  $u_1, u_2 \dots u_n$ , welche zu den bekannten Größen  $t_1, t_2 \dots t_n$  gehören. Nach obigem Satze sollen die Zahlenwerte von  $A, B \dots$  so bestimmt werden, daß, wenn man sie in  $f(t)$  einsetzt, die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Größen  $u$  möglichst klein wird<sup>1)</sup>. Also es soll sein

$[u_1 - f(t_1)]^2 + [u_2 - f(t_2)]^2 + \dots + [u_n - f(t_n)]^2 = \text{Minimum}$   
oder durch das Summenzeichen  $\Sigma$  bezeichnet

$$\Sigma [u - f(t)]^2 = \text{Min.} \quad 2.$$

Es ist im Auge zu behalten, daß sämtliche  $u$  und  $t$  bekannte, beobachtete Größen sind. Wie man nötigenfalls die Gleichungen zuvor „auf gleiche Genauigkeit gebracht hat“, siehe unter IV.

Nach einem Satze der Differentialrechnung ist zu diesem Zwecke der Ausdruck  $\Sigma [u - f(t)]^2$  nach  $A, B \dots$  zu differenzieren, indem man letztere Größen als Veränderliche behandelt, und jeder partielle Differential-

1) Man schiebt hier die Fehler auf eine einzige der beobachteten Größenarten ( $u$ ), was nicht selten merklich gestattet ist; in unserem Beispiel des Ausdehnungskoeffizienten eines Stabes werden die Fehler der Längenbestimmung in der Tat diejenigen der Temperaturmessung meist weit überwiegen. Nicht immer aber ist jene Annahme gerechtfertigt; vgl. hierüber V.

quotient gleich Null zu setzen. Man erhält also gerade so viele „Normalgleichungen“, wie Größen  $A, B \dots$  zu bestimmen sind, nämlich

$$\frac{\partial \Sigma[u - f(t)]^2}{\partial A} = 0, \quad \frac{\partial \Sigma[u - f(t)]^2}{\partial B} = 0 \text{ usw.} \quad 3.$$

Auf diesem Wege können beliebig viele Beobachtungen gleichmäßig benutzt werden.

Die gewöhnliche Ableitung eines Resultates aus verschiedenen Beobachtungen eines und desselben Objekts als arithmetisches Mittel ist die einfachste Anwendung dieses Satzes. Denn wenn  $u_1, u_2 \dots u_n$  die einzelnen beobachteten Größen und  $A$  das aus ihnen abzuleitende Resultat bezeichnen, so soll  $A$  so bestimmt werden, daß  $\Sigma[u - A]^2 = \text{Min.}$ , also  $\frac{\partial \Sigma[u - A]^2}{\partial A}$  d. h.  $2 \Sigma(u - A) = 0$  oder  $(u_1 - A) + (u_2 - A) + \dots + (u_n - A) = 0$  wird. Dies gibt  $A = \frac{1}{n}(u_1 + u_2 + \dots + u_n)$

Freilich kommt es nicht selten vor, daß die durch Differentiation nach  $A, B \dots$  entstehenden Gleichungen nicht direkt auflösbar sind. Dann muß die Lösung durch Probieren und Annäherung gesucht werden. In dem häufigen Falle, wo  $f(t)$  die Form hat  $f(t) = A + Bt + Ct^2 \dots$ , ist die direkte Lösung immer möglich. Vgl. III und IV.

Fortsetzung des Beispiels. Es sind bei den Temperaturen  $t_1, t_2 \dots t_n$  die Längen  $u_1, u_2 \dots u_n$  beobachtet. Im vorliegenden Falle ist  $u = f(t) = A + Bt$ . Es sollen  $A$  und  $B$  so bestimmt werden, daß

$$(u_1 - A - Bt_1)^2 + (u_2 - A - Bt_2)^2 + \dots + (u_n - A - Bt_n)^2 = \text{Min.}$$

oder kurz  $\Sigma(u - A - Bt)^2 = \text{Min.}$

Die Differentiation ergibt

$$\text{nach } A \quad \Sigma(u - A - Bt) = 0, \quad \text{nach } B \quad \Sigma t(u - A - Bt) = 0,$$

oder, weil hier  $\Sigma A = A \cdot n$  ist,

$$\Sigma u - An - B \Sigma t = 0, \quad \Sigma tu - A \Sigma t - B \Sigma t^2 = 0.$$

Aus diesen Gleichungen findet sich

$$A = \frac{\Sigma t \Sigma tu - \Sigma u \Sigma t^2}{(\Sigma t)^2 - n \Sigma t^2}, \quad B = \frac{\Sigma t \Sigma u - n \Sigma tu}{(\Sigma t)^2 - n \Sigma t^2}.$$

Als kurzes Beispiel einer Zahlenrechnung werde ein Meterstab angenommen, der auch für höhere Temperaturen dienen soll. Durch Vergleichung mit einem Normalmaßstabe sei gefunden

$$\text{bei der Temp. } t_1 = 20^\circ \quad t_2 = 40^\circ \quad t_3 = 50^\circ \quad t_4 = 60^\circ$$

$$\text{die Länge } u_1 = 1000,22 \quad u_2 = 1000,65 \quad u_3 = 1000,90 \quad u_4 = 1001,05 \text{ mm.}$$

Nach diesen Beobachtungen soll die Länge  $u$  bei der Temperatur  $t$  als  $u = A + Bt$  dargestellt werden.

Zur Vereinfachung der Zahlenrechnung ziehen wir von allen Längen

$u$  den Betrag 1000 mm ab und nennen den Rest  $u$ , dann erhalten wir für  $A$  auch nur den Überschuß der Länge bei  $0^\circ$  über 1 m. Die Rechnung stellt sich in folgendem Schema dar:

Nr.	$t$	$u$	$t^2$	$tu$
1.	20	+ 0,22	400	4,4
2.	40	0,65	1600	26,0
3.	50	0,90	2500	45,0
4.	60	1,05	3600	63,0
$\Sigma t = 170$		$\Sigma u = 2,82$	$\Sigma t^2 = 8100$	$\Sigma tu = 138,4$

Also ist 
$$A = \frac{170 \cdot 138,4 - 2,82 \cdot 8100}{170^2 - 4 \cdot 8100} = -0,196 \text{ mm,}$$

und 
$$B = \frac{170 \cdot 2,82 - 4 \cdot 138,4}{170^2 - 4 \cdot 8100} = +0,0212.$$

Die Länge des Stabes bei  $0^\circ$  ist in der angenommenen Formel also  $= 1000 - 0,196 = 999,804$  mm zu setzen und bei der Temperatur  $t$

$$u = 999,804 + 0,0212t.$$

Hiernach berechnen sich die Längen für 20, 40, 50,  $60^\circ$

Nr.	$t$	$u$ ber. mm	$u$ beob. mm	$\Delta$ mm	$\Delta^2$
1.	$20^\circ$	1000,228	1000,22	+ 0,008	0,000064
2.	40	1000,652	1000,65	+ 0,002	0004
3.	50	1000,864	1000,90	- 0,036	1296
4.	60	1001,076	1001,05	+ 0,026	0676
					$\Sigma \Delta^2 = 0,002040$

Man kann sich davon überzeugen, daß jede Änderung von  $A$  oder  $B$  die Summe der Fehlerquadrate vergrößert.

Ebenso würde aus mehreren Beobachtungen der gegenseitige Gang zweier Uhren, der Elastizitätsmodul eines Stabes, die Empfindlichkeit einer Wage oder eines Galvanometers berechnet werden können usw.

Der lineare Zusammenhang zwischen zwei veränderlichen Größen stellt häufig bloß eine Annäherung dar, die nur bei kleinen Änderungen als merklich genau geltend angesehen werden darf. Als weitere Annäherung wird dann sehr oft, besonders bei Abhängigkeiten von der Temperatur, eine algebraische Form höheren Grades gebraucht, z. B.  $u = A + Bt + Ct^2$ . Die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten verlangt im allgemeinen noch weitere Glieder. Die Bestimmung der  $A, B, C \dots$  aus beliebig vielen Beobachtungen kann grundsätzlich ebenso geschehen wie oben, ist aber verwickelter und mühsamer.

Für solche Fälle und, falls man oft mit kleinsten Quadraten zu rechnen hat, auch bei einfachen Aufgaben, ist das Gaußsche Rechenverfahren (IV) bequemer und sicherer.

Die numerischen Rechnungen dürfen bei der Bildung der Quadrate und Produkte nicht mehr gekürzt werden. Man kann aber große Zahlen durch Kunstgriffe vermeiden, wie z. B. oben durch Verkleinerung aller  $u$  um 1000 mm.

Wie man diesen und andere Vorteile durch vorgängige Berechnung von Näherungswerten erreicht, sieht man aus III.

Die Zahlenrechnung betreffend beachte man noch folgende praktische Regel. Die Konstanten  $A, B \dots$  sowie andererseits die beobachteten Werte sind unter sich oft von verschiedener Größenordnung. So zählen in dem Beispiel die Temperaturänderungen  $t$  nach Zehnern, während die Verlängerungen  $u$  höchstens 1 mm erreichen. Es ist übersichtlicher, wenn die Größen „homogen“ sind, was man durch Multiplikation oder Division durch Potenzen von 10 bewirkt. Anstatt  $Bt$  kann man schreiben  $(10B) \cdot (t:10)$ . Hätten wir dies getan, so würde 2, 4 ... statt 20, 40 ... in die Rechnung gekommen sein, was angenehmer ist. Das Rechnungsergebnis  $10B$  schließlich durch 10 geteilt führt zu genau dem früheren Werte von  $B$ .

Unzulässig sind dagegen Vereinfachungen, die mit den variablen Größen selbst ausgeführt werden z. B. in folgender Weise. Gegeben sei die Gleichung  $u = Bt + Ct^2$ . Die Anwendung der kleinsten Quadrate hierauf würde sehr vereinfacht werden, wenn statt dessen gesetzt würde  $u/t = B + Ct$ . Dies würde aber zu anderen Resultaten führen als die ursprüngliche Gleichung.

Den sogenannten mittleren Beobachtungsfehler erhält man bei diesen Aufgaben aus der Summe der Quadrate der Differenzen  $\Delta$  zwischen Beobachtung und Rechnung, falls  $n$  die Anzahl der Beobachtungen,  $m$  die Anzahl der zu bestimmenden Konstanten  $A, B \dots$  d. h. die Anzahl der Normalgleichungen bedeutet, als

$$\pm \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n - m}}. \quad 4.$$

Im obigen Beispiele  $\pm \sqrt{0,00204/(4-2)} = \pm 0,032$  mm.

## II. Rechnung bei gleich großen Intervallen.

Liegen die beobachteten Größen in gleichen Abständen voneinander, so wird die Rechnung einfacher. Dergleichen Verhältnisse kommen nicht selten vor; ein periodisches Ereignis sei z. B. wiederholt beobachtet worden, und es werde die Zwischenzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ereignissen gesucht [Schwingungsdauer (28), Umlaufszeit]. Oder man will den Abstand zweier benachbarter Punkte bestimmen, wenn nicht nur zwei, sondern eine größere Anzahl solcher Punkte neben-

einander liegen, deren Örter beobachtet wurden [Abstand der Knotenpunkte eines Wellenzuges (56)].

Allgemein ändere sich eine Größe proportional einer zweiten; von letzterer sei eine Anzahl gleichweit voneinander abstehender bekannter Punkte genommen, zu denen man die zugehörigen Werte der anderen Größe beobachtet hat.

So könnten in dem vorigen Beispiel die Stablängen in lauter gleichen Temperaturabständen gemessen sein.

Die beobachtete Größe  $u$  möge der Reihe nach mit den Werten  $u_1, u_2 \dots u_{n-1}, u_n$  gefunden sein. Ohne Fehler sollten die Intervalle  $u_2 - u_1, u_3 - u_2 \dots u_n - u_{n-1}$  alle gleich groß sein. In Wirklichkeit sind sie ungleich und man sucht ihren wahrscheinlichsten Wert. Das arithmetische Mittel aus allen Intervallen würde auf dasselbe hinauslaufen, wie wenn man nur den ersten und den letzten Wert berücksichtigte. Die gleichförmige Benutzung aller Beobachtungen mit kleinsten Quadraten verlangt, daß man das Intervall berechnet als

$$6 \frac{(n-1)(u_n - u_1) + (n-3)(u_{n-1} - u_2) + \dots}{n(n^2 - 1)}.$$

Das „Gewicht“ dieses Resultates ist  $P = n(n^2 - 1)/12$ ; vgl. S. 3. Der mittlere Fehler des Resultates beträgt dann, wenn  $\varepsilon$  der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmung ist,  $E = \varepsilon/\sqrt{P}$ .

Ableitung. Wenn  $t$  die Nummer der Beobachtung bedeutet und  $u = A + Bt$  gesetzt wird, so ist  $B$  das gesuchte Intervall. Also

$$t_1 = 1, \quad t_2 = 2 \dots, \quad t_{n-1} = n-1, \quad t_n = n.$$

Die Ausdrücke  $\Sigma t = 1 + 2 + \dots + n = \frac{1}{2}n(n+1)$ ,

$$\Sigma t^2 = 1^2 + 2^2 + \dots + n^2 = \frac{1}{6}n(n+1)(2n+1),$$

$$\Sigma u = u_1 + u_2 + \dots + u_n,$$

$$\Sigma tu = u_1 + 2u_2 + \dots + nu_n$$

in  $B$  (S. 13) eingesetzt geben den obigen Ausdruck.

(Die in der Mitte liegenden Beobachtungen erhalten bei dieser Rechnung nur einen kleinen Einfluß auf das Resultat. Man wird häufig ohne kl. Qu. rechnen, nämlich eine gerade Anzahl  $n$  von Beobachtungspunkten bestimmen und, indem man  $\frac{1}{2}n = m$  setzt, das Mittel aus  $(u_{m+1} - u_1)/m, (u_{m+2} - u_2)/m$  usw. nehmen. Vgl. 28.)

### III. Auflösung von Gleichungen mittels eingeführter Näherungswerte für die Unbekannten.

Die Aufgabe wird an diesem Orte eingeschoben, weil sie die Grundlage des Gauß'schen Rechenverfahrens für kl. Qu. (IV) bildet; sie hat aber



liche behandelt, nach der Differentiation aber die Zahlen  $\{A\}$ ,  $\{B\}$ ,  $\{C\}$  dafür einsetzt. Wir bezeichnen die so definierten Werte der Differentialquotienten, welche also die Größen  $r, s, t \dots$  und außerdem nur Zahlenwerte enthalten,

$$\left\{ \frac{\partial u}{\partial A} \right\} = a \quad \left\{ \frac{\partial u}{\partial B} \right\} = b \quad \left\{ \frac{\partial u}{\partial C} \right\} = c. \quad 7.$$

In diese drei Ausdrücke sollen nun für die Werte  $r, s, t \dots$  die beobachteten Zahlen eingesetzt werden, z. B.  $r_1, s_1, t_1 \dots$  dann  $r_2, s_2, t_2 \dots$  etc.; die so entstehenden Größen sollen bez.  $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$  etc. heißen.

Endlich nennen wir  $\{u\}$  den Wert, der für die Funktion  $u$  entsteht, wenn man  $\{A\}$ ,  $\{B\}$ ,  $\{C\}$  in die Funktion  $f$  einsetzt, während  $u$  den wirklich beobachteten Wert bedeute.  $u$  und  $\{u\}$  werden sich durch einen Rest  $r$  von einander unterscheiden

$$r = u - \{u\}. \quad 8.$$

Nach dem Taylorschen Satze ist dann, wenn  $r, \alpha, \beta, \gamma$  hinreichend klein sind, um die späteren Glieder zu vernachlässigen,

$$r = \alpha \left\{ \frac{\partial u}{\partial A} \right\} + \beta \left\{ \frac{\partial u}{\partial B} \right\} + \gamma \left\{ \frac{\partial u}{\partial C} \right\} = \alpha a + \beta b + \gamma c. \quad 9.$$

Indem man in diese Gleichung die sämtlichen Beobachtungen einsetzt, erhält man so viele Gleichungen wie Beobachtungen, in denen außer  $\alpha, \beta, \gamma$  alles zahlenmäßig gegeben ist:

$$\begin{aligned} r_1 &= \alpha a_1 + \beta b_1 + \gamma c_1 \\ r_2 &= \alpha a_2 + \beta b_2 + \gamma c_2 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad 10.$$

Beispiel: Die Temperatur eines sich in konstanter Umgebung abkühlenden Körpers (oder die Lage einer aperiodisch gedämpften Magnetnadel, oder der Ort eines in einem zähen Mittel sich bewegenden Körpers, oder der Verlauf einer langsam vor sich gehenden chemischen Reaktion usw.) werde für die Zeit  $t$  durch den Ausdruck dargestellt

$$u = A \cdot 10^{-Bt} + C.$$

$A, B$  und  $C$  seien aus drei Beobachtungen zu bestimmen, welche zu den Zeiten  $t_1, t_2, t_3$  für  $u$  die Werte  $u_1, u_2, u_3$  ergeben haben. Setzt man zusammengehörige Paare in den Ausdruck ein, so erhält man allerdings drei Gleichungen, durch welche  $A, B, C$  bestimmt sind; die Elimination, z. B. von  $C$  und  $A$ , führt jedoch auf die Beziehung  $\frac{10^{-Bt_1} - 10^{-Bt_2}}{10^{-Bt_1} - 10^{-Bt_3}} = \frac{u_1 - u_2}{u_1 - u_3}$ , eine nicht nach  $B$  auflösbare Gleichung. Wohl aber kann man z. B. rechnerisch durch Probieren eine Zahl für  $B$  finden, welche der Gleichung genähert

genügt. Oder man zeichnet  $u_1, u_2, u_3$  als Ordinaten zu  $t_1, t_2, t_3$  in Koordinatenpapier, zieht eine Kurve durch und legt zwei Tangenten an dieselbe, welche das Gefälle  $q$  und  $q'$  für zwei, der Rechnung bequem gewählte Abszissen  $t$  und  $t'$  ergeben. Dann ist  $B = (\lg q - \lg q') / (t' - t)$ , der Wert wird aber nicht genau sein. Oder endlich, es ist für die dritte Beobachtung  $t_3$  etwa so groß, daß  $u_3$  nahe den Endwert  $C$  vorstellt. — Sobald man  $A$  oder  $B$  oder  $C$  hat, so lassen die beiden übrigen Größen sich geschlossen ausdrücken, werden aber auch nur Näherungswerte sein, wenn die erste ein solcher ist.

So habe man sich die Näherungen  $\{A\}$ ,  $\{B\}$  und  $\{C\}$  verschafft. Es ist dann nach Gl. 8 u. 7

$$r = u - \{A\} \cdot 10^{-\{B\}t} - \{C\} \tag{8a}$$

$$a = \left\{ \frac{\partial u}{\partial A} \right\} = 10^{-\{B\}t} \quad b = \left\{ \frac{\partial u}{\partial B} \right\} = - \frac{\{A\} \cdot t \cdot 10^{-\{B\}t}}{\log e} \quad c = \left\{ \frac{\partial u}{\partial C} \right\} = 1. \tag{7a}$$

Durch Einsetzen der drei Beobachtungspaare von  $u$  und  $t$  in Gl. 7a und 8a und der hieraus erhaltenen Zahlen für  $r, a, b, c$  in Gl. 9 erhält man drei Gleichungen 10. Aus diesen bestimmt man  $\alpha, \beta, \gamma$  und dann aus Gl. 6  $A, B, C$ , welche meistens den Beobachtungen schon genügen werden. Andernfalls benutzt man sie als bessere Näherungswerte und wird bei Wiederholung der einfachen Rechnung sicher zum Ziele kommen.

Liegen nur so viele Beobachtungen vor wie Unbekannte, so löst man die Gleichungen in gewöhnlicher Weise auf. Im anderen Falle dient die Methode der kleinsten Quadrate. Vgl. hierüber I und IV.

Es ist kaum nötig zu bemerken, daß, wenn  $u$  schon in der Form  $u = Ar + Bs + Ct$  gegeben sein sollte<sup>1)</sup>, die eben auseinandergesetzte Reduktion nicht notwendig ist. Trotzdem wird man sie oft mit Vorteil gebrauchen, d. h. sich Näherungswerte für  $A, B, C$  verschaffen und mit den Resten rechnen, um nämlich kleinere Zahlen einzuführen, welche im Kopfe oder mit Multiplikationstafeln zu rechnen gestatten. Man hätte dann

$$a = \frac{\partial u}{\partial A} = r \quad b = \frac{\partial u}{\partial B} = s \quad c = \frac{\partial u}{\partial C} = t.$$

Dies sieht man hier auch ohne Differentialrechnung, denn wenn

$$\{u\} + r = (\{A\} + \alpha)r + (\{B\} + \beta)s + (\{C\} + \gamma)t,$$

so ist eben

$$r = \alpha r + \beta s + \gamma t.$$

An dem Beispiel von S. 13 mit zwei zu bestimmenden Konstanten  $A$  und  $B$  sieht man den Vorteil leicht. Wir schreiben  $u = A + Bs$ . Einen

1) Z. B. ist die häufige Gleichung  $u = A + Bs + Cs^2$  (wo  $s$  etwa eine Temperatur vorstellt) ein vereinfachter Fall; hier ist  $r = 1, t = s^2$  zu setzen.



stelligen Logarithmen bilden. Bei diesen Rechnungen darf, wie schon S. 14 bemerkt wurde, nicht weiter gekürzt werden!

Allen Gleichungen soll dasselbe wahrscheinliche Maß der Genauigkeit zukommen. Liegen Gründe vor, den einzelnen Beobachtungen eine ungleiche Genauigkeit zuzuschreiben, so seien die Gleichungen bereits durch Multiplikation mit der Quadratwurzel des einer jeden zukommenden Gewichtes (S. 3) auf gleiche Genauigkeit gebracht. (Dabei ist zu beachten, daß auch Faktoren 1 in demselben Verhältnis geändert werden müssen.)

Um die Gleichungen nach kleinsten Quadraten aufzulösen, kann das S. 11 ff. erörterte Verfahren dienen unter Beachtung, daß den dortigen

$$u \quad t \dots \quad A, B \dots$$

hier die Größen entsprechen  $v \quad a, b, c \quad \alpha, \beta, \gamma$ .

Für eine größere Anzahl von Unbekannten, z. B. schon für unsere drei, ist aber die folgende Auflösung nach Gaußs bequemer.

Man findet links die Reihenfolge der Hauptrechnung; daneben rechts für deren Richtigkeit eine Kontrolle, welche man neben der Hauptrechnung führt. Es handelt sich zunächst um die Berechnung von Summen der Quadrate oder der Produkte zusammengehöriger Größen, die wir in leichtverständlicher Weise abgekürzt so bezeichnen:

$$a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2 = [aa] \quad a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n = [ab] \\ a_1 r_1 + a_2 r_2 + \dots + a_n r_n = [ar] \quad \text{usw.}$$

Rechnung.

Kontrolle.

Man bilde	[aa] [ab] [ac] [ar]	Es sei	$a + b + c = S$ .
	[bb] [bc] [br]	Ferner, wie oben bezeichnet,	
	[cc] [cr]	$a_1 S_1 + a_2 S_2 + \dots + a_n S_n = [aS]$ usw.	
	[rr]	Dann muß sein	

[rr] ist nur für die letzte Kontrolle notwendig.

$$[aa] + [ba] + [ca] = [aS] \\ [ab] + [bb] + [cb] = [bS] \\ [ac] + [bc] + [cc] = [cS] \\ [ar] + [br] + [cr] = [rS]$$

Die „Normalgleichungen“ zur Bestimmung von  $\alpha, \beta, \gamma$  sind dann

$$[aa] \cdot \alpha + [ab] \cdot \beta + [ac] \cdot \gamma = [ar] \\ [ab] \cdot \alpha + [bb] \cdot \beta + [bc] \cdot \gamma = [br] \\ [ac] \cdot \alpha + [bc] \cdot \beta + [cc] \cdot \gamma = [cr].$$

Die Auflösung geschieht folgendermaßen:

Man bilde und bezeichne

$$[bb] - \frac{[ab]}{[aa]}[ab] = [bb]_I$$

$$[bc] - \frac{[ab]}{[aa]}[ac] = [bc]_I$$

$$[br] - \frac{[ab]}{[aa]}[ar] = [br]_I$$

$$[cc] - \frac{[ac]}{[aa]}[ac] = [cc]_I$$

$$[cr] - \frac{[ac]}{[aa]}[ar] = [cr]_I.$$

Endlich

$$[cc]_I - \frac{[bc]_I}{[bb]_I}[bc]_I = [cc]_{II}$$

$$[cr]_I - \frac{[bc]_I}{[bb]_I}[br]_I = [cr]_{II}.$$

Man berechne

$$[bS] - \frac{[ab]}{[aa]}[aS] = [bS]_I$$

$$[cS] - \frac{[ac]}{[aa]}[aS] = [cS]_I$$

$$[rS] - \frac{[ar]}{[aa]}[aS] = [rS]_I;$$

dann muß sein

$$[bb]_I + [bc]_I = [bS]_I$$

$$[bc]_I + [cc]_I = [cS]_I$$

$$[br]_I + [cr]_I = [rS]_I.$$

Man berechne

$$[cS]_I - \frac{[bc]_I}{[bb]_I}[bS]_I = [cS]_{II}$$

$$[rS]_I - \frac{[br]_I}{[bb]_I}[bS]_I = [rS]_{II};$$

dann muß sein

$$[cc]_{II} = [cS]_{II} \quad \text{und} \quad [cr]_{II} = [rS]_{II}.$$

Hieraus erhält man die Unbekannten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{[cr]_{II}}{[cc]_{II}} \quad \beta = \frac{[br]_I}{[bb]_I} - \gamma \frac{[bc]_I}{[bb]_I} \quad \alpha = \frac{[ar]}{[aa]} - \frac{[ab]}{[aa]}\beta - \frac{[ac]}{[aa]}\gamma.$$

Kontrolle der ganzen Rechnung. Die Einsetzung der gefundenen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  in die ursprünglichen Gleichungen lasse die Fehler übrig

$$\hat{f}_1 = \alpha a_1 + \beta b_1 + \gamma c_1 - r_1 \quad \hat{f}_2 = \alpha a_2 + \beta b_2 + \gamma c_2 - r_2 \quad \text{etc.}$$

Dann muß sein

$$\hat{f}_1^2 + \hat{f}_2^2 + \dots + \hat{f}_n^2 = [rr] - \frac{[ar]}{[aa]}[ar] - \frac{[br]_I}{[bb]_I}[br]_I - \frac{[cr]_{II}}{[cc]_{II}}[cr]_{II}.$$

Die Gewichte der so bestimmten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  werden erhalten

$$p_\gamma = [cc]_{II} \quad p_\beta = \frac{[bb]_I \cdot [cc]_{II}}{[cc]_I} \quad p_\alpha = \frac{[aa] \cdot [bb]_I \cdot [cc]_{II}}{[cc] \cdot [bb] - [bc] \cdot [bc]}.$$

Die Quadrate der mittleren Fehler von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  erhält man, indem man den Ausdruck  $(\hat{f}_1^2 + \hat{f}_2^2 + \dots + \hat{f}_n^2)/(n-3)$  durch  $p_\alpha$ ,  $p_\beta$ ,  $p_\gamma$  dividiert; 3 ist hier die Anzahl der bestimmten Konstanten.

Es kann vorkommen, daß die bei der ersten Berechnung erhaltenen Korrekturen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  nicht genügen. Dann hat man die jetzt entstandenen Werte  $[A] + \alpha$ ,  $[B] + \beta$ ,  $[C] + \gamma$  wieder

als Näherungswerte von  $A, B, C$  zu betrachten und die Rechnung zu wiederholen.

Rechenschema. Es empfiehlt sich, bei solchen Rechnungen die Zahlen immer in derselben Ordnung zu schreiben, z. B. (die Klammern der Produktsummen sind weggelassen):

$\lg aa$	$aa$	$ab$	$ac$	$aS$	$ar$	
$\lg ab$	$\lg bb_I$	$bb$	$bc$	$bS$	$br$	
$\lg ac$	$\lg bc_I$	$\lg cc_{II}$	$\frac{ab}{aa} ab$	$\frac{ab}{aa} ac$	$\frac{ab}{aa} aS$	$\frac{ab}{aa} ar$
$\lg aS$	$\lg bS_I$		$\frac{ac}{aa} ac$	$\frac{ac}{aa} aS$	$\frac{ac}{aa} ar$	$\frac{ac}{aa} aS$
$\lg ar$	$\lg br_I$	$\lg cr_{II}$	Diff. = $bb_I$	$bc_I$	$bS_I$	$br_I$
			$cc$	$cS$	$cr$	$rS$
			$cc$	$cr$	$rS$	$rr$
$\lg \frac{ab}{aa}$	$\lg \frac{bc_I}{bb_I}$	$\lg \frac{cr_{II}}{cc_{II}}$	$\frac{ac}{aa} ac$	$\frac{ac}{aa} aS$	$\frac{ac}{aa} ar$	$\frac{ar}{aa} aS$
			$\frac{ar}{aa} aS$	$\frac{ar}{aa} ar$	$\frac{ar}{aa} aS$	$\frac{ar}{aa} ar$
$\lg \frac{ac}{aa}$	$\lg \frac{br_I}{bb_I}$		Diff. = $cc_I$	$cS_I$	$cr_I$	$rS_I$
			$bc_I$	$bc_I$	$bS_I$	$br_I$
$\lg \frac{ar}{aa}$			$\frac{bc_I}{bb_I} bc_I$	$\frac{bc_I}{bb_I} bS_I$	$\frac{bc_I}{bb_I} br_I$	$\frac{br_I}{bb_I} bS_I$
			$\frac{br_I}{bb_I} bS_I$	$\frac{br_I}{bb_I} br_I$	$\frac{br_I}{bb_I} bS_I$	$\frac{br_I}{bb_I} br_I$
			Diff. = $cc_{II}$	$cS_{II}$	$cr_{II}$	$rS_{II}$
						$\frac{cr_{II}}{cc_{II}} cr_{II}$
						Diff. = $\sum f^2$

### V. Fehlerverteilung auf alle beobachteten Größen.

Das bisher behandelte gebräuchliche Verfahren, die Fehler auf eine der beobachteten Größen  $u$  zu schieben, ist gerechtfertigt, wenn die Beobachtungsfehler einer Größe, die dann für  $u$  zu wählen ist, die Fehler der übrigen bedeutend überwiegen. Dieser Fall liegt, so wie in unserem Zahlenbeispiel S. 13, nicht selten vor. Beobachtet man eine Größe, z. B. eine Körpereigenschaft (Länge, Volumen, Dichte, Elastizität, Kapillarität, Leitvermögen von Metallen, Magnetismus) als Funktion der Temperatur oder einer Belastung, etwa des Druckes, oder bestimmt man einen räumlich verteilten Zustand (Schwere, magnetisches oder elektrisches Feld, Temperatur, Luftdruck) als Funktion der Koordinaten, so sind häufig die jedesmal zuzweit genannten Größen nur mit geringen Beobachtungsfehlern behaftet, welche das Resultat kaum beeinflussen, und die Fehler liegen ganz überwiegend auf der ersteren Seite.

Derartige trifft aber nicht immer zu; die Fehler verschiedener Beobachtungsgrößen können vielmehr in ihrem Einfluß auf das Resultat von derselben Ordnung sein. (Beispiele: Volumen, Druck und Temperatur bei Gasen; Längen- usw. Messungen unter Verhältnissen, wo die Temperaturbestimmung erschwert ist, z. B. in der Hitze; Leitvermögen von Elektrolyten, bei denen die Temperaturfehler im allgemeinen von relativ großem Einfluß sind; bei Dichtebestimmungen von Lösungen als Funktion der Konzentration treten die Fehler der chemischen Analyse mit denen der

Wägungen in Konkurrenz.) Das gebräuchliche Verfahren entspricht dann nicht den wirklichen Verhältnissen.

Nach Helmert kann man dann folgendermaßen vorgehen.

Die Gleichung, die den naturgesetzlichen Zusammenhang zwischen  $u, r, s \dots$  darstellt, sei auf die Form gebracht

$$f(A, B, C \dots u, r, s \dots) = 0, \quad 1.$$

und es mögen wieder mehr Beobachtungssätze  $u_1 r_1 s_1, u_2 r_2 s_2 \dots$  vorliegen, als Konstanten  $A, B, C \dots$  zu bestimmen sind. Die Gleichung kann also nicht mit allen Beobachtungssätzen zugleich in Übereinstimmung gebracht werden.

Machen wir nun die Annahme, daß, wenn man die beobachteten Werte  $u_1 r_1 s_1, u_2 r_2 s_2 \dots$  um die kleinen Größen  $u_1 r_1 \bar{s}_1, u_2 r_2 \bar{s}_2 \dots$  (die Fehler) verbessert, alsdann alle Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} f(A, B, C \dots u_1 + u_1, r_1 + r_1, s_1 + \bar{s}_1 \dots) &= 0 \\ f(A, B, C \dots u_2 + u_2, r_2 + r_2, s_2 + \bar{s}_2 \dots) &= 0 \\ &\text{etc.} \end{aligned} \right\} \quad 2.$$

streng erfüllt seien, so verlangt die Theorie der kleinsten Quadrate, daß die Konstanten  $A, B, C \dots$  so bestimmt werden, daß, über alle Beobachtungen erstreckt, die Summe der auf gleiches Gewicht gebrachten Quadrate der Beobachtungsfehler möglichst klein wird, also

$$\sum \left( \frac{u^2}{U^2} + \frac{r^2}{R^2} + \frac{\bar{s}^2}{S^2} + \dots \right) = \text{Minimum}, \quad 3.$$

wobei  $U, R, S \dots$  die als bekannt vorausgesetzten mittleren Beobachtungsfehler von  $u, r, s \dots$  bedeuten.

Statt dieser Minimumgleichung wird man der Einfachheit halber die Gl. 4 substituieren, in welcher die Einzelfehler in eine einzige Fehlergröße zusammengezogen auftreten.  $\{A\}, \{B\}, \{C\} \dots$  seien bekannte Näherungswerte der Konstanten, so daß (vgl. hierüber 3 III)

$$A = \{A\} + \alpha \quad B = \{B\} + \beta \quad C = \{C\} + \gamma \quad \text{etc.},$$

wo  $\alpha, \beta, \gamma$  also die schließlich zu bestimmenden Größen sind. Dann läßt sich jede der Gleichungen 2, insofern  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  sowie  $u, r, \bar{s} \dots$  hinreichend klein sind, unter Weglassung der Indices umformen in:

$$\begin{aligned} f(\{A\}, \{B\}, \{C\} \dots u, r, s \dots) + \alpha \frac{\partial f}{\partial A} + \beta \frac{\partial f}{\partial B} + \gamma \frac{\partial f}{\partial C} + \dots \\ + u \frac{\partial f}{\partial u} + r \frac{\partial f}{\partial r} + \bar{s} \frac{\partial f}{\partial \bar{s}} + \dots = 0; \end{aligned} \quad 2a.$$

die Koeffizienten von  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  und von  $u, r, s \dots$  werden mit den Näherungs- bez. den beobachteten Werten in Zahlen ausgedrückt.

$f(\{A\}, \{B\}, \{C\} \dots u, r, s \dots)$  ist eine für jeden Beobachtungssatz zahlenmäßig auszurechnende Größe, die mit  $\{f\}$  bezeichnet werde. Der in Gleichung 2a ferner vorkommende Ausdruck  $u \frac{\partial f}{\partial u} + r \frac{\partial f}{\partial r} + s \frac{\partial f}{\partial s} \dots$  bedeutet nun offenbar, auf einen einzelnen Beobachtungssatz angewandt, den Fehler des Resultates  $\{f\}$ , der durch das Zusammenwirken der Einzelfehler  $u, r, s \dots$  entsteht. Bezeichnen wir diesen Fehler mit  $\bar{f}$ , also  $u \frac{\partial f}{\partial u} + r \frac{\partial f}{\partial r} + s \frac{\partial f}{\partial s} = \bar{f}$ , so läßt sich Gl. 2a jetzt in der Form schreiben

$$-\bar{f} = \{f\} + \alpha \frac{\partial f}{\partial A} + \beta \frac{\partial f}{\partial B} + \gamma \frac{\partial f}{\partial C} + \dots \quad 2b.$$

Hierdurch ist der zusammengefaßte Gesamtfehler  $\bar{f}$  der Beobachtungen in einem Ausdruck dargestellt, der außer den zu bestimmenden Konstanten  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  in jedem Beobachtungssatz nur Größen enthält, die sich in Zahlen ausdrücken lassen.

Nach dem Grundsatz der kleinsten Quadrate sind nun die Konstanten  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  so zu ermitteln, daß der Bedingung genügt wird

$$\sum \bar{f}^2 = \text{Min.} \quad 4.$$

Die Summe ist über alle Beobachtungssätze zu erstrecken.  $\bar{f}$  bedeutet, wie eben gesagt wurde, für jeden Satz die durch Gl. 2b gegebene Größe.

$\bar{f}^2$  endlich bedeutet das mittlere Fehlerquadrat von  $f$ ; dasselbe wird gefunden (vgl. S. 7, Gl. 3)

$$\bar{f}^2 = u^2 \left( \frac{\partial f}{\partial u} \right)^2 + r^2 \left( \frac{\partial f}{\partial r} \right)^2 + s^2 \left( \frac{\partial f}{\partial s} \right)^2 + \dots \quad 5.$$

und ist, indem man die Näherungswerte  $\{A\}, \{B\} \dots$  und die beobachteten  $u, r, s \dots$  etc. in  $f$  einsetzt, für jeden Beobachtungssatz numerisch berechenbar. Hiermit ist die Konstantenbestimmung auf das frühere Schema, also etwa auf das Gaus'sche Verfahren (IV) zurückgeführt.

Die nach der Bestimmung von  $\alpha, \beta, \gamma$  für jeden Beobachtungssatz aus Gl. 2b zu ermittelnde Fehlergröße  $\bar{f}$  kann

schließlich auch auf die Einzelbeobachtungen gemäß der Bedingung 3 verteilt werden, nämlich dadurch, daß man setzt

$$\frac{u}{U^2} = \frac{f}{F^2} \frac{\partial f}{\partial u}; \quad \frac{r}{R^2} = \frac{f}{F^2} \frac{\partial f}{\partial r}; \quad \frac{s}{S^2} = \frac{f}{F^2} \frac{\partial f}{\partial s} \dots \quad 6.$$

Denn multipliziert man die Gl. 6 mit  $u$ , bez.  $r$ , bez.  $s \dots$  und addiert sie dann, so folgt, da  $f = u \partial f / \partial u + r \partial f / \partial r + s \partial f / \partial s$  definiert wurde (S. 25),

$$\sum \left( \frac{u^2}{U^2} + \frac{r^2}{R^2} + \frac{s^2}{S^2} + \dots \right) = \sum \frac{f}{F^2} \left( u \frac{\partial f}{\partial u} + r \frac{\partial f}{\partial r} + s \frac{\partial f}{\partial s} + \dots \right) = \sum \frac{f^2}{F^2}.$$

Der Ausdruck rechts ist aber die Größe, welche laut Bedingung 4 bei der Bestimmung der Konstanten zum Minimum gemacht wurde.

Im vorigen wird angenommen, daß jeder Beobachtungssatz für sich in den Gleichungen auftritt. Über allgemeinere Fälle vgl. Helmert, Ausgleichsrechnung.

#### 4. Korrekturen und Korrektionsrechnungen.

Die gesuchten Resultate gehen selten glatt aus den Beobachtungen hervor; die Übung im Anbringen der Korrekturen ist eine der wesentlichsten Bedingungen des genauen und trotzdem bequemen physikalischen Arbeitens. Mit steigendem Anspruch auf Genauigkeit wächst sowohl die Anzahl der zu berücksichtigenden Nebeneinflüsse, wie die Schwierigkeit, sie zu eliminieren, so daß hierin oft der größere Teil der Arbeit besteht.

Zu den Ursachen der Korrekturen gehören erstens Instrumentalfehler, wie die Ungleicharmigkeit der Wage, Abweichungen von genauer Proportionalität zwischen Ursachen und Wirkungen, z. B. bei Ausschlagswinkeln, die Abweichungen von genähert geltenden Gesetzen, wie bei magnetischen Fernwirkungen u. dgl. Ferner die Nebeneinflüsse, besonders die von der Atmosphäre herrührenden, wie der Auftrieb der Körper in der Luft, die Wirkungen der Luftfeuchtigkeit, die Barometerschwankungen, vor allem aber die Einflüsse der Temperatur, welche sich auf fast sämtliche Eigenschaften der Körper erstrecken.

Berücksichtigt man diese Umstände nicht, so wird das entstehende Rohprodukt der Arbeit meistens viel fehlerhafter ausfallen, als der Beobachter denkt. Eine Einschränkung ist andererseits auch unvermeidlich, denn sonst kann eine einzige Messung, z. B. von einer Pendellänge, einem elektrischen Leitvermögen, ja von einer Masse zu einer umfangreichen Arbeit werden.

Es ist nötig, sich von vornherein über den Betrag der Korrekturen zu orientieren, und sodann, sie auf möglichst einfache Weise in die Rechnung aufzunehmen. Wie weit man die Korrekturen berücksichtigen kann, hängt von äußeren Um-

ständen und von der Grenze ab, welche auch hier durch die Fehler der Beobachtung sowie durch die unvollkommene Kenntnis der Naturgesetze und der in diesen vorkommenden Zahlenwerte gesteckt ist. Andererseits aber ist es oft überflüssig, die Genauigkeit der Korrektur bis zu dieser Grenze zu führen; es genügt vielmehr offenbar, so weit zu gehen, daß der vernachlässigte Teil der Korrekturen erheblich kleiner wird als der mögliche Einfluß der Beobachtungsfehler. Hieraus ergeben sich ähnliche Kürzungsregeln, wie früher für die Fehlerrechnung.

Eine der einfachsten physikalischen Messungen ist z. B. die Massenbestimmung durch Wägung. Hier bestehen zunächst die eigentlichen Beobachtungsfehler, welche aus der Unvollkommenheit unserer Gesichtswahrnehmung und des Urteils über dieselbe, sowie aus einigen nicht zu berechnenden Mängeln der Wage, wie Reibung, Veränderlichkeit der Hebelarme usw., zusammengesetzt sind. Auch die fehlerfreie Herstellung oder Prüfung eines Gewichtssatzes ist unmöglich. Indessen werden keineswegs besonders ausgezeichnete Instrumente oder feine Beobachtungen vorausgesetzt, damit andere ebenfalls unvermeidliche, aber ihrer Größe nach bestimmbare und daher zu eliminierende Fehler merklich werden, welche, wo Genauigkeit beansprucht wird, berücksichtigt werden müssen. Hierher gehört erstens die Ungleicharmigkeit der Wage, welche bei größeren Gewichten in der Regel einen merklichen Einfluß hat. Sie wird nach 13 eliminiert.

Zweitens erleiden die Körper einen Gewichtsverlust durch die verdrängte Luft, welcher schon bei einer Krämerwage, die bei 1 kg Belastung noch 1 gr anzeigt, größer werden kann als der Wägungsfehler. Um die Wägung auf den leeren Raum zu reduzieren, muß man die Dichtigkeit der Luft kennen, eine innerhalb gewisser Grenzen veränderliche Größe. Aber obwohl es nur bei einer sehr rohen Wägung gestattet ist, die Korrektur zu unterlassen, so läßt sich leicht überschlagen, daß für gewöhnliche Ansprüche auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen die Veränderungen der Dichtigkeit der Luft nicht berücksichtigt zu werden brauchen; man darf mit einem Mittelwert rechnen. Indem man sich entsprechend auch auf eine genäherte Ausrechnung der Korrektur beschränkt oder eine Tabelle benutzt, wird die erhebliche Verbesserung des Resultates sehr einfach.

Mühsamer wird die Arbeit, wenn die mittlere Luftdichtigkeit nicht genügt; dann muß noch die Temperatur und der Druck der Luft beobachtet werden. Dieser wird aber nicht aus der bloßen Ablesung am Barometer erhalten, sondern da Quecksilber und Maßstab sich mit ihrer Temperatur ausdehnen, so ist auch diese zu berücksichtigen. Auch die Veränderlichkeit der Schwere an der Erdoberfläche hat einen Einfluß. Endlich hängt die Dichtigkeit der Luft von ihrer Feuchtigkeit ab, die also bei feinen Wägungen auch bestimmt und in Rechnung gesetzt werden muß.

In ähnlicher Weise treten Korrekturen in die meisten Aufgaben ein, vorzüglich auch durch die wechselnde Temperatur.

Die genaue Durchführung solcher Nebenbeobachtungen und Rechnungen ist häufig eine große Arbeit. Durch das Verhältnis der Größe der Korrekturen zu dem verlangten oder erreichbaren Maß der Genauigkeit wird der Umfang des Notwendigen vorgezeichnet.

Zur Rechnung wird man oft die Näherungsformeln auf S. 9 u. 10 gebrauchen.

Beispiele. 1. Eine der gebräuchlichsten Kürzungen ist das Darstellen des kubischen Ausdehnungskoeffizienten durch den linearen  $\beta$  als  $3\beta$ . Streng entspricht einer Änderung der Lineardimensionen im Verhältnis  $1 + \beta t$  das Volumenverhältnis  $(1 + \beta t)^3 = 1 + 3\beta t + 3\beta^2 t^2 + \beta^3 t^3$ . Aber für fast alle festen Körper ist  $\beta < 0,00003$ , so daß für  $t = 100^\circ$  der vernachlässigte Teil  $3\beta^2 t^2$  nur  $< 0,000027$  oder  $\frac{1}{37000}$  des Ganzen ist. Nur wenn so kleine Größen in Betracht kommen, dürfte man die gekürzte Rechnung nicht anwenden. In einem solchen Falle aber kommt zugleich in Betracht, daß der Ausdehnungskoeffizient selbst sich mit der Temperatur ändert. Ganz ohne merklichen Einfluß wird  $\beta^3 t^3$ .

2. In 37 wird bei der Reduktion des Barometers auf  $0^\circ$  die Ausdehnung des Quecksilbers als Korrekturengröße behandelt, indem  $l/(1 + 0,00018t) = l - 0,00018lt$  (Formel 4, S. 9) gesetzt wird. Dabei vernachlässigt man höhere Potenzen von  $0,00018t$ . Man sieht aber, daß selbst für  $t = 30^\circ$  schon die nächste Potenz nur  $0,00003$  beträgt, also mit  $l = 760$  mm multipliziert nur etwa  $\frac{1}{45}$  mm, eine hier fast immer zu vernachlässigende Größe liefert. — Unerlaubt dagegen ist es meistens, die 20 mal größere Ausdehnung der Gase ebenso zu behandeln.

3. Wird das Gewicht eines Körpers durch Doppelwägung (13) bestimmt, und hat man auf der einen Seite das Gewicht  $p_1$ , auf der anderen  $p_2$  gefunden, so ist streng genommen  $p = \sqrt{p_1 p_2}$  das wirkliche Gewicht. Anstatt dieses geometrischen Mittels darf aber das arithmetische  $\frac{1}{2}(p_1 + p_2)$  gesetzt werden (Formel 9, S. 10). Denn setzt man  $p_1 = p + \delta$ ,  $p_2 = p - \delta$ , wo eben  $p = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)$  ist, so wird (Formel 3)

$$\sqrt{p_1 p_2} = \sqrt{p^2 - \delta^2} = p \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{p^2}} = p \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{p^2}\right).$$

Nun müßte eine Wage sehr schlecht justiert sein, wenn  $\delta/p$  den Wert  $1/1000$  erreichte. In diesem Falle wäre  $\frac{1}{2} \delta^2/p^2 = \frac{1}{2}$  Milliontel, eine Größe, welche im Verhältnis zu 1 jedenfalls nicht in Betracht kommt, wenn man mit einer solchen Wage wägt.

Über graphische Methoden bei Korrekturen s. z. B. Mehmke, Wied. Ann. 41, 892. 1890; Maurer, Archiv d. Deut. Seewarte 1894 Nr. 6.

## 5. Interpolation.

Oft soll eine Größe  $y$ , die von einer anderen  $x$  abhängt, für einen ganz bestimmten Wert von  $x$  ermittelt werden, wäh-

rend zusammengehörige Werte nur in der Nachbarschaft bekannt sind. — Ähnlich besteht die Aufgabe einer Beobachtung häufig darin, die Bedingungen festzustellen, durch welche eine bestimmte Einstellung des Beobachtungsobjektes entsteht. Es ist jedoch oft mühsam oder sogar unmöglich, die Verhältnisse ganz genau bis zur Erfüllung dieser Forderung einzurichten.

So ist es meistens mit Schwierigkeiten verknüpft, die Temperatur eines Körpers auf einem vorbestimmten Grade, bei welchem etwa sein Volumen, seine Elastizität, sein elektrisches Leitungsvermögen bekannt sein sollen, genau zu erhalten; bei einer Wägung die Gewichtstücke gerade so abzapfen, daß der Zeiger auf Null steht, kostet, wenn es überhaupt möglich ist, Zeit. Ähnliches gilt, wenn galvanische Leitungen so abgeglichen werden sollen, daß eine Galvanometernadel einen bestimmten Teilstrich anzeigt.

In solchen sehr häufigen Fällen kann man oft aus Beobachtungen in der Nachbarschaft die genauen gesuchten Verhältnisse interpolieren und dadurch Vorteile in der Einfachheit der Hilfsmittel, im Zeitaufwand und dazu noch in der Genauigkeit erzielen.

Es sei  $x_0$  der Punkt, für den die Größe  $y_0$  gesucht wird, und man kenne die Nachbarwerte  $y_1$  für  $x_1$  und  $y_2$  für  $x_2$ , wobei  $x_1$  und  $x_2$  womöglich auf verschiedenen Seiten von  $x_0$  genommen werden. — Liegen die Einstellungen so nahe bei einander und bei  $x_0$ , daß innerhalb dieser Grenzen die Änderung von  $y$  der Änderung von  $x$  proportional ist, so gilt

$$(y_0 - y_1) : (x_0 - x_1) = (y_2 - y_1) : (x_2 - x_1),$$

woraus 
$$y_0 = y_1 + (x_0 - x_1) \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}.$$

Beispiele siehe unter anderem in 10 und 90.

Ist die obige Voraussetzung nicht erfüllt, so werden zur Interpolation, wenn das Gesetz des Wachstums nicht bekannt ist, mindestens drei benachbarte Beobachtungen verlangt. Für die Rechnung sind Formeln z. B. von Lagrange und Gauß gegeben.

Vgl. Weinstein, Physik. Maßbest. § 291.

Meist wird im letzteren Falle die graphische Interpolation (6) angewandt.

## 6. Graphische Darstellung von Beobachtungen.

Eine Größe  $y$  sei zu mehreren Werten einer anderen Größe  $x$ , von der sie abhängt, beobachtet worden, etwa die Empfindlich-

keit einer Wage zu verschiedenen Belastungen, die Skalenteile eines Spektralapparats zu bekannten Lichtwellenlängen, das spezifische Gewicht oder eine andere Eigenschaft einer Lösung zu mehreren Konzentrationen derselben, oder Volumina, elektromotorische Kräfte, Löslichkeiten, Leitvermögen u. dgl. zu verschiedenen Temperaturen. In jedem Falle erlangt man dann am raschesten eine Übersicht über den gegenseitigen Zusammenhang der Größen, auch über ihren regelmäßigen Verlauf, wenn man sie geometrisch darstellt, indem man in Koordinatenpapier  $x$  als Abszisse und  $y$  als Ordinate einträgt. Wenn, wie es häufig vorkommt, ein einfaches mathematisches Gesetz für die Abhängigkeit der einen Größe von der anderen nicht bekannt ist, so gewährt diese graphische Darstellung, indem die eingetragenen Punkte durch eine Kurve verbunden werden, die einzige Übersicht über ihren Zusammenhang.

Graphische Ausgleichung von Fehlern. Diese geometrische Darstellung gemessener Werte kann, wie leicht zu sehen, zur Kontrolle bez. zur Verbesserung von Beobachtungen dienen. Denn Beobachtungsfehler machen sich in Unregelmäßigkeiten der Zeichnung geltend, man kann aber häufig den richtigen Verlauf trotz den Unregelmäßigkeiten erkennen und eine ausgleichende Kurve durchziehen. Vorsichtig aber muß dies Verfahren gehandhabt werden; es verleitet leicht zu Irrtümern, besonders an den Enden der Kurven.

## 7. Über die Genauigkeit von Messungen. Zahlenrechnen.

Die vornehmste Regel bei einer Messung ist, daß die Genauigkeit des Resultates den Grundlagen und dem Zweck nach richtig beurteilt wird. Eine Überschätzung liegt einerseits vor, wenn man sich oder andere durch eine übertriebene Anzahl von Ziffern über die Genauigkeit täuscht. Derselbe Fehler liegt aber öfter noch in der Form vor, daß man sich durch eine von vornherein begangene Überschätzung des Endergebnisses dazu verführen läßt, einzelne Teile der Arbeit mit zweckloser Sorgfalt auszuführen oder Korrekturen mit unnötiger Genauigkeit zu behandeln. Eine Dichtigkeitsbestimmung mit direkter Volumausmessung von  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> Unsicherheit oder die Herstellung einer Lösung von einem Salze, dessen Masse wegen Hygroskopie auf 1% unbekannt bleibt, läßt sich nicht wesentlich dadurch verbessern, daß man auf 1 mg genau wägt. Wird das Leitvermögen eines Elektrolytes gemessen, dessen Temperatur auf  $\pm \frac{1}{2}^{\circ}$  bekannt ist, so folgt aus letzterem Umstände allein etwa 1% Unsicherheit,

die sich auch nicht dadurch vermindern läßt, daß man das Leitvermögen selbst besonders genau bestimmt.

Überhaupt wird bei Messungen nicht selten eine unnötige Genauigkeit angestrebt und Mühe dadurch verschwendet. Dies ist u. a. bei solchen Objekten zu beachten, die an sich nicht scharf definiert sind. Dazu gehören z. B. die Eigenschaften vieler fester Substanzen, ganz besonders organischer. Von diesen lassen sich ihre Dichte, Elastizität, Festigkeit, elektrische und thermische Eigenschaften, z. B. die verschiedenen Leitvermögen, als Eigenschaften der Substanz durchaus nicht genau bestimmen, weil sie eben nicht in bestimmter Größe vorhanden sind, sondern von nicht genau definierbaren Eigenschaften, etwa vom hygroskopischen Zustande, abhängen, und weil sie meistens sogar innerhalb des untersuchten Stückes schwanken. Das spezifische Gewicht einer Holzart auf  $\frac{1}{10000}$  anzugeben hat überhaupt keinen Sinn.

Zu den gewöhnlichsten Formen der Unterschätzung einer Genauigkeit des Resultates andererseits gehört das Übersehen oder ungenügende Behandeln von Nebenumständen während der Messung. Vor allem gilt dies von der Temperatur; diese, man darf beinahe sagen unter allen Umständen, zu beachten, ist eine Vorsicht, die der Beobachter sich nicht früh genug angewöhnen kann und die besonders dann am Platze ist, wenn man den Temperatureinfluß auf einen Vorgang noch nicht kennt.

Kritik nach beiden Seiten bildet die Vorbedingung zweckentsprechenden Arbeitens.

### Zahlenrechnen.

Das nämliche gilt von einer kritischen Behandlung der Zahl. Die numerische Berechnung der Resultate läßt sich nur mit einer beschränkten Anzahl von Ziffern ausführen, was bei den meisten Rechenoperationen die vollständige Genauigkeit ausschließt. Meistens würde die letztere auch zwecklos sein.

Im allgemeinen halte man die Regel fest, das Resultat in so vielen Ziffern mitzuteilen, daß die letzte wegen der Beobachtungsfehler keinen Anspruch auf Genauigkeit macht, daß die vorletzte aber für ziemlich richtig gelten kann. Im Zweifelfalle eher eine Stelle zu viel als zu wenig!

Der Rechnung nach sollen alle mitgeteilten Ziffern richtig sein! Hiernach muß wenigstens eine längere, beispielsweise logarithmische Rechnung, welche, durch das Vernachlässigen der späteren Ziffern, die letzte Stelle nach und nach um einige Einheiten fälschen kann, mit einer Stelle mehr geführt werden, als man mitteilen will; angehängte oder einen Dezimalbruch beginnende Nullen bleiben hier außer Betracht. Bei dem Abstoßen der letzten Ziffer wird, wenn sie mehr als 5 beträgt, die vorletzte bekanntlich um 1 erhöht.

Ein übertrieben genaues Rechnen gehört zu den gewöhnlichsten Fehlern. Es wird z. B. das Volumen  $v$  eines rechteckigen Körpers durch Ausmessen der drei Dimensionen bestimmt. Die letzteren seien etwa gleich 10,5 15,7 30,9 mm gefunden. Das genaue rechnerische Resultat

$v = 5093,865 \text{ mm}^3$  mitzuteilen würde kritiklos sein. Denn ein Fehler bei dem Ausmessen um je  $\frac{1}{20} \text{ mm}$  kann das Resultat bis zu  $50 \text{ mm}^3$  zu groß oder zu klein gemacht haben. Es genügt also  $v = 5090$  oder äußerstenfalls  $5094$  zu berechnen, also abgekürzt zu multiplizieren oder mit 4stelligen Logarithmen zu rechnen. Auf etwa 1 Promille genau kann auch ein gewöhnlicher Rechenschieber arbeiten. Umgekehrt findet man oft Divisionen auf zu wenige Stellen ausgeführt, vielleicht ein spezifisches Gewicht mittels Wägungen auf Zehntel mg mit einer feinen Wage bestimmt und schließlich  $= 2,5$  berechnet, während vielleicht die 4te Dezimale noch richtig sein könnte.

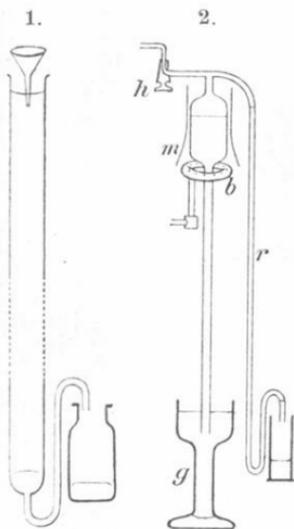
Für genauere nicht logarithmische Rechnungen sind außer der Rechenmaschine u. a. die Crelle'schen Rechentafeln geeignet.

## 8. Technisches.

**1. Reines Quecksilber.** Das in eisernen Flaschen aus Idria bezogene Quecksilber genügt nach Filtrieren für die meisten Zwecke. Zum Gebrauch in kleinen Mengen ist ein Fläschchen mit Auslaufspitze bequem.

Getrocknet wird Quecksilber oberflächlich mit Fließpapier, vollkommener durch Erwärmen in einer reinen eisernen oder Porzellan-Schale auf etwa  $150^\circ$  unter Umrühren. Staub entfernt man mittels Filtrierens, am einfachsten durch ein gewöhnliches, bei größerem Druck mehrfach genommenes Filter mit einem oder einigen feinen Löchern an der Spitze. Fett wird durch Ausschütteln mit etwas Kali- oder Natronlauge oder Benzol

und Alkohol beseitigt, fremde unedle Metalle und Oxyd zieht man durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure oder Lösungen von Eisenchlorid oder doppeltchromsaurem Kali aus; natürlich unter wiederholtem gründlichen Nachschütteln mit Wasser. Oder man läßt das Quecksilber aus einem mit mehreren ganz feinen Öffnungen versehenen, z. B. durch ein Stückchen Bambusröhr geschlossenen Trichter durch 1 bis  $1\frac{1}{2} \text{ m}$  hohe Säulen der genannten Flüssigkeiten und schließlich durch Wasser laufen. Ein aufgebogener unterer Fortsatz des Rohres (Fig. 1) fängt das Quecksilber auf, welches durch seinen Druck die Flüssigkeitssäule hält und im Überschuß abfließt.



Schwer flüchtige Metalle entfernt man durch Abdestillieren des Quecksilbers, am besten im Vakuum, d. h. in barometerähnlichen Vorrichtungen (Fig. 2). Durch den fettfreien (s. Nr. 25) Hahn  $h$  hindurch wird das Quecksilber aus dem Vorrat in  $g$  mit der Luftpumpe gehoben; die Öffnung von  $r$  läßt man dabei in Quecksilber tauchen. Ist das Kühlrohr  $r$  hinreichend eng, so gelingt es, durch Heben des Gefäßes  $g$  Gase,

welche über dem Quecksilber geblieben oder während der Destillation ausgeschieden sind, mit dem überfließenden Quecksilber auszutreiben, falls sie nicht von selbst mit dem Quecksilber in *r* abwärts wandern. Die Wärme des kleinen Rundbrenners *b* wird durch den Mantel *m* zusammengehalten. S. z. B. Weinhold, Carl's Rep. 23, 791. 1887; Leonh. Weber ib. 15, 1. 1879; Dunstan u. Dymond, bei denen die Luftpumpe wegfällt, Phil. Mag. 29, 367. 1890; Pollak, Ann. d. Ph. 15, 1049. 1904.

Gegen flüchtigere Metalle dient elektrolytische Destillation: das Quecksilber kommt auf den Boden eines breiten Gefäßes als Anode in eine etwas angesäuerte Lösung von Merkurinitrat; in derselben Lösung steht ein kleineres Gefäß mit Platinkathode. Durch einen Strom (etwa  $0,01 \text{ A/cm}^2$ ) wird das Quecksilber gelöst und unter Zurücklassung der oxydierbaren Metalle niedergeschlagen. Jaeger, ZS f. Instr. 1892, 354.

2. Reines Wasser. Zu Kühlröhren beim Destillieren pflegt man Silber, Zinn oder Glas zu verwenden. Glas gibt anfangs Bestandteile ab, was aber bei guten Sorten (vgl. 4) mit der Zeit aufhört. Hartnäckig können eingetrocknete feste Verunreinigungen übergespritzten Wassers stören. — Das Stoßen in Glasgefäßen wird durch Metallstückchen (Platin) vermindert. — Das zuerst übergegangene Wasser ist häufig wegen mitgerissener flüchtiger Verunreinigungen schlechter als der Vorrat.

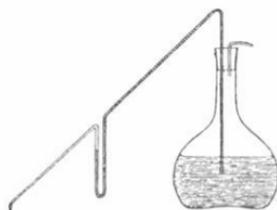
Unvermeidlich ist die Verunreinigung des Destillates durch atmosphärische Kohlensäure, besonders wenn diese durch Flammen oder Atmung vermehrt ist. Im letzteren Falle kann das Destillat durch Schütteln oder besser durch einen Luftstrom verbessert werden, der mittels der Wasserluftpumpe in einer Waschflasche aus einer engen Rohröffnung in kleinen Blasen durchgesaugt wird. Gründlicher reinigt ein Luftstrom, der über Ätzkali oder Natronkalk oder durch eine Waschflasche mit verdünnter Alkalilösung geleitet worden ist. Langsamer wirkt das Anstreichen des äußeren Flaschenhalses mit gutem gelöschten Kalk und Überstülpen eines Glases, welches die Kommunikation der Luft über dem Wasser mit dem Kalk gestattet; Fig.



Verunreinigungen lassen sich auch durch Ausfrieren beseitigen, indem man den nicht gefrorenen Teil weggießt. Oberflächlich abgespültes Natureis kann schon ein gutes Wasser liefern.

Bei der Aufbewahrung in Glas löst das Wasser, je nach der Glasorte rascher oder langsamer, mehr oder weniger Bestandteile, besonders Alkali, aus den Wänden. Vorzüglich ist Jenaer Glas 59. Vgl. Nr. 4.

Nach dem Einblasen in Spritzflaschen sauge man die kohlenstoffhaltige Luft sofort zurück. — Vielfach bequem ist für feinere Zwecke eine Flasche mit Heberrohr, beides aus gutem Glase; Fig. Nach dem Ausfließen bringt man durch Zurückneigen das äußere Niveau in den Siphon zurück.



Vgl. über Wasser und Luft ZS f. phys. Ch. 42, 198. 1902.

Das feinste Prüfungsmittel auf unorganische gelöste Stoffe ist das elektrische Leitvermögen (96). Gutes Wasser hat etwa  $10^{-6}$ ; durch Entziehen der Kohlensäure (vgl. oben) kann man auf etwa  $0,5 \cdot 10^{-6}$  kommen.

**3. Bereitung von Gasen.** Man erhält: Wasserstoff aus reinem Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. — Sauerstoff durch Erhitzen von 700 gr chlorsaurem Kali mit 100 gr Braunstein, wobei man beigemischtes Chlor durch Ätzkali absorbieren läßt. Rein wird der Sauerstoff aus Kaliumpermanganat oder in kleineren Mengen aus Quecksilberoxyd dargestellt. Beide Gase können auch elektrolytisch bereitet werden. — Reinen Stickstoff: das Erhitzen einer Lösung von 185 gr  $\text{NaNO}_2$ , 185  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 95  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 900 ccm Wasser gibt 80 Liter. Stickstoff mit den atmosphärischen Beimengungen wird erhalten, wenn Luft durch eine Waschflasche mit konzentrierter Ammoniaklösung, dann über glühende Kupferspäne geschickt und getrocknet wird. — Helium durch Erhitzen von Monazitsand (Cleveit; Samarskit) in einer Wasserstoffatmosphäre. — Argon aus Luft durch Überleiten über glühendes Magnesium oder besser Calcium, welche O, N und  $\text{CO}_2$  absorbieren; Ramsay u. Travers, ZS f. phys. Ch. 28, 241. 1899. (Über die Abscheidung von Krypton und Xenon s. ibid. 38, 641. 1901.) Noch ergiebiger (in 2 Tagen 11 Lit.): Absorption der aktiven Gase durch ein Gemisch von 90% Calciumcarbid mit 10%  $\text{CaCl}_2$  im Eisengefäß bei  $800^\circ$ ; F. Fischer u. Ringe, Ber. D. ch. Ges. 1908, 2017. — Kohlensäure aus reinem Marmor mit Salzsäure. — Kohlenoxyd durch Erhitzen einer Mischung von 1 T. Natriumformiat, 6 T. Schwefelsäure und 3 T. Wasser. — Ammoniak aus konzentrierter wässriger Lösung, die, bei etwa  $30^\circ$  siedend, fast nur Ammoniak abgibt. — Schweflige Säure durch Erhitzen konzentrierter Schwefelsäure mit Kupferspänen oder durch Auftropfen von verdünnter Schwefelsäure auf Natriumbisulfitlauge. — Chlor aus Braunstein und Salzsäure.

**Reinigen der Gase.** Meistens durch vorgelegte Absorptionsmittel, entweder in Waschflaschen, wobei das Gas in kleinen Blasen nicht zu rasch durchtreten soll, oder auch in fester Gestalt. (Über eine rotierende Schlauchpumpe zum Wiederholen der Zirkulation s. Prytz, ZS f. Instr. 1905, 193; auch Bose, Gött. Nachr. 1906, 280.) Als Vorlagen dienen: Wasser gegen mitgerissene Salze, Säuren oder Alkalien; gegen Säuren sicherer alkalische Lösungen (doppeltkohlensaures Natron, wenn Kohlensäure gewaschen wird); gegen flüchtiges Alkali Schwefelsäure- oder Phosphorsäurelösung; gegen Sauerstoff alkalische Pyrogalllösung (Rezept von Hempel: 5 gr Pyr. in 15 gr Wasser, kurz vor dem Gebrauch gemischt mit 120 gr Ätzkali in 80 gr Wasser gelöst) oder glühende Kupferspäne; gegen Wasserstoff glüh. Kupferoxyd; gegen Organisches (z. B. Kohlenwasserstoffe) übermangansaures Kali oder „Bleichchromat“. — Auch Überleiten durch Glasröhren z. B. mit zerkleinertem Ätzkali, oder Bimsstein mit Schwefelsäure. — Wasserstoff kann man, nach dem Waschen mit einer alkalisch gemachten Lösung von  $\text{KMnO}_4$ , welche Säuren, auch Arsen zurückhält

und Kohlenwasserstoffe zerstört, getrocknet von ausgeglühtem Palladiumschwamm absorbieren lassen und durch Erhitzen unter Luftabschluß später wieder frei machen. — Über Reinigung durch Kondensieren und fraktioniertes Destillieren s. z. B. Ramsay u. Travers l. c.; Moissan, Ann. chim. ph. (8) 8, 74. 1906; Kam. Onnes, ZS f. Instr. 1907, 223. — Reinigen von Edelgasen (Argon, Helium usw.) in geschlossenen Behältern: die chemisch aktiven Gase werden durch Calcium absorbiert (Maquenne, Soddy), welches, z. B. elektrisch, etwa durch induzierten Wechselstrom, zu schwacher Rotglut erhitzt ist. Soddy, Proc. R. S. A 78, 429. 1907. — Wertvolle Anleitungen bei Travers, Exp. Untersuchungen von Gasen, deutsch von Estreicher, Brschw. 1905.

**Trockenmittel.** Man führt das Gas über Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium, oder Bimsstein mit konzentrierter Schwefelsäure, oder durch eine Waschflasche mit letzterer, am sichersten über wasserfreie Phosphorsäure in einem langen Rohr. — Mit Auswahl ist auch langsames Durchleiten durch ein in fester Kohlensäure oder flüssiger Luft gekühltes Rohr brauchbar.

Käuflich in Bomben sind: H, O (in 95 und 99 % Reinheit), N, Cl, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O. — Luft, Sauerstoff, Stickstoff, flüssig in Dewarschen Flaschen liefert die Gesellsch. f. Markt- u. Kühlhallen, Berlin. — Vgl. Teichmann, Kompr. u. verflüss. Gase, Halle 1908.

**4. Glassorten.** Die Löslichkeit der Glassorten im Wasser und ihre damit zusammenhängenden hygroskopischen Eigenschaften sind von sehr ungleicher Größe. 1 qdm gibt bei den besten Gläsern in gewöhnlicher Temperatur täglich etwa 0,002, bei schlechten bis zu 0,2 mg Substanz in Lösung. Temperatursteigerung beschleunigt den Angriff ungeheuer stark. Haltbar ist gutes Jenaer Geräteglas und besonders Nr. 59. Eine Schätzung der Güte eines Gefäßes ergibt sich am einfachsten aus der Haltbarkeit der Wasserfüllung selbst mittels des elektrischen Leitvermögens (96). Rascher gewinnt man ein Urteil, wenn man das Glas im Stahlmörser und der Achat-Reibschale unter Vermeidung von Verunreinigung fein pulverisiert und einen Wasseraufguß auf sein Leitvermögen oder durch Eindampfen auf blankem Platin auf seinen Gehalt an fester Substanz prüft. Auch die hygroskopische Wasseranziehung liefert, bei Pulvern aus der Gewichtszunahme, bei größeren Flächen nach der elektrischen Isolierung in feuchter Luft beurteilt, eine Prüfung der Güte. — Oder man bringt die Glasfläche in mit Wasser gesättigten Äther, der mit etwa  $\frac{1}{10}$  % Eosin gefärbt ist. Je löslicher das Glas, desto intensiver färbt es sich im allgemeinen; s. Mylius, ZS f. anorg. Ch. 55, 233. 1907. — In einer Salzsäure-Atmosphäre bekommen schlechte Gläser eine stärkere Trübung als gute (R. Weber).

Gute und mittlere Gläser werden mit der Zeit durch den Gebrauch, insbesondere auch durch Behandeln mit warmem Wasser, besser.

S. u. a die Abhandlungen von Warburg u. Ihmori, Mylius u. Förster, R. Weber, E. Pfeiffer, Schott, F. Kohlrausch in Wied. Ann., Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., ZS f. Instr., ZS f. analyt. Chem., ZS d. Vereins z. Beförd. d.

Gewerbefleißes. Über die ältere Literatur vgl. z. B. Kohlrausch, Wied. Ann. 44, 577. 1891. — S. auch Hovestadt, Jenaer Glas etc., Jena 1900.

5. **Physikalische Eigenschaften verschiedener Gläser.** Von einheitlicher Beschaffenheit moderner Glassorten kann bei deren sehr verschiedener Zusammensetzung nicht mehr die Rede sein, selbst wenn man von den spezifisch optischen Gläsern absieht. Die folgenden Zahlen bedeuten die Grenzen der Eigenschaften von Gläsern für gewöhnliche Zwecke; in Klammern sind extreme Werte angegeben.

Dichtigkeit	$s =$	2,4 (2,3)	bis	2,6 (5,9)
Kub. Temp.-Ausd.-Koeff.	$\alpha = 0,0000$	18 (11)	„	31 (34)
Spez. Wärme	$c =$	0, 18 (08)	„	21 (23)
Wärmeleitvermögen	$k =$	0,00 18 (11)	„	20 (22)
Elast.-Modul	$E = 100 \times$	59 (47)	„	75 (79) kg/mm <sup>2</sup>
Lichtbrechungsverhältnis	$n =$	1,51 (1,50)	„	1,53 (1,75)
Jenaer Thermometerglas XVI	$s = 2,58$	$\alpha = 0,04234$	$c = 0,19$	$n = 1,527$
„	59	$s = 2,37$	$\alpha = 0,04174$	$c = 0,19$ $n = 1,497$

Aus der bekannten Zusammensetzung eines Glases kann man die Eigenschaften genähert nach dem Ausdruck  $C_1 m_1 + C_2 m_2 + C_3 m_3 \dots$  berechnen, wenn 1 Gew.-Teil Glas  $m_1, m_2 \dots$  Teile der einzelnen Stoffe enthält und wenn jeder die Konstante  $C$  der folgenden Tabelle bekommt:

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	BaO	ZnO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
für $\alpha$ 0,000	008	001	085	100	050	030	018	030	050
für $c$ 0,	101	237	186	267	190	067	125	051	207
für $E$ 100 $\times$	65	20	71	100	100	100	15	47	160
für $1/s$ 0,	435	526	357	385	303	143	169	104	244.

Winkelmann u. Schott, Wied. Ann. 49, 401. 1893; 51, 697, 730. 1894; Winkelmann, 61, 105. 1897; s. auch Hovestadt, Jenaer Glas etc., Jena 1900.

Ein gutes Thüringer Glas wird durchschnittlich etwa 0,70 SiO<sub>2</sub>, 0,06 K<sub>2</sub>O, 0,12 Na<sub>2</sub>O, 0,10 CaO, 0,02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben.

6. **Glas versilbern.** Dies geschieht durch Mischen zweier Lösungen A und B. Nach Böttger: A) Man löst 5 gr Silbernitrat in destilliertem Wasser, versetzt mit Ammoniak, bis der Niederschlag beim Umrühren fast vollständig verschwindet, filtriert und verdünnt auf 500 cem. B) 1 gr Silbernitrat, in etwas Wasser gelöst, wird in  $\frac{1}{2}$  l siedendes Wasser eingegossen. Dazu setzt man 0,83 gr Seignettesalz, läßt kurze Zeit sieden bis der entstandene Niederschlag grau aussieht, und filtriert heiß. Die Lösungen halten sich im Dunkeln einige Monate. — Statt dessen wird als schneller wirkende Lösung B mehr empfohlen (Lumière) eine 1prozentige Lösung von Formaldehyd; 40 % Lösung ist käuflich.

Andere Rezepte, mit Anwendung von Zucker- und (kohlenstofffreier!) Alkalilösung z. B.: Martin, Pogg. Ann. 120, 335. 1863; Lohse, Jahrbuch für Photographie, 1887; Jzarn, C. R. 135, 240. 1902.

Die gut (mit Salpetersäure, Ätzkali, Alkohol) gereinigte Glasfläche wird einige mm hoch mit einer soeben hergestellten Mischung aus gleichen

Raumteilen der Lösungen A und B (von der Formaldehydlösung nur die Hälfte) bedeckt oder besser nach unten gerichtet in dieses Gemisch eingesenkt. Nach etwa einer Stunde (5 bis 10 min bei der Formaldehydlösung) ist die Reduktion beendet; die Platte wird abgespült, die Operation erneuert usf., bis die Schicht genügend dick ist. Falls sie als Außenspiegel dienen soll, poliert man nach dem Trocknen vorsichtig, etwa mit dem Handballen. Für Innenspiegel darf man die Reaktion dadurch beschleunigen, daß man die Böttger'sche Lösung B vor der Mischung auf etwa 70° erwärmt. Zum Schutz kann schließlich das Silber mit einem Lack überzogen werden; dünne Spiegel verziehen sich allerdings hierdurch leicht, auch weil die meisten Lacke, selbst Schellack, ein wenig hygroskopisch sind. — Zur Erzielung dünner, gleichmäßig durchscheinender Schichten soll man die Lösung während der Reaktion in Bewegung halten.

**6a. Spiegel durch Kathodenzerstäubung.** Der dazu nötige hochgespannte Gleichstrom kann einem Induktorium mit Hilfe eines Gleichrichters (80 II) entnommen werden. Das hohe Vakuum (0,01 bis 0,02 mm) wird, um Quecksilberdampf auszuschließen, mittels gekühlter Holzkohle (s. Nr. 24) bewirkt. Anordnungen z. B. bei Leithäuser, ZS f. Instr. 1908, 113.

**7. Glas platinieren.** Nach Kundt: 3 gr Platinchlorid, in 10 ccm abs. Alkohol gelöst, werden mit 30 ccm konzentrierter alkoholischer Lösung von Borsäure versetzt. Hierzu kommt die doppelte Menge einer Mischung von venezianischem Terpentin und Lavendelöl, je nach der beabsichtigten Dickflüssigkeit in verschiedenem Verhältnis. Für optisch brauchbare Spiegel wird ein Tropfen von mäßig dünnflüssiger Lösung aufgebracht und eine zweite Glasplatte aufgelegt, so daß sich zwischen beiden eine dünne Flüssigkeitsschicht bildet. Man zieht die Platten voneinander ab und erwärmt langsam in einem vorn offenen Muffelofen zu ganz schwacher Rotglut.

Um Glas zu löten, bestreicht man es mit dickflüssiger Lösung und erwärmt über der Flamme langsam zur Rotglut. Das eingebrannte Platin wird galvanisch verkupfert und kann dann mit Zinn gelötet werden (Kundt). Auch versilbertes Glas läßt sich nach Einbrennen des Silbers und Verkupfern löten; der Zusammenhalt ist nicht so fest (Röntgen).

**8. Glas blasen.** Eingehende Anweisung z. B. in Ebert, Anleitung zum Glasblasen, Leipzig 1904; auch in Ostwald-Luther, Phys.-ch. Messungen, 2. Aufl. S. 102. Im allgemeinen ist folgendes zu beachten. Das Aufblasen oder Ausziehen wird in der Regel nach dem Entfernen aus der Flamme ausgeführt. — Das Anwärmen ist auf eine beträchtliche Strecke auszudehnen; die Gefahr des Zerspringens pflegt vorüber zu sein, sobald das Glas die Flamme färbt. — Dünnere Röhren biegt man in der rußenden Flamme (Fischschwanzbrenner); dickere müssen während des Biegens durch Blasen geformt werden. — Zusammenzuschmelzende verschiedene Glasstücke sind einige Zeit in der Flamme gut zu „verblasen“, so daß keine scharfe Berührungsfläche bleibt, und nachher in der leuchtenden Flamme zu kühlen, bis sie schwarz werden. — Dünne Stücke werden oft bequemer im Bunsen-

brenner oder sogar über einem Argandbrenner bearbeitet, als in der Gebläselampe. — Platin wird durch Vermittlung von „Einschmelzglas“ (Bleiglas) eingeschmolzen; Jenaer Thermometerglas XVI verträgt direktes Einschmelzen. Das Kühlen von Stücken mit eingeschmolzenem Platin, für welches die rußende Flamme zu vermeiden ist, kann über dem Cylinder eines Argandbrenners geschehen. — Feine Löcher lassen sich in dünnwandiges Glas mit einer zugespitzten glühend gemachten Lichtkohle drücken.

9. **Glas und Metall zeichnen.** Vorübergehend zeichnet man mit Glas-tinte, die vor dem Gebrauch aufgeschüttelt wird, oder mit den blauen Fettstiften von Joh. Faber; dauernd mit „Diamanttinte“ oder mit dem Schreibdiamant, wobei aber bei Glas ein Schneiden, welches leicht mit der Zeit oder bei Erschütterungen zu Sprüngen führt, vermieden werden muß. — Über Glas teilen s. 21, 6.

10. **Glas schneiden.** Der Schneiddiamant ist auf seine richtige Stellung auszuprobieren und mit geringem Druck gut parallel zu führen. Weite Glasröhren schneiden sich am besten mit dem Röhrendiamant von innen. Enge Röhren ritzt man mit dem Glasmesser und bricht sie nachher. Mit dem Brechen soll bei Platten wie bei Röhren tunlichst eine auseinanderziehende Kraft verbunden werden. — Sprengkohle soll nicht viel Asche geben. Sie wird etwas vor den Sprung gehalten, den man fortführen will.

11. **Metalle amalgamieren.** Zink wird in Salzsäure, Kupfer und Messing in verdünnter Salpetersäure mit einer metallischen Oberfläche versehen und dann in Quecksilber getaucht oder mit solchem eingerieben. Nachher wäscht man mit Wasser und entfernt ev. überschüssiges Quecksilber. Statt in Quecksilber kann man in eine etwas saure Lösung von Quecksilber-Chlorid bez. Nitrat eintauchen.

Um Eisen zu amalgamieren, verzinnt man es zuvor in der Hitze.

Platin, ganz frisch gereinigt, amalgamiert sich häufig schon beim Eintauchen in Quecksilber, sonst bringt man es als Kathode in eine Lösung von Quecksilbernitrat oder wendet Natriumamalgam an.

12. **Löten.** Bei dem gewöhnlichen Löten ist besonders die vorgängige Entfernung des Oxyds durch Benetzen mit Lötwasser etc. und Erhitzen, sowie das Ruhighalten während des Erstarrens zu beachten. Dünne Körper verzinnt man durch Eintauchen in einen Fingerhut mit geschmolzenem Zinn. Das Lötwasser nachher abspülen! Salmiakpulver, Stearin oder Kolophonium können einigermaßen das Lötwasser ersetzen. Die Schneide eines LötKolbens wird heiß auf einem Stück Salmiak gerieben. — Als säurefreies, leichtfließendes Lot wird „Tinol“, auch „Fludor“ empfohlen.

Mit Gold löten. Ein Stückchen Goldblatt oder Golddraht wird mit etwas Boraxpulver zwischen den zu verlötenden Flächen in der Stichflamme zum Schmelzen gebracht.

12a. **Leicht schmelzbare Legierungen.** 1 Blei, 1 Zinn, 2 Wismut; 94° (Rose). 2 Blei, 1 Zinn, 1 Cadmium, 4 Wismut; 60° (Wood).

13. **Platin schweißen.** Die zu verbindenden Stückchen werden in

Berührung miteinander (zwei Drahtenden etwa einmal umeinander gewickelt, oder ein Draht durch ein oder zwei Löcher in einem Blech durchgesteckt) in der Spitze der Gebläseflamme weißglühend gemacht und auf einer dicht darunterstehenden blanken Eisenfläche durch einen oder zwei kurze Schläge mit einem kleinen Hammer vereinigt.

Zusammenschmelzen kann man Platinstückchen in der Stichflamme des Sauerstoffgebläses. Mit Kupfer oder Silber läßt sich Platin in der gewöhnlichen Gebläseflamme leicht haltbar zusammenschmelzen.

**14. Stahl härten.** Der zur Kirschrotglut gleichmäßig und rasch erwärmte Stahl wird in Wasser oder Öl abgelöscht; Einreiben mit Seife vermindert das Oxydieren. Gestreckte Stücke sind, damit sie sich nicht verwerfen, longitudinal einzusenken. Um glasharten Stahl anzulassen, kann je nach dem gewünschten Grade siedendes Wasser, heißes Öl oder langsam die Flamme gebraucht werden, in welcher die Anlaßfarbe (gelb bis blau) den Grad des Anlassens gibt. (Vgl. Holborn, ZS f. Instr. 1891, 114.)

**15. Metalle ausglühen.** Dünne Drähte soll man ohne Spannung in oder über eine kleine Flamme halten, ev. auf eine Röhre gewickelt erhitzen. Ein gutes Mittel, auch für dünne Bleche, ist der elektrische Strom. Oxydierbare Metalle glüht man im bedeckten Gefäß unter einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff. Platin darf nicht in eine rußende Flamme und im Bunsen-Brenner nicht dauernd in den inneren Kegel kommen, der unverbrannten Kohlenstoff enthält!

**16. Magnetisieren. Entmagnetisieren.** Kurze Stäbe hält man zum Magnetisieren zwischen die Pole eines Hufeisenmagnets und hebt sie parallel den Kraftlinien heraus. Längere magnetisiert man durch Streichen oder mittels Einlegens in oder Durchziehens durch eine Stromspule. Plötzliches Unterbrechen des Stromes, während der Stab in der Spule liegt, ist zu vermeiden. — Entmagnetisieren kann man kleine Stücke durch Rotation zwischen den Polen eines Magnets oder ruhend zwischen den Polen eines rotierenden Magnets (Zentrifugalmaschine), indem man sie während der Bewegung langsam entfernt. Oder man behandelt die in einer Spule liegenden Stücke mit kräftigen Wechselströmen, die man durch einen Flüssigkeitsrheostaten allmählich bis auf Null abschwächt.

**17. Schleifen und Polieren kleiner Körper.** Das Schneiden geschieht mit einem Schmirgeldraht oder mit der Laubsäge, das Abschleifen auf einem Stein oder einer Glasplatte, bei harten Körpern mit Schmirgel, bei weicheren mit Bimsstein, oder bloß auf mattem Glase. Poliert wird mit Englisch Rot, Tripel oder Zinnasche, oder bei ganz weichen Körpern ohne Poliermittel, auf einer mit Leinwand oder Papier stramm bezogenen Glasplatte tunlichst mit gerader Führung des Körpers, deren Richtung man oft wechselt. Als Schleif- oder Polierflüssigkeit dient, wenn Wasser den Körper angreift, Alkohol. Den Finger mag man im letzteren Falle mit Kautschuk bedecken. Englisch Rot oder Tripel wird trocken angewandt. — Kristallen für optische Untersuchung gibt man zuerst eine oberfläch-

liche Politur, um unter dem Polarisationsapparat (70) zu erkennen, ob die Platte richtig orientiert ist. Man korrigiert, bis die gewünschte Richtung erzielt ist, und poliert nach vollständigem Eben- und Feinschleifen fertig.

Glasschliffe, z. B. Glasstöpsel lassen sich oft mittels feinen Schmirgelpulvers, welches mit etwas Wasser zwischen die Flächen gebracht wird, durch gleichmäßiges Drehen unter mäßigem Druck verbessern.

**18. Rezepte für Galvanoplastik**, auf 1 Liter Wasser berechnet. Die Stromstärken gelten als Stromdichten auf 1 qdm.

Vergolden.  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{4}$  A; 10 gr Goldchlorid und 20 gr Cyankalium; oder 1,5 gr Goldchlorid, 1 gr Cyankalium, 15 gr krist. Natriumsulfid, 50 gr krist. Natriumphosphat.

Versilbern. 0,3 bis 0,6 A; 46 gr Kaliumsilbercyanid, 12 gr Cyankalium.

Verkupfern. 0,4 bis 0,5 A; 20 gr krist. Kupferacetat, 20 gr Cyankalium, 17 gr Soda, 25 gr krist. Natriumsulfid.

Vernickeln.  $\frac{1}{2}$  bis 1 A; 70 gr krist. Ammoniumnickelsulfat, 25 gr Ammoniumsulfat, 5 gr Zitronensäure.

Verplatinieren (blank). 510 gr Soda, 250 gr Zitronensäure in 1 Liter Wasser gelöst. In die heiße Lösung wird Platinsalmiak eingetragen, der aus 37 gr Platinchlorid gefällt ist. Man elektrolysiert bei etwa 80°.

Weiteres z. B. Stockmeier, Handb. d. Galvanostegie usw., Halle 1899.

Überziehen von Metallen mit Platinschwarz. Man bringt das Metall (Platin oder Silber) als Kathode in eine verdünnte, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von Platinchlorid gegenüber einer Platinanode. Einfacher, aber mit zufälligerem Erfolge, berührt man das Blech unter der Flüssigkeitsoberfläche mit Zink. — 1 Teil Platinchlorid in 30 Teilen Wasser (sp. Gew. = 1,024) unter Zusatz von 0,008 Teilen Bleiacetat gibt guten schwarzen Überzug (Lummer und Kurlbaum). Die Stromdichte soll etwa 0,03 A/cm<sup>2</sup> betragen; auch ohne Strommessung erkennt man die richtige Stromstärke an einer Gasentwicklung von mäßiger Stärke; 5 bis 10 min Strom wird ausreichen. Zum Reinigen der Fläche mag man den Strom vorher entgegengesetzt durchleiten. Die Anode wird nicht angegriffen, also verbraucht sich die Lösung. — Vgl. z. B. K. u. Holborn, Elektrolyte S. 9.

**19. Holz usw. paraffinieren.** Das Holz wird, in Paraffin untergetaucht, mit dem letzteren erheblich über den Siedepunkt des Wassers (etwa auf 140°) so lange erhitzt, bis das Entweichen von Gasblasen aufhört. Alsdann läßt man so langsam erkalten, daß der Luftdruck Zeit hat, die Holzporen mit Paraffin zu füllen. So behandeltes Holz isoliert auch statische Elektrizität. Papier zieht man langsam durch das heiße Paraffin (über 100°! so daß zugleich das Wasser verdampft) und läßt während des Erkalteins den Überschuß abtropfen. — Über Hygroskopie des Holzes s. auch 21.

**20. Kokon abspulen.** Nach Auflösen des Klebstoffs binnen etwa 10 min in heißem Wasser entfernt man, den Kokon in der Hand drehend,

die oberflächliche lose Seide, an welche der eigentliche Faden sich anschließt. Man spult den auf erneuertem heißen Wasser schwimmenden Kokon auf ein Röllchen ab, welches auf einen konischen Stab (Stahlfederhalter) gesteckt ist. Der Faden soll hierbei auf eine so große Strecke durch die Luft gehen, daß er trocken aufläuft, weil sonst die Fäden zusammenkleben. — Das anfängliche oder während des Abspulens etwa verloren gegangene freie Ende des Fadens sucht man durch leichtes Schlagen mit einem Stäbchen zu finden. — Der Faden wird nach innen feiner; um über verschiedene Stärken zu verfügen, spult man die Teile auf mehrere Rollen. — Über das Aufhängen am Kokon s. 72 b.

**21. Quarz schmelzen.** Ein Kristall wird durch Erhitzen und Ablöschen rissig gemacht; die Teile lassen sich im Knallgasgebläse zusammenschmelzen und formen. Aus Stäbchen können auch Röhren zusammengesetzt werden. Die verschwindende Wärmeausdehnung so behandelten Quarzes gestattet dabei auch schroffes Kühlen. — Quarzgeräte verfertigen Heraeus in Hanau und Siebert & Kühn in Kassel. — Technisches Verfahren: Day u. Shepherd, *Science* 23, 670. 1906. — Nicht durchsichtige Geräte aus Quarz liefert die Deut. Quarzgesellsch. in Beuel a/Rh.

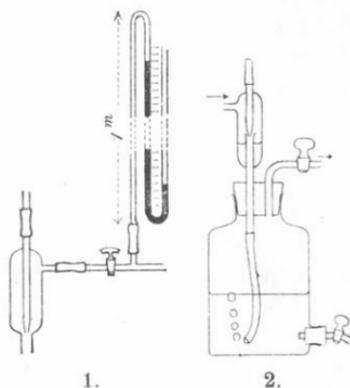
**Quarzfasern.** Boys, *Phil. Mag.* (5) 45, 489. 1887. Man befestigt ein Quarzstäbchen mittels Kitt oder einer Klammer an einem Pfeil aus Holz oder aus einem Strohhalme mit einer Nadelspitze. Darauf wird die Mitte des Stäbchens im Knallgasbrenner geschmolzen und, nachdem der Quarz weich geworden ist, der Pfeil von einer am Blastisch im Schraubstock befestigten Armbrust aus größerer Entfernung in ein Brett abgeschossen. Die hintere Hälfte des Stäbchens hält man fest. Auch kann man mit der Stichflamme Fäden direkt weg- und an ein hintergestelltes Stück Sammet anblasen (Nichols). Quarzfasern sind nicht hygroskopisch und besitzen bei großer Festigkeit eine sehr geringe elastische Nachwirkung. Als leitende Aufhängung für Elektrometernadeln kann man versilberte (Nr. 6) oder hygroskopisch gemachte Fäden benutzen (Himstedt, Dolezalek).

**21 a. Kiste.** Genannt seien 1) warm: Schellack oder guter Siegelack, Wachskolophonium, Guttapercha, Marineleim (Kautschuk und Schellack mit Teer), Picein (s. Walter, *Ann. d. Ph.* 18, 860. 1905), Klebwachs, auch wohl Paraffin; 2) kalt: Gips mit Gummi arabicum, 20 gr Bleiglätte mit 5 ccm Glycerin, Hausenblase, Wasserglas, Kaseinkitt (Kasein in gesätt. Boraxlösung oder in Wasserglas), Bleiglätte oder Mennige mit Leinölfirnis angerührt, gebrannte Magnesia mit gesätt.  $MgCl_2$ -Lösung. — Vgl. auch Ostwald-Luther S. 113.

**22. Luftpumpen- und Hahn-Fett.** Talg mit Schmalz oder Olivenöl, oder Wachs mit Knochenöl, zu passender Konsistenz gemischt. Ohne Fettdämpfe: Wachs und Vaseline (Röntgen); noch vorzuziehen weißes Paraffin mit Vaselineöl (Hagen); 2 Kautschukschnitzel, 1 Vaseline,  $\frac{1}{3}$  Paraffin (Travers).

**23. Wasserluftpumpe.** Strahlpumpe (in Fig. 2 f. S.); für großen Wasserdruck. Dieser darf nicht durch eng gebohrte Hähne verringert werden.

Erreichbares Vakuum vielleicht bis 10 mm Quecksilberdruck. Ablagerungen aus kalkhaltigem Wasser an der Spitze können die Wirkung beeinträchtigen; man entfernt dieselben mit Salzsäure. — Bunsensche



1.

2.

Tropfenpumpe (Fig. 1); für geringen Druck, wenn Gefälle zur Verfügung steht. Für ein langsam gleichförmiges Saugen, z. B. beim Austrocknen von Röhren, ist die Tropfenpumpe überhaupt sicherer und ökonomischer. Jede Strahlpumpe läßt sich durch ein Abfallrohr, welches durch einen Schlauch mit der Austrittsöffnung des Wassers verbunden wird, in eine Tropfenpumpe verwandeln.

Damit nicht bei dem Abstellen des Zuflußhahnes Wasser in das Vakuum dringt, soll am Luftrohr ein Hahn sitzen, den man vorher schließt.

Zur Beurteilung des Vakuums kann ein Metallmanometer oder ein selbstzufertigendes Quecksilbermanometer (Fig. 1) angeschlossen sein.

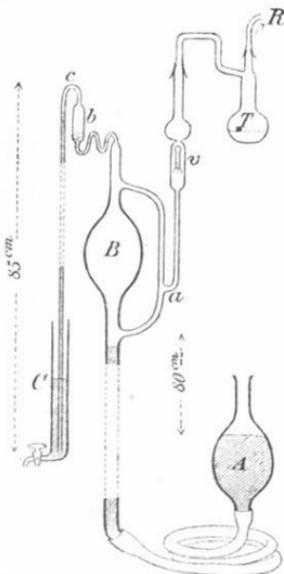
Gebüse. Das Wasser einer Strahlpumpe samt der mitgerissenen Luft wird in eine Flasche (Trommel) mit regulierbarem unterem und oberem Austritt geleitet (Fig. 2).

24. **Quecksilberluftpumpe** (Geißler 1863). Hahnlose Pumpe (Toepler) (Fig.). Während des Hebens tritt das Quecksilber aus *A*, den Kanal nach dem Rezipienten *R* bei *a* absperrnd, aber durch das Schwimmventil *v* am Eindringen in *R* verhindert, durch *B* und *b*, die Luft in das

Barometer *c* schiebend. Man läßt in *C* überfließen, bis die Luft entwichen ist, und senkt, wodurch sich schließlich das in *B* entstandene Vakuum mit dem Rezipienten verbindet. Der Austrockner *T* enthält konzentrierte Schwefelsäure oder besser Phosphorsäureanhydrid.

Zu Anfang und auch nachdem ein hohes Vakuum entstanden ist, soll behutsam gehoben werden; im letzteren Fall wird besonders die Biegung bei *c* durch den Stoß des Quecksilbers gefährdet. Zum Schluß genügt es, die Luftbläschen nur nach *b* zu treiben und von dort selten weiter zu befördern.

Solange noch viel Luft aus dem Rezipienten zurücktritt, muß auch vorsichtig gesenkt werden, um erstens heftige Stöße des über *a* nach *B* geschleuderten Quecksilbers und zweitens das Aufstäuben der trockenen Phosphorsäure in die Pumpe hinein zu vermeiden.



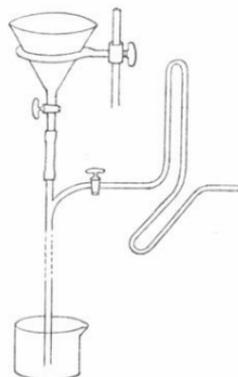
Unentbehrlich ist die innere Trockenvorrichtung. Fehlt diese, so liegt eine schlechte Wirksamkeit meistens an Feuchtigkeit, die man häufig eben nur daran erkennt, daß sie durch Auspumpen nicht zu beseitigen ist. Man muß dann wiederholt mit trockener Luft füllen oder auch die Pumpe entleeren und mit einem Luftstrom trocknen und das Quecksilber auf etwa  $140^{\circ}$  erwärmen. Die in die Pumpe eintretende Luft soll stets getrocknet sein.

Phosphorsäure trocknet, selbst wenn sie bereits feucht erscheint, oft noch merklich vollkommen. Das Trocknen geschieht aber durch Diffusion, also langsam. Selbst nachdem stark evakuiert ist, bleibt über dem Trockenmittel Luft von der Spannkraft des anderswo vorhandenen Wasserdampfs, der hindurch diffundieren muß. Man hat also, alles verbunden, diesem Vorgange Zeit zu lassen.

Anordnung für Messungen an seltenen Gasen s. Strutt, Proc. R. Soc. A 80, 579, 1908.

Sprengel'sche Tropfenpumpe, für kleine Volumina bequem; aus einem Glasrichter mit Hahn und einem  $1\frac{1}{2}$  m langen Rohr von 3 mm lichter Weite mit Seitenansatz leicht zu improvisieren (Fig.).

Sehr hohes Vakuum. Angeschlossen ist eine mit geglühter Holzkohle (am besten Kokosnußkohle) gefüllte Röhre, die, nach vorgängigem Auspumpen mit Quecksilber- oder Wasserstrahlpumpe unter gleichzeitigem Erhitzen, mit flüssiger Luft gekühlt wird. Gegen Feuchtigkeit ist die Kohle zu schützen. Dewar, Ann. chim. phys. 3, 5; Sillim. J. 18, 295. 1904. — S. auch glühendes Calcium unter Nr. 3.



Biegsame Verbindungen bilden die Kundtschen Federn aus dünnen Glasröhren mit nach zwei Seiten ausgebogenen Teilen von etwa  $\frac{1}{3}$  m Länge (Fig.). — Man achte auf etwaige Undichtheit durch feine Luftröhren in Rohrwandungen. — Zum Ansetzen dient Siegelackkittung nicht zu kurzer Berührungsflächen, z. B. zweier ineinander geschobener Röhren; oder der gefettete Glasschliff, dessen Dichtheit verbürgt ist, wenn er klar durchsichtig erscheint.

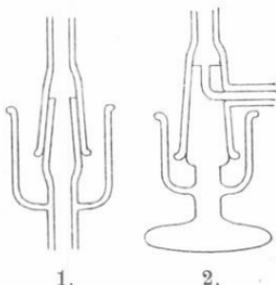
Glasröhren, die evakuiert abgeschmolzen werden sollen, sind, um nicht eingedrückt zu werden, vorher auf 2 bis 3 mm Lumen zu verjüngen.

Über Ortsänderung im Vakuum mittels eines in ein Bleirohr verlöteten Drahtes s. Braun, Ann. d. Ph. 16, 416. 1906. — Über Einführen einer Mikrometerschraube unter Quecksilberdichtung vgl. Hering, Ann. d. Ph. 21, 320. 1906.

Selbsttätig wirkende Pumpen u. a. von Raps, Neesen, Kahlbaum, Zehnder. — Rotierende Pumpen: Mit Glasröhrenspirale nach dem Prinzip des Archimedischen Wasserrades, Kaufmann, ZS f. Instr. 1905, 129; nach

dem umgekehrten Prinzip der Gasuhr, Gaede, Verh. D. Ph. Ges. 1907, 639, s. auch ZS f. Instr. 1908, 271.

**25. Quecksilberdichtungen.** Um einen Glasschliff ohne Fett zu dichten, wird hinter den Spitzkonus ein kleines Gefäß angeschmolzen, welches man nach dem Aufsetzen und Andrücken des Hohlkonus bis mindestens etwa 6 mm über den Rand des Hohlkonus mit Quecksilber füllt (Fig. 1). Passen die Flächen einigermaßen auf einander, so leistet der Kapillardruck des Quecksilbers dem Atmosphärendruck Widerstand (Lehmann). — Ähnlich kann ein verbindender Hahn hergestellt werden (Fig. 2, Kahlbaum, ZS f. Instr. 1894, 21). Abgesperrt braucht dieser zum Dichthalten ein Schmiermittel;  $P_2O_5$  ist brauchbar.

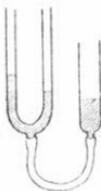


1.

2.

Einen Hahn, der dessen nicht bedarf, käuflich bei R. Goetze in Leipzig, beschreibt R. Schmidt, Deut. Mech.-Zeitung 1908, 10. — Glatte Bewegung wird dadurch befördert, daß die ineinandergeschliffenen Teile aus verschiedenen Gläsern bestehen (Kahlbaum).

Eine Rohrverbindung, die durch Quecksilber abgesperrt werden kann, gibt z. B. ein gebogenes Rohr mit Ansatzsteigrohr, welches unten in ein Gefäß mit Quecksilber taucht und durch einen biegsamen Schlauch mit einem Quecksilberbehälter verbunden ist (Fig.). Durch Heben oder Senken des Quecksilbers kann man absperren oder verbinden. An evakuierten Räumen muß eine Steighöhe von Barometerlänge verfügbar sein; „Barometerverschluß“. Schlauchverbindungen sollen, um Einsickern der Luft zu vermeiden, unter innerem Überdruck stehen. — Über Gas-



leitung durch poröse Körper unter Quecksilber s. Prytz, Ann. d. Ph. 18, 617. 1906; Stock, Verh. D. Ph. Ges. 1908, 19.

**26. Motoren.** Wassermotoren. Die Zuleitung und Hahnbohrung muß genügend weit sein, um keinen Druckverlust zu bewirken. Man hat Motoren mit Kolbendruck und mit Stoßkraft. Die letzteren, häufiger gebrauchten, arbeiten unökonomisch, wenn man das Wasser aus weiter Spitze ausströmen läßt und den Zufluß mit dem Hahn der Wasserleitung abschwächt. Enge Spitze und weiter Hahn nutzen den Druck aus. Bei schwachem Wasserdruck kann für geringe Kräfte ein kleines oberflächliches Mühlrad in einer Kapsel brauchbar sein.

Elektromotoren. Bei der Bestellung ist die kleinste Spannung anzugeben, mit der der Motor laufen soll. Für die gebräuchlichen Lichtleitungsspannungen von 65, 110 und 220 V sind Wicklungen meist vorrätig. Zu kleine Normalspannung des Motors läßt sich durch Vorschalten von Widerstand (80 IV) korrigieren, bedingt aber Energievergeudung. Über Funken an den Bürsten vgl. 119.

Langsames Laufen eines kleinen, schwach belasteten Motors erzielt man auf die Dauer nur mit leichten Schleiffedern.

Heißluftmotoren. In Ermangelung elektrischen oder Wasserdruck-Antriebes wird vielfach der Heinrici'sche Heißluftmotor gebraucht.

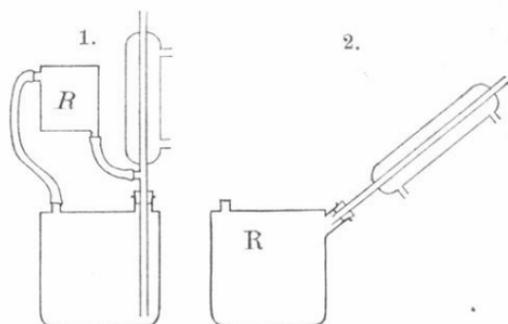
Siehe auch, z. B. über Uhrwerke, Ostwald-Luther S. 100.

Regulatoren. Die Umlaufkonstanz einer Vorrichtung, die selbst wenig Arbeit verbraucht, kann sehr befördert werden durch eine konstante Belastung, etwa durch Koppelung mit einer Dynamomaschine, deren Stromkreis durch einen angemessenen Widerstand geschlossen ist; vgl. z. B. Dolezalek, ZS f. Instr. 1903, 245. — Auch ein mitumlaufender Zentrifugalregulator mit Federkraft, welcher, sobald die Geschwindigkeit unter die gewünschte Grenze sinkt, einen die Rotation beschleunigenden el. Strom schließt, läßt den Zweck erreichen; vgl. Müller-Pfaundler 9. Aufl. 1890, 653, nach Helmholtz.

Über Umlaufzähler vgl. 119 am Schluß.

27. Konstante Temperaturbäder (Thermostaten). Höhere Temperaturen liefert dauernd eine siedende Flüssigkeit (Tab. 12),

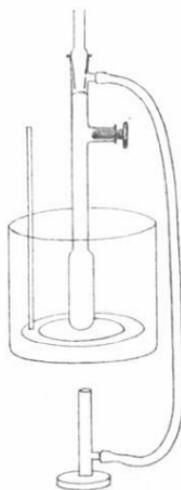
oder besser ihr Dampf, entweder in dem Siedefäß oder in einem anderen, vom Dampf durchspülten oder umspülten Raum R. Ein Rückflußkühler mit hinreichend weitem Rohr führt ev. den überschüssigen Dampf zurück. Schemata siehe neben. Für hochsiedende Flüssigkeiten genügt oft ein Rückflußkühler in Luft.



Ein Thermostat mit Dampfschlange bei Richards u. Lamb, Proc. Am. Ac. 40, 664. 1905.

Mittlere Temperaturen zwischen derjenigen des Zimmers und dem Siedepunkt der Badflüssigkeit hält man durch Regulierung des Heizgasverbrauches durch einen Thermostaten konstant. Derselbe drosselt selbsttätig den Gaszufluß, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht ist, durch eine sich ausdehnende und dadurch den Weg sperrende Flüssigkeit, deren Vorratsgefäß sich in dem zu regulierenden Raume befindet. Eine kleine seitliche Öffnung hindert das vollständige Verlöschen der Flamme.

Schema eines Quecksilber-Thermostaten s. Fig.; der Quecksilberstand muß für verschiedene Temperaturen regulierbar sein. Die hierzu dienende Vorrichtung stellt der Seitenansatz mit verstellbarer Schraube vor. — Ausführliche Behandlung der Thermostaten bei Ostwald-Luther, S. 78.



Thermostaten mit elektrischer Heizung, durch Drahtwiderstände oder Glühlampen, werden mittels eines Kontaktes an einem Quecksilber- oder Spiralthermometer reguliert, der den Strom unterbricht, sobald die verlangte Temperatur überschritten wird; vgl. Nr. 29.

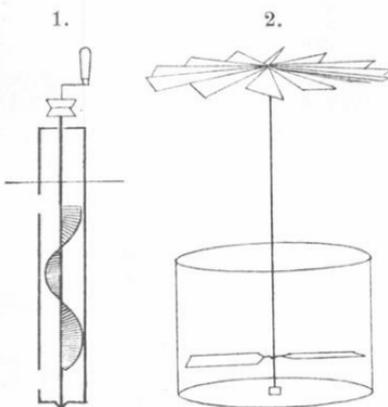
Temperaturen etwas über oder unter Zimmertemperatur lassen sich oft durch Nachwärmen mit der Hand oder Abkühlen mit einem an die Gefäßwand geklebten feuchten Fließpapier konstant halten.

Flüssigkeiten für Bäder: meist Wasser, gegen das, die Temperatur herabsetzende Verdunsten durch Deckel oder unter Umständen durch eine Schicht von Paraffinöl geschützt; Petroleum, Vaselineöl, Paraffinöl, konz. Lösungen von Chlorcalcium oder Chlorzink (bis etwa  $140^{\circ}$  brauchbar), geschmolzenes Palmin (bis  $230^{\circ}$ ) oder Paraffin (bis  $300^{\circ}$ ), geschmolzenes Kalium- oder Natriumnitrat oder ein Gemisch von beiden. Ein Gemisch aus gleichen Teilen schmilzt etwa bei  $225^{\circ}$  und ist bis  $600^{\circ}$  brauchbar.

Kältebäder:  $0^{\circ}$  Gemisch von Eis und Wasser; —  $21^{\circ}$  Gemisch von Kochsalz mit etwa 4 Teilen zerstoßenem Eis oder besser Schnee; weitere Rezepte s. z. B. Ostwald-Luther S. 80. — Feste Kohlensäure im Überschuß mit Äther: —  $78^{\circ}$ ; mit Aceton: —  $86^{\circ}$ ; mit Aldehyd: —  $87^{\circ}$ . Die Gemische müssen, besonders wenn der feste Teil knapp ist, gerührt werden. — Über  $\text{CO}_2$ -Schnee, bez.  $\text{CO}_2$  mit Alkohol und Äther bei verschiedenen Drucken (—  $77$  bis —  $120^{\circ}$ ) vgl. z. B. du Bois u. Wills, Verh. D. Ph. Ges. 1899, 168; Zeleny, Ph. ZS 7, 716. 1906. — Frisch verflüssigte Luft im Dewarschen Gefäß —  $193^{\circ}$ . Durch das Abdestillieren des leichter flüchtigen Stickstoffs steigt der Siedepunkt bis etwa —  $186^{\circ}$ . Konstant: Stickstoff —  $196$ , Sauerstoff —  $183^{\circ}$  (Tab. 12a); Bezugsquelle s. Nr. 3. — Über flüssigen Wasserstoff (—  $253^{\circ}$ ) (Dewar) s. z. B. Kam. Onnes, Commun. Nr. 94, 1906; ZS f. Instr. 1907, 24.

Vgl. auch 30 b Wärmeschutz!

28. **Rührer.** Der einfachste Rührer und viel öfter genügend, als man zu glauben pflegt, ist eine Feder usw. Einen Ringrührer (Fig. vor S.



u. 49) biegt man aus einem dicken Draht oder einem Glasstab, indem man den gebogenen Ring flach klopft oder bei dem Glase erweicht und flach kneift. Oder man setzt den geraden Stiel aus Draht, Holz, Hartkautschuk an einen flachen Ring aus Blech, Glimmer, Federn usw. Der Stiel erhält nötigenfalls eine Führung.

Der Schraubenrührer (1) ist am Platze, wenn zerbrechliche Gegenstände im Gefäß sind oder wenn ein Motor zum Antrieb gebraucht werden soll. Ein Rohr (Glas, Blech, im letzteren Falle vielleicht an eine Wand des Gefäßes angelötet) hat je eine untertauchende Öffnung unten und oben; eine Drehungsaxe trägt einen Schraubenflügel. Die Schraube saugt und stößt die umgebende Flüssig-

keit durch das Rohr. — Oder man setzt in das Gefäß selbst schräge Schaufeln ein, die, wenn ihre Drehungsaxe gut vertikal steht, sich mit geringer Reibung drehen, so daß die Triebkraft eines Flügelrades (Fig. 2) mit untergestelltem Flämmchen genügt (Ostwald-Luther S. 91). Um in einem hermetisch verschlossenen Gefäß zu rühren, kann ein Stückchen Eisen am Rührer dienen, welches durch ein von außen erzeugtes magnetisches Drehfeld, z. B. durch einen außen rotierenden Hufeisenmagnet gedreht wird.

**29. Elektrische Heizung.** Man führt den Stromleiter durch oder um den zu heizenden Raum. Die Drahtstärke usw. ist so zu wählen, daß die verfügbare Spannung nicht ganz ausgenutzt wird, um durch Widerstandsbast regulieren zu können. Nach den Enden einer Heizspule hin werden, wenn gleichmäßige Heizung verlangt wird, die Windungen dichter gelegt werden müssen. Bis 600° ist Konstantandraht geeignet, der auf Thonrohre, z. B. auf Cylinder für galvanische Elemente gewickelt ist. Bis 1100 oder 1200° genügt Nickeldraht auf Porzellan oder Chamotte; höher hinauf Platin, bis 2000° Iridium, dessen Verwendung freilich wegen der starken Zerstäubung kostspielig wird. Platin wird ökonomisch als dünnes Blech angewendet, für höhere Spannung als schraubenförmig aufgewickeltes Band, für niedere als geschlossener Cylinder; letztere Form wird weniger leicht durchgeschmolzen. Gegen Überhitzen dient enges Andrücken an den Träger. — Drähte muß man, am besten durch Chamottepulver oder Porzellanmasse, naß zwischen die Windungen gepreßt, gegen Zusammengleiten schützen. Asbestpappe ist bis 1100° haltbar; sie entwickelt aber meist aus organischen Bestandteilen Gase, welche Thermoelementen schaden. — Kohle dient als Heizleiter in Form von kleinen Stücken („Kryptol“) oder von Röhren; vgl. Pirani, Der Mechaniker 1908, 97. Über gleichmäßig geheizte Räume s. z. B. Holborn u. Day, Wied. Ann. 68, 836, 1899.

**30. Zur Linde'schen Luftverflüssigungsmaschine.** Der Kompressor ist gleich nach jedem Gebrauch auseinanderzunehmen und zu reinigen; der Gegenstromapparat, besonders die Kühlschlange, vor und nach dem Gebrauch kräftig bis zur Trocknung auszublasen. Namentlich beim Beginn muß, um Verstopfung zu vermeiden, das Nadelventil gut arbeiten.

In einer lose bedeckten doppelwandigen Flasche mit evakuiertem Zwischenraum zwischen den versilberten Wänden (Weinhold-Dewar'sches Gefäß), mit Wolle verpackt, hält flüssige Luft sich längere Zeit. Die Gefäße sind vor Verletzungen zu behüten, da der auf ihnen lastende Luftdruck ohnehin heftige Zertrümmerung bewirken kann. Womöglich soll man auch nicht über den Rand ausgießen, sondern, ähnlich wie bei der Spritzflasche, mittels eines Siphons ausfüllen, dessen Kautschukstopfen man langsam einsetzt. — Die Markt- u. Kühlhallen-Ges. zu Berlin verkauft und versendet fl. Luft, Sauerstoff und Stickstoff.

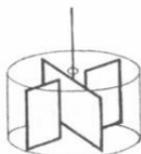
**30 a. Flüssiger Wasserstoff (Dewar).** Der „Joule-Thomson-Effekt“ (innere Arbeit bei der Ausdehnung) äußert sich im Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, umgekehrt wie bei den meisten Gasen, in Erwärmung bei freier (nicht von äußerer Arbeit begleiteter) Expansion.

Erst bei etwa  $-80^{\circ}$  (Olszewski) kehrt die Erscheinung sich um. Zum Zweck der Verflüssigung wird deswegen das aus dem Kompressor mit 200 Atm. Druck ausgetretene (reine) Gas mittels Kohlensäure und flüssiger Luft auf  $-200^{\circ}$  abgekühlt und dann erst, so, wie in der Linde'schen Maschine, durch eigene Entspannung auf die zum Verflüssigen nötige Temperatur gekühlt. Anordnungen s. bei Travers, Phil. Mag. (6) 1, 411. 1901; ZS f. phys. Ch. 37, 100. 1901; Kam. Onnes, Comm. Leiden, Nr. 94. 1906.

30b. **Wärmeschutz.** Hüllen aus Filz, Seide, Wolle, Watte, in höherer Temperatur Asbest; doppelte Wandung, gefüllt mit Korkmehl, Sägemehl, Torfmuß, Kieselgur usw. (vgl. z. B. Nußfeld, ZS f. Instr. 1908, 190). Eine Luftschicht schützt unten hauptsächlich gegen Abkühlen, oben gegen Erwärmen. Durch ein sehr hohes Vakuum geht die Wärme merklich nur als Strahlung, die zwischen glänzenden Oberflächen, von denen und zu denen gestrahlt wird, klein ist; s. oben Dewar'sches Gefäß. Glänzendes Metall (am besten Aluminiumfolie oder auch wohl Nickelpapier) läßt sich oft verwenden. — Bei Flüssigkeiten ist das Verdampfen zu verhindern.

31. **Kautschuk.** Die Haltbarkeit leidet besonders durch Ozon. Licht und harziges Holz sind nachteilig. Man bewahrt unter Wasser auf, oder im Keller, oder im verschlossenen Metall- oder Tongefäß zusammen mit einer offenen Wasserfläche. Die Ausschwitzungen an neuem Hartkautschuk lassen sich durch Wasser oder Salzsäure beseitigen.

32. **Dämpfer.** Schwingungen um eine vertikale Axe dämpft man durch einen Flügel, bestehend aus dünnem Blech oder aus einem Rähmchen mit Seidenpapier bespannt oder dgl., in einem Gefäß mit Flüssigkeit oder Luft. Die Wirksamkeit wird vermehrt, wenn man (Fig.) das Gefäß, für Luftdämpfung mit Deckel versehen, durch feste Flügel, die von den Wänden bis in die Nähe der Axe gehen, in Kammern abteilt (Toepler). Genügen kleine Ausschläge, so nähert man einer mit der Axe verbundenen vertikalen Scheibe eine feste Fläche (W. Thomson).



Elektromagnetische Dämpfung liefert ein Stück Kupfer an der Axe, dem man einen Magnet unterlegt oder noch besser die Pole eines Hufeisenmagnets von zwei Seiten nähert.

Vertikale Schwingungen werden z. B. durch einen mit dem Körper verbundenen Kolben gedämpft, der sich in einem unten geschlossenen, nur wenig weiteren, mit Luft oder einer Flüssigkeit (Wasser, Glyzerin) gefüllten Cylinder bewegt.

33. **Aufstellung in unruhigen Gebäuden** (Julius). Ein Trägerstativ hängt an drei gleichen Stahldrähten oder Federn. In die Mitte zwischen den Aufhängepunkten soll vermöge einer verstellbaren Bodenplatte die besonders zu schützende Stelle und mittels Laufgewichte der Schwerpunkt des Ganzen gebracht werden. Schwingungen werden durch Flüssigkeitsdämpfer oder lose Watte beruhigt. Über Modifikationen, Einzelheiten und Gesichtspunkte, welche die Zentrierungen betreffen, vgl. Julius, Wied. Ann.

56, 151. 1895; ZS f. Instr. 1896, 267; Ann. d. Ph. 18, 206. 1905; White, ib. 22, 195. 1907.

Herstellung von Teilungen s. 21, 6. — Hohlmaße 23. — Umlaufzähler 119 am Schluß. — Hohe Drucke s. 36, Cailletet'sche Pumpe. — Thermometer in 39. — Tonquellen 57. — Lichtquellen 59. — Magnetische und elektrische Hilfsmittel besonders in 72 b, 80 u. 126. — Photographische Registrierung 29 a; 74.

Über Destillation im Vakuum s. Anschütz, Bonn 1895. — Viele Hilfsmittel zu physikalisch-chemischen Arbeiten bei Ostwald-Luther. — Über Werkzeuge, Konstruktionsteile, Verbindungen, Gießen, Kitten, Metallbearbeitung usw. s. Lehmann, Physikalische Technik. — Stative usw.: Physikalischer Baukasten (Volkman); s. auch Kaufmann, Ph. ZS 8, 748. 1907. — Photographische Anleitungen: z. B. die Bücher von Pizzighelli, Englisch, Neuhaus. — Zahlenkonstanten in Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen, 3. Aufl. 1905.

## 9. Herstellung von Lösungen bekannter Konzentration.

### I. Nach Gewichtsverhältnis.

1. Man wägt die Menge  $K$  des Körpers ab und löst sie zum Gesamtgewicht  $L$ , dann ist  $K/L$  der Gehalt,  $100 K/L$  der Prozentgehalt.

Meist soll der Gehalt nach wasserfreier Substanz gerechnet werden. Bedeuten  $M$  und  $M'$  das Molekulargewicht des wasserfreien Körpers und des Kristallwassers, so entspricht einer abgewogenen Menge  $K'$  die wasserfreie Menge  $K = K' M / (M + M')$ .

Aus einer Lösung vom Gehalte  $p$  erhält man eine verdünntere vom Gehalte  $p'$ , indem man das Gewicht  $K'$  der Lösung zum Gesamtgewicht  $L' = K' \cdot p / p'$  verdünnt, oder wenn man zu  $K'$  das Gewicht  $K'(p - p') / p'$  Lösungsmittel zusetzt (Schütteln nicht vergessen!).

Von Korrekturen kommt nur diejenige der Wägungen auf den leeren Raum herein, die man aus den spez. Gewichten nach Tab. 1 ermittelt.

Zu beachten ist, daß zur Wägung der größeren Menge der Lösung meistens eine weniger feine Wage genügt, als für den Körper. Ungleicharmigkeiten sind dann aber ev. durch Doppelwägung (13 I) zu eliminieren.

2. Das zu  $K$  gr des Körpers zuzusetzende Lösungsmittel kann, wenn sein spezif. Gewicht  $Q$  bekannt ist, nach Volumen ( $v$  ccm) abgemessen werden. Dann ist  $p = K / (K + vQ)$ . Über  $Q$  bei Wasser s. Tab. 4.

3. Im Prinzip identisch mit 1. ist die Ermittlung der in einem Gewicht  $L$  einer Lösung enthaltenen Menge  $K$  durch Eindampfen oder chemische Analyse.

4. Das bekannte spezifische Gewicht einer wässrigen Lösung liefert den Gehalt aus Tabellen. Die Angaben der sp. Gewichte beziehen sich auf Wasser teilweise von gleicher Temperatur ( $s_{t/t}$ ), teilweise von  $4^{\circ}$  ( $s_{t/4}$ ). Man reduziert nach der Beziehung  $s_{t/4} = Q_t \cdot s_{t/t}$ ;  $Q$  ist die Dichtigkeit des Wassers (Tab. 4).

Um das sp. Gewicht einer Lösung von einer Temperatur  $t$  auf  $t_0$  zu reduzieren, hat man  $s_0 = s_t[1 + \alpha(t - t_0)]$ ; vgl. 44 u. Tab. 12.

(Eine durch das Gewichtsverhältnis definierte Konzentration hängt natürlich nicht von der Temperatur ab.)

Gelegentlich wird anstatt des Gehaltes  $p$  in 1 (bez. 100) Teilen der Lösung der Gehalt  $[p]$  in 1 (bez. 100) Teilen des Lösungsmittels angegeben. Es ist

$$[p] = p/(1 - p), \quad \text{bez.} \quad [p] = 100 p/(100 - p). \quad *$$

Über spezifische Gewichte s. Tab. 3 u. 3b. Ausführlicher s. besonders Gerlach, Salzlösungen, Freiberg 1859; ZS f. analyt. Chemie 8, 279. 1869; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen; Kohlrusch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte Tab. 1a bis 1c. — Ferner die Chemikerkalender. — Den mittleren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  zwischen  $t$  u.  $t_0$  s. z. B. bei Gerlach, Salzlösungen (l. c.); Kremers, Pogg. Ann. 105, 367. 1858; Forch, Wied. Ann. 55, 100. 1895; Landolt usw., Tabellen; auch Tab. 3b.

Die Konzentration  $= \frac{\text{Mol-Zahl des einen Stoffs}}{\Sigma \text{ Mol-Zahlen beider Stoffe}}$  ist für die Theorie der konzentrierten Lösungen wichtig. Dolezalek hat neulich in der physik. Ges. wieder einen interessanten Vortrag darüber gehalten.

Über Löslichkeit s. Tab. 17; ausführl. Landolt usw. Tab. 176 ff.

## II. Nach Gehalt in der Volumeinheit.

Der „Volumengehalt“ wird als Gewicht  $q$  des gelösten Körpers, oder aber als Anzahl  $m$  der gelösten Moleküle (bez. Äquivalente) in der Volumeinheit angegeben.  $1/m$  heißt molekulare (bez. Äquivalent-)Verdünnung der Lösung. Zu der Konzentration  $p$  nach Gewichtsverhältnissen besteht die Beziehung ( $s$  = spezif. Gewicht der Lösung,  $A$  = Molekular- bez. Äquivalentgewicht des Körpers)

$$q = ps \qquad m = q/A = ps/A.$$

Wird  $p$  nach Prozenten,  $q$  nach Gramm in 100 ccm gerechnet,  $m$  aber wie gewöhnlich nach gr-Molek./Liter, so kommt natürlich  $m = 10 ps/A = 10 q/A$ .

5. Der Körper  $K$  wird zum Volumen  $V$  gelöst, dann ist  $q = K/V$ . Wegen der Volumänderung beim Lösen wartet man vor dem Ablesen oder dem endgültigen Abgleichen des Volumens, bis alles gelöst ist, schüttelt auch vorher (überhaupt Schütteln nicht vergessen!).

Eine „Normallösung“ von 1 gr-Äquiv./Liter wird durch Auflösen von  $A$  gr zu 1 Liter erhalten. Einen bekannten Kristallwassergehalt des Körpers rechnet man bei wässriger Lösung gleich mit in  $A$ . Beim Abwägen wird von  $A$  der Auftrieb in der Luft, d. h.  $A$  mal die betr. Zahl aus Tab. 1 abgezogen. Über die Dichte von Normallösungen s. Tab. 3b.

Von einer konzentrierten Lösung geht man zu einer verdünnteren hier am bequemsten durch Volummessung mit Pipetten (23) u. dgl. über. Das Volumen  $v$  einer Lösung von der Konzentration  $q$  zum Volumen  $V$  verdünnt, gibt die neue Konzentration  $q' = q \cdot v/V$ .

Verdünnt man in der Weise, daß zu einem Volumen  $v$  der Lösung das Volumen  $v_0$  des Lösungsmittels zugesetzt wird, so ist natürlich  $q' = q \cdot v / (v_0 + v)$ . Es sind also, um von  $q$  auf  $q'$  zu verdünnen, die Volumina Lösungsmittel: Lösung =  $(q - q') : q'$  zu nehmen.

Diese Verdünnung durch ein abgemessenes Volumen Lösungsmittel bringt aber eine Korrektur mit sich, wenn Kontraktion bei der Verdünnung eintritt. Es sei  $s$  die Dichtigkeit der Originallösung  $q$ ;  $q'$  sei die ohne Kontraktion berechnete neue Konzentration. Dann würde  $s'' = 1 + (s - 1)q'/q$  die neue Dichtigkeit ohne Kontraktion sein. Ist die Dichtigkeit wirklich =  $s'$ , so hat man die richtige Konzentration =  $q' \cdot s' / s''$ .

Bei genauen Angaben hat man auch darauf zu achten, daß der auf die Volumeneinheit bezogene Gehalt durch die Ausdehnung mit der Temperatur sich etwas verändert; auch bei dem Auflösen oder Verdünnen ist die Temperatur zu beachten.

Eingehendere Bemerkungen auch über sehr verdünnte Lösungen z. B. bei Kohlrausch u. Holborn, Elektrolyte § 16 u. 17; K. u. Maltby, Wiss. Abh. d. P. T. Reichsanst. III, 182 ff. 1900.