

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

Breslau, 1895

Pyro- und Piëzoelektrik

Wir führen hier nur noch einige Abhandlungen an, welche das Verhalten des Telephons bei dieser Methode betreffen.

BOUTY et FOUSSEREAU, Compt. rend. 101, pag. 373—375. 1888.

M. WIEN, WIED. Ann. 42, pag. 593—621. 1891.

A. ELSASS, WIED. Ann. 44, pag. 666—680. 1891.

F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 49, pag. 225—251. 1893.

Zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten wurde das Telephon benutzt von:

A. WINKELMANN, WIED. Ann. 38, pag. 161—172. 1889. — A. ELSASS, WIED. Ann. 44, pag. 654—665. 1891.

Ueber eine Discussion dieser Methode vergl.

E. COHN, WIED. Ann. 46, pag. 135—138. 1892. — A. WINKELMANN, WIED. Ann. 46, pag. 666—680. 1892.

Ueber das Verhalten des Telephons gegen hoch gespannte Elektrizität hat L. WEBER¹⁾ bemerkenswerthe Versuche angestellt.

Auch unter dem Einfluss eines Magnetfeldes von wechselnder Intensität giebt ein Telephon Töne, ohne dass es nöthig wäre, einen Strom durch das selbe zu senden. Versuche hierüber hat S. KALISCHER²⁾ angestellt.

Wird das Telephon direkt durch einen intermittirenden Strom oder durch einen Wechselstrom erregt, so kann dasselbe bei akustischen Versuchen als Schallquelle dienen³⁾.

Endlich kann das Mikrophon zu akustischen Untersuchungen, besonders zur Messung der Schallstärke benutzt werden⁴⁾. A. OBERBECK.

Pyro- und Piëzoelektricität.

I. Pyroelektricität.

Aelteste Beobachtungen. Gewisse Krystalle besitzen die Eigenschaft, durch Temperaturänderungen Elektrizität zu entwickeln: man bezeichnet dieselben nach BREWSTER⁵⁾ als pyroelektrisch. Zuerst beobachtet wurde diese Eigenschaft im Jahre 1703 am Turmalin aus Ceylon, indem holländische Juweliere bemerkten, dass dieser, wenn er auf glühende Kohlen gelegt worden war, Aschentheilchen anzog und wieder abstieß. Die elektrische Natur dieser Wirkungen erkannte zuerst AEPINUS⁶⁾ 1756, welcher auch beobachtete, dass an den beiden Enden der Turmalinprismen stets entgegengesetzte elektrische Pole auftreten, und dass deren Vorzeichen bei der Erwärmung das umgekehrte ist, wie bei der Abkühlung, so dass also der eine Pol (der analoge nach RIESS' Bezeichnung) beim Erwärmen, der andere (der antiloge) beim Erkalten positiv elektrisch wird.

¹⁾ L. WEBER, WIED. Ann. 8, pag. 515—525. 1879.

²⁾ S. KALISCHER, WIED. Ann. 41, pag. 484—502. 1890.

³⁾ Vergl. M. WIEN, WIED. Ann. 36, pag. 834—887. 1889.

⁴⁾ A. OBERBECK, WIED. Ann. 13, pag. 222—255. 1881 u. G. STERN, WIED. Ann. 42, pag. 622—638. 1891.

⁵⁾ BREWSTER, Edinb. Journ. of Science I, pag. 208. 1825. POGG. Ann. 2, pag. 298. 1824.

⁶⁾ AEPINUS, Mém. Akad. Berlin 1756, pag. 105; Recueil sur la tourmaline, Petersburg 1762.

Bald darauf machte CANTON¹⁾ die wichtige Bemerkung, dass die Elektrizitätsentwicklung nicht durch die Erwärmung an sich, sondern durch die Temperaturänderung bedingt ist, und fand dementsprechend die letztgenannte Beobachtung von AEPINUS bestätigt; ferner wies er nach, dass die beiden Elektricitäten stets in gleichen Mengen entwickelt werden, und dass jedes Stück eines Turmalins wieder zwei Pole zeigt, wie der ganze Krystall.

Beziehungen zur Krystallform. Der nächste wesentliche Fortschritt in der Erkenntniss der pyroelektrischen Erscheinungen besteht in der Entdeckung HAUY's²⁾, dass die elektrische Axe eine polare Axe der Krystallform ist, d. h. dass die Turmalinkrystalle an den beiden elektrischen Polen von verschiedenen Flächen begrenzt werden. Diesen Zusammenhang fand er auch am Kieselzinkerz bestätigt, sowie am Boracit, welcher an den Ecken des Würfels abwechselnde elektrische Pole aufwies, entsprechend den vier polaren dreizähligen Axen. Demnach hielt HAUY, und nach ihm RIESS, G. ROSE u. A., das Vorhandensein polarer Axen für die wesentliche Bedingung für das Auftreten der Pyroelektricität. Als die Beobachtungen, namentlich durch HANKEL, auf eine grössere Zahl von Krystallen ausgedehnt wurden, fand man aber auch bei solchen mit centrisch symmetrischer Ausbildung, also ohne polare Axen, (z. B. bei Topas, Schwerspath) pyroelektrische Erregbarkeit; daher vertrat HANKEL die Ansicht, dass letztere eine allen Krystallen, soweit sie hinreichend isoliren, zukommende Eigenschaft sei. Indessen hob er selbst hervor, dass die elektrische Vertheilung bei den centrisch symmetrischen Krystallen nicht nur von der inneren Struktur, sondern auch von der zufälligen äusseren Form abhängt und sich somit durch Zerschneiden des Krystalls ändert.

Es besteht hinsichtlich des pyroelektrischen Verhaltens der Krystalle ferner der Unterschied, dass bei gleichförmiger Temperaturänderung nur diejenigen mit einer ausgezeichneten polaren Axe, oder, wie man sagt, die hemimorphen Krystalle, zu welchen die in der Natur noch nicht beobachteten hemiädrischen Gruppen des monoklinen und triklinen Systems hinzuzufügen sind, pyroelektrisch erregt werden können, da es offenbar bereits eine ausgezeichnete Richtung, die mit der gerade entgegengesetzten nicht physikalisch gleichwerthig ist, im Krystall geben muss, damit derselbe bei gleichförmiger Temperaturänderung, wobei sich ja seine Symmetrie nicht ändert, überhaupt ein elektrisches Moment, also eine elektrische Polarität, annehmen kann. Alle anderen Krystalle können eine Elektrizitätsentwicklung nur bei ungleichförmigen Temperaturänderungen zeigen, welche im Allgemeinen von Spannungen begleitet sind; und in der That brachte sowohl die alsbald zu beschreibende Beobachtungsmethode von HANKEL, als auch diejenige von FRIEDEL (bei der die zu prüfende Krystallplatte mit einer erhitzten, mit einem Elektroskop verbundenen metallenen Halbkugel berührt wurde), eine ungleichförmige Temperaturvertheilung mit sich. Nach theoretischen Ueberlegungen, auf die wir unten eingehen werden, sollten freilich auch in diesem Falle nur diejenigen Krystalle, welche, wie z. B. der Quarz, eines Centrums der Symmetrie entbehren, pyroelektrisch werden. Für die mehr oder weniger unregelmässigen und von der Ausbildung der Krystalle abhängigen pyroelektrischen Erscheinungen an centrisch symmetrischen Krystallen ist eine ausreichende Erklärung noch nicht gegeben; in manchen Fällen, wie beim Topas,

¹⁾ CANTON, Phil. Transactions 1759, pag. 51, 398.

²⁾ HAUY, Mém. de l'Institut, T. I, pag. 49; Traité de minéralogie III, pag. 15; Grundlehren der Physik, Weimar 1804, Bd. 1, § 459, pag. 488.

scheint sie mit Wachsthumsanomalien im Zusammenhang zu stehen. — Wir werden uns in der unten folgenden Aufzählung specieller Beobachtungsergebnisse auf die hemimorphen Krystalle beschränken, und verweisen wegen des pyroelektrischen Verhaltens von Krystallen mit mehreren polaren Axen, wie Quarz, Strontiumhyposulfat, Zinkblende, Natriumchlorat, Helvin, Seignettesalz, Asparagin u. a. auf die Abhandlungen von HANKEL, sowie auf dessen Artikel in WIEDEMANN'S Elektricitätslehre, Bd. 2, § 378—385, und auf LIEBISCH'S physikalische Krystallographie, pag. 255—259.

Beobachtungsmethoden. Die älteren Beobachtungen wurden meist in der Weise angestellt, dass die zu untersuchende Stelle des sich abkühlenden Krystalls mit dem Zuleitungsdraht eines Elektroskops berührt, oder ihr dessen Spitze genähert wurde. RIESS und ROSE¹⁾ bedienten sich eines BOHNENBERGER'Schen Elektroskops und erwärmten die Krystalle in einem Bade von feinem Schrot; die beim Herausnehmen des Krystalls etwa entstehende Reibungselektricität wurde durch kurzes Bespülen mit einer Alkoholflamme entfernt. Bei den sehr ausgedehnten Untersuchungen von HANKEL²⁾ wurden die Krystalle bis auf die zu prüfende Stelle mit Kupferfeilicht umgeben, in einem kleinen Ofen erhitzt, nach dem Herausnehmen ebenfalls mittelst einer Alkoholflamme von der elektrischen Ladung befreit und dann der Abkühlung überlassen; zur Prüfung diente ein HANKEL'Sches Elektrometer.

Sehr erleichtert wurde die Untersuchung der Krystalle auf Pyroelektricität durch das von KUNDT³⁾ 1883 angegebene Bestäubungsverfahren, welches gestattet, die Elektricitätsvertheilung auf der ganzen Oberfläche eines Krystalls zugleich sichtbar zu machen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man den zu untersuchenden Krystall, der zuvor in einem Luftbade auf die gewünschte Maximaltemperatur erwärmt worden ist, während der Abkühlung mit einem Gemenge von Schwefel und Mennige bestäubt, welches durch ein Sieb von Mouselin hindurchgeblasen wird. Hierbei wird nämlich das Schwefelpulver negativ, das Mennigepulver positiv elektrisch, in Folge wovon das erstere an den positiv, das letztere an den negativ elektrischen Stellen des Krystalls haften bleibt, so dass erstere gelb, letztere roth gefärbt erscheinen. Natürlich darf bei der Erhitzung des Krystalls die Schmelztemperatur des Schwefels nicht überschritten werden; ferner dürfen die Krystalle keine Risse oder stark einspringende Winkel haben. Im Uebrigen gestattet aber die Methode, selbst ganz kleine Krystalle leicht und sicher auf Pyroelektricität zu prüfen, und ist daher bei den neueren qualitativen Untersuchungen fast immer angewandt worden. —

Qualitative Beobachtungsergebnisse. Im Nachstehenden geben wir eine Uebersicht der bisher bekannten Krystalle, welche durch gleichförmige Temperaturänderungen pyroelektrisch erregbar sind. Wir ordnen dieselben nach den Symmetriegruppen und bedienen uns für letztere der von SCHÖNFLIES⁴⁾ vorgeschlagenen Benennungen; um die charakteristischen (>erzeugenden<) Symmetrie-

¹⁾ RIESS und G. ROSE, Abhandl. Akad. d. Wiss., Berlin 1843, pag. 59. Vergl. auch RIESS, Lehre von der Reibungselektricität, 2. Band, pag. 472.

²⁾ HANKEL, Inauguraldissertation 1839, Habilitationsschrift 1840, und zahlreiche Abhandlungen in POGG. Ann. und den Abhandlungen (Bd. 4, 8—12, 14, 18, 21) u. Berichten der k. sächs. Ges. d. Wiss. — Siehe auch G. WIEDEMANN'S »Lehre von der Elektricität«, 2. Bd., § 377—387.

³⁾ A. KUNDT, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1883, pag. 421. WIED. Ann. 20, pag. 592. 1883. A. KUNDT und E. BLASIUS, WIED. Ann. 28, pag. 145. 1886.

⁴⁾ SCHOENFLIES, Krystallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891, pag. 146.

eigenschaften jedesmal kurz angeben zu können, bezeichnen wir symbolisch durch C ein Symmetriecentrum, durch E_x eine zur Richtung X senkrechte Symmetrieebene, durch A_x^m eine in die Richtung X fallende m -zählige Symmetrieaxe, durch S_x^m eine ebensolche »Spiegeldrehungsaxe« (— wegen der Definitionen dieser Symmetrieelemente vergl. das citirte Werk von SCHOENFLIES oder die physikalische Krystallographie von LIEBISCH —). Wir setzen dabei immer ein in zweckmäßiger Weise gegen den Krystall orientirtes rechtwinkliges Axensystem X, Y, Z voraus, dessen Z -Axe wir stets, wenn eine vor allen ausgezeichnete Richtung vorhanden ist, in diese legen.

Hemimorphie des monoklinen Systems. A_2^2 .

Rohrzucker¹⁾. Am antilogen Pol treten die Flächen von $(\bar{1}10)$, $(0\bar{1}1)$ und $(\bar{1}\bar{1}1)$, am analogen nur (110) auf.

Milchzucker²⁾. Analoges Pol am negativen (linken) Ende der Symmetrieaxe (krystallographischen b -Axe), ausgezeichnet durch die Flächen $(0\bar{1}1)$.

Weinsäure³⁾. Bei Rechtsweinsäure liegen die Flächen (011) , bei Linksweinsäure $(0\bar{1}1)$ am antilogen Ende der Symmetrieaxe. Sehr leicht elektrisch erregbar. —

Lithiumsulfat, $(\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O})^4)$. Die Flächen von (210) treten nur am linken, und zugleich jene von $(1\bar{2}3)$ nur am rechten Ende der b -Axe auf, oder umgekehrt; erstere bezeichnen immer den analogen Pol.

Hemimorphie des rhombischen Systems. $A_2^2 E_x$.

Kieselzinkerz⁵⁾. Am analogen Pol liegen die Flächen (001) , (101) , (301) , (011) , am antilogen $(1\bar{2}\bar{1})$ und $(01\bar{1})$.

Struvit⁶⁾. Am analogen Pol $(00\bar{1})$ und $(10\bar{3})$, am antilogen (101) und (011) bei der gewöhnlichen Ausbildung. Schon durch die Handwärme merklich elektrisch werdend.

Prehnit⁷⁾. Die meist vom Prisma (110) und der Basis (001) begrenzten Krystalle lassen die Hemimorphie nach der a -Axe nicht durch die Flächenentwicklung, sondern nur durch die Aetzfiguren und das elektrische Verhalten erkennen. Oft sind sie, wie erst TRAUBE nachwies, Zwillinge nach (100) , welche dann an beiden stumpfen Prismenkanten gleiche elektrische Pole und in der Mitte der Basis einen entgegengesetzten zeigen und daher von RIESS als centralpolar im Gegensatz zu dem gewöhnlichen »terminal polaren« Verhalten bezeichnet wurden.

¹⁾ HANKEL, De thermoelectr. crystallorum, Diss. 1839; POGG. Ann. 49, pag. 495. 1840. RIESS, Lehre von der Reibungselektricität, Bd. 2, pag. 486. 1853.

²⁾ H. TRAUBE, Neues Jahrb. f. Miner. Beilagebd. 7, pag. 432. 1890. — HANKEL u. LINDENBERG, Abh. k. sächs. Ges. d. Wiss. 18. pag. 393. 1893.

³⁾ BÖTTGER, POGG. Ann. 43, pag. 659. 1838. HANKEL, POGG. Ann. 49, pag. 500. 1840.

⁴⁾ H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Miner. 1892, II, pag. 66.

⁵⁾ KÖHLER, POGG. Ann. 17, pag. 149. 1829. — HANKEL, POGG. Ann. 49, pag. 503. 1840. — RIESS und G. ROSE, Abhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1843, pag. 70. POGG. Ann. 59, pag. 362. 1843. — BAUER und BRAUNS, N. Jahrb. f. Miner. 1889, I, pag. 1.

⁶⁾ HAUSMANN, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1846, pag. 121. — RIESS, Reibungselektricität 2, pag. 485. — KALKOWSKY, Ztschr. f. Kryst. 11, pag. 1. 1885.

⁷⁾ RIESS, Abhandl. Akad. d. Wiss. Berlin. 1843, pag. 91. — Reibungselektricität 2, pag. 481. 1853. — HANKEL, Abhandl. k. sächs. Ges. d. Wiss. 12, pag. 28. 1883. — H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Miner. Beilagebd. 9, pag. 134. 1894.

Resorcin¹⁾. Am analogen Pol (101), am antilogen ($11\bar{1}$) und zuweilen auch ($10\bar{1}$). Sehr stark erregbar.

Neutrales weinsaures Kali²⁾. Das durch eine gerade Endfläche begrenzte Ende der Symmetrieaxe wird analog elektrisch, das dachförmig zugeschärfte Ende antilog.

Hemimorphie Tetartoëdrie des tetragonalen Systems. A_2^4 .

Weinsaures Antimonoxyd-Baryum³⁾. Der analoge Pol ist durch die Flächengruppe ($11\bar{1}$), der antiloge durch (111) und (201) begrenzt.

Succinjodimid⁴⁾. Am analogen Pol ($22\bar{1}$), am antilogen (111).

Hemimorphie des rhomboëdrischen Systems. $A_2^3 E_x$.

Turmalin⁴⁾. Die häufigsten Formen sind das hexagonale Prisma ($11\bar{2}0$), das trigonale Prisma ($10\bar{1}0$), das Grundrhomboëder ($10\bar{1}1$) bzw. ($10\bar{1}\bar{1}$), das spitzere Rhomboëder ($02\bar{2}1$) und das Scalenoëder ($21\bar{3}1$) am antilogen, das stumpfere Rhomboëder ($01\bar{1}\bar{2}$) und die Basis ($000\bar{1}$) am analogen Pol. Die Pole lassen sich in den meisten Fällen daran unterscheiden, dass die Flächen des Grundrhomboëders am analogen Pol auf die Flächen, am antilogen auf die Kanten des trigonalen Prismas aufgesetzt sind. — Ueber Unterschiede im pyroelektrischen Verhalten der Turmaline verschiedener Fundorte vergl. pag. 532.

Wasserfreies Natrium-Lithiumsulfat⁵⁾, NaLiSO_4 . Die Krystalle sind begrenzt von zwei trigonalen Prismen von verschiedener Flächenbeschaffenheit, dem Rhomboëder ($10\bar{1}1$) und Skalenoëder ($22\bar{4}3$); an dem Ende der Hauptaxe, wo die Rhomboëderflächen auf die glatten Prismenflächen gerade aufgesetzt sind, liegt der antiloge Pol. Die meisten Krystalle sind Zwillinge, die mit den analogen Polen verwachsen sind, und zeigen daher bei der Abkühlung an beiden Enden positive, in einer mittleren Zone negative Elektrizität.

Bromsaures Kali⁶⁾. Am analogen Ende sind die Flächen ($01\bar{1}2$) grösser ausgebildet.

Hemimorphe Tetartoëdrie des hexagonalen Systems. A_2^6 .

Rechtswensaures Antimonoxyd-Strontium und -Blei⁶⁾. Die prismatischen Krystalle sind am analog elektrischen Ende von ($20\bar{2}1$), am antilogen von ($10\bar{1}1$) begrenzt.

Kalium-Lithium-Sulfat, KLiSO_4 ⁷⁾. Bei einfachen Krystallen liegt der antiloge Pol an dem durch das Auftreten von Pyramidenflächen spitzeren Ende. Die meisten Krystalle sind jedoch Zwillinge, wobei die beiden Individuen mit den analogen Polen verwachsen sind, so dass die Krystalle sich pyroelektrisch ebenso verhalten wie diejenigen des NaLiSO_4 . Gleiches gilt von den mit KLiSO_4 isomorphen Verbindungen KLiSeO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{CrO}_4$, $18 \text{KLiSO}_4 + 1 \text{KLiMoO}_4$ und Mischkrystallen von KLiSO_4 und KLiCrO_4 ; bei der zweiten von ihnen sind die beiden Zwillingsindividuen aber mit den antilogen Polen

1) HANKEL und LINDENBERG, Abh. k. sächs. Ges. d. Wiss. 18, pag. 392. 1893.

2) HANKEL, POGG. Ann. 53, pag. 620. 1841.

3) H. TRAUBE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen. 1892, pag. 365.

4) KÖHLER, POGG. Ann. 17, pag. 148. 1829. — G. ROSE, Abh. Akad. d. Wiss. Berlin 1836, pag. 215; POGG. Ann. 39, pag. 285. 1836. — RIESS und ROSE, Abh. Akad. d. Wiss., Berlin 1843, pag. 59; POGG. Ann. 59, pag. 357. 1843. — H. SCHEDTLER, N. Jahrb. f. Miner. Beil. Bd. 4, pag. 519. 1886.

5) H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Miner. 1892, II, pag. 62.

6) H. TRAUBE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1892, pag. 363.

7) H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Miner. 1892, II, pag. 58 und 1894, I, pag. 171.

8) H. TRAUBE, Zeitschr. f. Kryst. 23, pag. 577, 579. 1894.

verwachsen und durchdringen sich oft gegenseitig, was ebenfalls durch die Bestäubung hervortritt¹⁾.

Bromshikimilacton, $C_7H_9BrO_5$. Am antilogen Pol (10 $\bar{1}$ 1), am analogen (20 $\bar{1}$ 1) (H. TRAUBE).

Tetartoëdrie des rhomboëdrischen Systems. A_2^3 .

Ueberjodsaures Natrium²⁾. Das Ende der Symmetrieaxe, an welchem die Basis grösser ausgebildet ist, ist der antiloge Pol.

Quantitative Beobachtungen von GAUGUIN und RIECKE.

Um die quantitativen Beziehungen zwischen der Temperaturänderung und der entwickelten Elektrizitätsmenge am Turmalin zu studiren, verband GAUGUIN³⁾ den einen Pol des in einem Luftbad sich erwärmenden oder abkühlenden Krystals, während dessen anderer Pol zur Erde abgeleitet war, mit einem zur Selbstentladung eingerichteten Goldblattelektroskop und beobachtete die Anzahl der Entladungen; bei hinreichend kleiner Capacität des Elektroskops giebt diese ein relatives Maass für die entwickelte Elektrizitätsmenge. Er gelangte so zu folgenden Resultaten:

1) Die durch eine Erwärmung und die durch eine gleichgrosse Abkühlung entwickelten Elektrizitätsmengen sind entgegengesetzt gleich.

2) Die gesammte bei einer bestimmten Temperaturänderung entwickelte Elektrizitätsmenge ist nur abhängig von deren Umfange, nicht von der Zeit, in welcher sie stattfindet.

3) Die von verschiedenen Turmalinkrystallen gelieferten Elektrizitätsmengen sind unabhängig von deren Länge, aber proportional deren Querschnitten. Dementsprechend erhält man keine Vermehrung der Elektrizitätsmengen, wenn man mehrere Turmaline mit ihren ungleichnamigen Polen zu einer Kette verbindet, wohl aber, wenn man sie mit den gleichnamigen Polen verbindet.

Bei den Beobachtungen von GAUGUIN wurde die Elektrizitätszerstreuung während der Erkaltung nicht berücksichtigt, da dieselbe durch die Versuchsanordnung möglichst vermieden war. Eine eingehende Untersuchung, durch welche das Gesetz des Ansteigens und Wiederabnehmens der Ladung frei erkaltender Turmalinkrystalle unter der Wirkung der Zerstreuung, sowie die Beziehung der erreichten Maximalladung zur Anfangstemperatur ermittelt werden sollte, unternahm RIECKE⁴⁾ 1885. Die Versuchsanordnung war hier die, dass der Krystall, nachdem er in einem Luftbad von constanter hoher Temperatur während einer gemessenen Zeit erwärmt worden war, an Coconfäden über dem Knopfe eines Goldblattelektroskops aufgehängt, und die Divergenz der Goldblätter während der Abkühlung des Krystals gemessen wurde. Zunächst wurde durch Veränderung der Erwärmungsdauer festgestellt, dass bei gleicher Erwärmungstemperatur die grösste Elektrizitätsentwicklung erreicht wird, wenn der Krystall in seinem ganzen Innern die gleiche Temperatur hatte annehmen können, und dass die im Falle ungleichmässiger Erwärmung entwickelte Elektrizitätsmenge ungefähr der Mitteltemperatur des Krystals entspricht. Das im Verlauf der Abkühlung erreichte Maximum der Ladung zeigte im Allgemeinen ein gleichmässiges Anwachsen mit der Erhitzungstemperatur.

1) H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Miner. 1894, I, pag. 180.

2) HANKEL und LINDENBERG, Abh. k. sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 21. 1894.

3) GAUGUIN, Compt. rend. T. 42, pag. 1264. 1856; T. 43, pag. 916, 1122. 1856; T. 44, pag. 628. 1857. — Ann. de chim. et de phys. (3) 57, pag. 5, 1859 und (4), 6, pag. 41 (Art. 382—388), 1865.

4) RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1885, pag. 405—440.

Bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Ladung η während der Abkühlung ergab sich, dass er dem Gesetze folgt

$$\eta = H \cdot \frac{qe^{-at} - ae^{-qt}}{q - a},$$

worin H das erreichte Maximum der Ladung, t die seit dessen Eintritt vergangene Zeit, a den Coefficienten des NEWTON'schen Erkaltungsgesetzes, und q eine der oberflächlichen Leitungsfähigkeit des Krystalls proportionale Grösse bezeichnet. Letztere erwies sich allerdings selbst je nach der Beschaffenheit der Krystalle mehr oder weniger abhängig von der Temperatur, und zwar nahm sie meist mit sinkender Temperatur zu, offenbar in Folge der dann eintretenden Condensation einer Feuchtigkeitsschicht auf der Oberfläche der Krystalle.

Theoretische Vorstellung von W. THOMSON; Fundamentalversuche von RIECKE.

Das soeben angeführte Gesetz der Electricitätsentwicklung eines sich frei abkühlenden Turmalins hat Riecke l. c. pag. 430 theoretisch abgeleitet auf Grund der von W. THOMSON¹⁾ zuerst ausgesprochenen Annahme, dass sich ein pyroelektrischer Krystall mit einer polaren Symmetrieaxe in einem Zustand permanenter gleichförmiger dielektrischer Polarisirung nach jener Axe befinde, also einem permanenten Magnete zu vergleichen sei, und dass die Intensität dieser natürlichen dielektrischen Polarisirung eine Function der Temperatur sei. Ist der Krystall von einem nicht völlig isolirenden Medium umgeben, oder ist seine Oberfläche etwas leitend, so inducirt jene innere Polarisirung eine elektrische Oberflächenbelegung, welche ihre Wirkung nach aussen hin genau compensirt; daher entzieht sich der natürliche Polarisationszustand für gewöhnlich der Wahrnehmung. Erleidet nun aber der Krystall eine Temperaturänderung, so ändert sich die innere Polarisirung sogleich in entsprechendem Maasse, während zur Herausbildung der den neuen Polarisationszustand compensirenden Oberflächenschicht längere Zeit erforderlich ist; in Folge davon übt der Krystall während der Temperaturänderung auf seine Umgebung elektrische Kräfte aus, welche zunächst von Null an zu einem gewissen Maximum anwachsen und dann asymptotisch wieder auf Null sinken. Ist diese Vorstellung richtig, so muss ein Turmalin, der, anfangs unelektrisch, in einer völlig isolirenden Umgebung erkaltet, die während der Abkühlung auftretende elektrische Polarität dauernd behalten. Dies fand nun RIECKE²⁾ auch durch den Versuch bestätigt, indem er erhitzte Turmalinkrystalle unter einer Luftpumpenglocke, in welcher die Luft sorgfältig getrocknet, von Staub befreit und schwach verdünnt war, isolirt aufhing und die Divergenz eines darunter stehenden Goldblattelektroskops beobachtete; es zeigte sich bei mehreren Turmalinen noch nach 20 bis 30 Stunden eine merkliche Ladung, während die Zeit, nach welcher der Ueberschuss ihrer Temperatur über diejenige des Abkühlungsraumes bis auf $\frac{1}{2}^{\circ}$ gesunken war nur etwa 1 Stunde betrug.

Durch eine zweite Versuchsreihe wies RIECKE³⁾ nach, dass das Vorzeichen der von einem Turmalin entwickelten Electricität während der ganzen Abkühlung dasselbe bleibt, wie es nach der THOMSON'schen Anschauung zu erwarten war.

1) W. THOMSON, On the thermoelectric, thermomagnetic and pyroelectric properties of matter, NICHOL's Cyclopaedia of Phys. Sc. 2. ed. 1860. Phil. Mag. (5) 5, pag. 26. 1878. Math.-phys. Papers I, pag. 315.

2) RIECKE, WIED. Ann. Bd. 31, pag. 889. 1887.

3) RIECKE, l. c., pag. 902.

Bei diesen Versuchen waren die beiden Enden der Krystalle mit Stanniol überzogen, und das eine mit der Erde, das andere mit einem zur Selbstentladung eingerichteten FECHNER'schen Elektroskop verbunden, so dass in analoger Weise, wie bei den Versuchen von GAUGUIN, auch ein relatives Maass der entwickelten Elektricitätsmengen erhalten wurde. Da bei dieser Anordnung die oberflächliche Leitung nicht erheblich zur Geltung kommt, so muss die Elektricitätsmenge vom Beginn der Abkühlung an nach dem Gesetze

$$e = E(1 - e^{-at})$$

wachsen, worin a die frühere Bedeutung hat. Dieses Gesetz fand sich bei den 13 untersuchten Turmalinkrystallen gut bestätigt.

Weitere Messungen von RIECKE an Turmalin. Eine spätere, nach derselben Methode ausgeführte umfangreiche Untersuchung RIECKE's¹⁾ führte jedoch zu dem Resultat, dass nur bei einer gewissen Klasse von Turmalinen (grünen Krystallen von Brasilien und braunen vom Berge Gouverneur) der Coëfficient a einen constanten Werth besitzt, während er bei anderen (besonders solchen von Mursinsk) erst einige Minuten nach Beginn der Abkühlung constant wird, und bei einer dritten Gruppe von Krystallen (von Elba) während der Abkühlungszeit wächst.

Zu einer ähnlichen Gruppierung der verschiedenen Turmaline führte die Untersuchung der Abhängigkeit der gesammten entwickelten Elektricitätsmenge von der Differenz zwischen Erhitzungstemperatur und Endtemperatur. Ist ϑ diese Differenz, so lässt sich die Elektricitätsmenge durch folgende Formeln darstellen:

für die Turmaline von Brasilien	$E = a\vartheta + b\vartheta^2,$
„ „ „ von Elba	$E = a\vartheta - b\vartheta^2,$
„ „ schwarzen Turmaline von Mursinsk	$E = a\vartheta + b\vartheta^2 - c\vartheta^3,$
„ „ rothen von Mursinsk und einige andere	$E = a\vartheta - A.$

Diese Verschiedenheiten sind dadurch zu erklären, dass die Turmaline einerseits eine bei tieferen Temperaturen zunehmende oberflächliche, andererseits theilweise eine erst bei höheren Temperaturen auftretende innere Leitungsfähigkeit besitzen. Die Werthe der Constanten a, b, c, A wurden für 22 verschiedene Krystalle bestimmt, und ebenso die Constanten in den analogen Interpolationsformeln für das Moment der Gewichtseinheit, welches man aus E durch Multiplikation mit der durchschnittlichen Länge des Krystalls und Division durch seine Dichtigkeit erhält. — Die so erhaltenen Werthe sind zunächst auf eine willkürliche Elektricitätseinheit bezogen; um sie auf absolutes elektrostatisches Maass zu reduciren, verglich RIECKE²⁾ den an einem bestimmten brasilianischen Turmalin nach der GAUGUIN'schen Methode gefundenen Werth E mit Beobachtungen, welche an demselben Krystall nach der früheren Methode (durch Messung der Divergenz eines gewöhnlichen Elektroskops) angestellt worden waren und die Berechnung der Oberflächendichtigkeit unter der Annahme gestatteten, dass der Krystall durch gerade Endflächen begrenzt, und eine scheinbare elektrische Belegung nur auf diesen vorhanden sei; das Elektroskop war zuvor mit Hilfe einer Probekugel, deren absolute Ladung mit einer Drehwaage gemessen wurde, graduirt worden³⁾. Es ergab sich so z. B. die bei einer Abkühlung um 60.5° entwickelte maximale elektrische Dichte zu 32 elektrostatischen *C. G. S.*-Einheiten; hieraus folgt der Werth, den die Dichte bei vollkommener Isolation des

¹⁾ RIECKE, WIED. ANN. 40, pag. 264—306. 1890.

²⁾ RECKE, WIED. ANN. 40, pag. 305.

³⁾ RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen, pag. 415—421.

Krystals erreicht hätte, durch Multiplikation mit $(q/a)^{2/q-a}$, wo q und a die früher erwähnte Bedeutung haben, gleich 96 Einheiten, und die gleiche Zahl misst das entsprechende Moment der Volumeinheit. Unter Zugrundelegung dieser Zahl ergibt sich die auf einem rothen Turmalin von Mursinsk, der die stärkste Erregung zeigte, bei einer Abkühlung um 100° bei vollkommener Isolation entwickelte Oberflächendichtigkeit gleich 180 Einheiten. Dies ist eine Dichtigkeit, welche die bei den gewöhnlichen elektrostatischen Maschienen erzeugte bei weitem übertrifft.

Es seien noch die empirischen Ausdrücke angeführt, welche das elektrische Moment der Volumeinheit in absolutem Maasse als Function der von 18° aus gerechneten Temperaturänderung für 5 verschiedene brasilianische Turmaline darstellen:

$$c_1 = 1.39 \vartheta + 0.0022 \vartheta^2,$$

$$c_3 = 1.33 \vartheta + 0.0046 \vartheta^2,$$

$$c_4 = 1.18 \vartheta + 0.0051 \vartheta^2,$$

$$c_5 = 0.70 \vartheta + 0.0084 \vartheta^2,$$

$$c_6 = 1.04 \vartheta + 0.0056 \vartheta^2.$$

II. Piëzoelectricität.

Erste Beobachtungen von J. und P. CURIE. Dass in Krystallen mit polaren Axen auch durch rein mechanische Einwirkung eine elektrische Polarisation erregt werden kann, haben J. und P. CURIE¹⁾ im Jahre 1880 entdeckt. Sie pressten solche Krystalle auf zwei zu einer polaren Axe senkrechten Flächen, die mit Zinnfolie belegt und mit den Quadranten eines THOMSON'schen Elektrometers verbunden waren, in einem Schraubstock und beobachteten die Ausschläge des Elektrometers; so fanden sie, dass die beiden Flächen bei einer Druckänderung entgegengesetzt elektrisch werden und zwar bei einer Zunahme des Druckes in umgekehrtem Sinne, wie bei einer Abnahme. Indem sie nach dieser Methode das Vorzeichen der an den beiden Enden der polaren Axen durch Druck entwickelten Electricität bei Turmalin, Kieselzinkerz, Rohrzucker, Weinsäure, Quarz, Zinkblende, Helvin, Natriumchlorat und Seignettesalz bestimmten und mit demjenigen verglichen, welches bei der pyroelektrischen Erregung nach dem Verfahren von FRIEDEL beobachtet wurde, gelangten die genannten Forscher zu dem Resultate, dass durch Compression in der Richtung einer polaren Symmetrieaxe dasjenige Ende derselben positiv elektrisch wird, an welchem bei Abkühlung positive Electricität auftritt. Dies führte sie zu der allgemeinen Annahme, dass bei der pyroelektrischen Erregung sowohl, wie bei der piëzoelektrischen, die Dilatationen in der Richtung der polaren Axen oder überhaupt die Deformationen der Volumelemente das Maassgebende seien, eine Anschauung, welcher sich auch RÖNTGEN anschloss²⁾. Im Jahre 1890 machte VOIGT dieselbe zum Ausgangspunkt einer vollständigen Theorie der Piëzo- und Pyroelectricität³⁾, welche gestattet, beide Arten von Erscheinungen

¹⁾ J. und P. CURIE, Compt. rend. T. 91, pag. 294, 383. 1880; Bull. soc. min. de France 3, pag. 90. 1880. — Die Bezeichnung »Piëzoelectricität« für diese Erscheinungen wurde von HANKEL (Abh. sächs. Ges. d. Wiss. 12, pag. 462. 1881) eingeführt.

²⁾ J. u. P. CURIE, Compt. rend. 91, pag. 295. 1880. — RÖNTGEN, WIED. Ann. 19, pag. 513. 1883.

³⁾ W. VOIGT, Allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelektrischen Erscheinungen an Krystallen. Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen Bd. 36. 1890.

mit Hilfe einer bestimmten Anzahl für jeden Krystall experimentell zu bestimmender Constanten quantitativ vorauszuberechnen.

Von dieser Theorie soll im Folgenden eine kurze Darstellung gegeben werden, und in Verbindung damit werden auch die weiteren Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der Piëzoelectricität besprochen werden.

Allgemeine Theorie von VOIGT. Die Grundlage der Theorie bildet die Annahme, dass die bei der piëzo- oder pyroelektrischen Erregung an irgend einer Stelle eines Krystalles auftretende dielektrische Polarisation nur von der an derselben Stelle vorhandenen elastischen Deformation abhängt. Dabei werden allerdings gewisse Nebenwirkungen, insbesondere die Modifikation der dielektrischen Polarisation durch Selbstinduction, welche unter Umständen sehr bedeutend werden kann, vernachlässigt, indessen bietet es keine principielle Schwierigkeit, dieselben nachträglich im einzelnen gegebenen Fall in Rechnung zu ziehen. Obiger Annahme gemäss sind die nach den rechtwinkligen Coordinaten x, y, z genommenen Componenten a, b, c des elektrischen Momentes der Volumeinheit Functionen der sechs, die Deformation an derselben Stelle bestimmenden Grössen $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$, und zwar in erster Annäherung homogene lineare Functionen, da den Beobachtungen zufolge die elektrische Polarisation mit der sie erregenden Deformation zugleich das Zeichen wechselt (und ein etwa vorhandenes permanentes Moment hier unberücksichtigt bleiben kann). Demnach macht VOIGT folgenden allgemeinen Ansatz:

$$\text{I.} \quad \begin{cases} a = \varepsilon_{11}x_x + \varepsilon_{12}y_y + \varepsilon_{13}z_z + \varepsilon_{14}y_z + \varepsilon_{15}z_x + \varepsilon_{16}x_y, \\ b = \varepsilon_{21}x_x + \varepsilon_{22}y_y + \varepsilon_{23}z_z + \varepsilon_{24}y_z + \varepsilon_{25}z_x + \varepsilon_{26}x_y, \\ c = \varepsilon_{31}x_x + \varepsilon_{32}y_y + \varepsilon_{33}z_z + \varepsilon_{34}y_z + \varepsilon_{35}z_x + \varepsilon_{36}x_y, \end{cases}$$

worin die 18 »piëzoelektrischen Constanten« ε_{hk} von der Natur des Krystalles und der Orientirung des Coordinatensystems abhängen. Falls die Beobachtungen zeigen sollten, dass Temperaturänderungen auch dann noch, wenn dabei jede Deformation verhindert wird, elektrische Momente erregen, so müssten auf der rechten Seite der vorstehenden Ausdrücke noch mit der Temperatur proportionale Glieder hinzugefügt werden, deren Faktoren von drei neuen Constanten des Krystalles gebildet würden. Bisher liegt indessen keine Notwendigkeit zur Einführung dieser Glieder vor (vergl. unten pag. 536).

Da die Grössen $x_x \dots x_y$ zufolge der Elasticitätstheorie homogene lineare Functionen der elastischen Druckcomponenten $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$ sind, so kann man dem Ansatz, soweit Temperaturänderungen ausgeschlossen werden, auch die folgende, für manche Anwendungen bequemere Form geben:

$$\text{II.} \quad \begin{cases} -a = \delta_{11}X_x + \delta_{12}Y_y + \delta_{13}Z_z + \delta_{14}Y_z + \delta_{15}Z_x + \delta_{16}X_y, \\ -b = \delta_{21}X_x + \delta_{22}Y_y + \delta_{23}Z_z + \delta_{24}Y_z + \delta_{25}Z_x + \delta_{26}X_y, \\ -c = \delta_{31}X_x + \delta_{32}Y_y + \delta_{33}Z_z + \delta_{34}Y_z + \delta_{35}Z_x + \delta_{36}X_y, \end{cases}$$

Die darin vorkommenden Constanten δ_{hk} werden von VOIGT die piëzo-elektrischen Moduln genannt und sind mit den ε_{hk} durch die Relationen

$$\delta_{hk} = \sum_i \varepsilon_{hik} s_{ki}, \quad \varepsilon_{hk} = \sum_i \delta_{hik} c_{ki}$$

verknüpft, wo die s_{ki} (nach VOIGT's Bezeichnung) die Elasticitätsmoduln, die c_{ki} die Elasticitätsconstanten bedeuten.

Diese Ansätze behalten die allgemeinste Form mit 18 unabhängigen Constanten nur für die hemimorphen Krystalle des triklinen Systems, während für die übrigen Krystallgruppen in Folge ihrer Symmetrieeigenschaften bei Einführung eines passend gewählten Coordinatensystems eine mehr oder weniger grosse

Vereinfachung eintritt, welche sich dadurch ergibt, dass die Gleichungen bei einer Vertauschung des Coordinatensystems mit einem kristallographisch äquivalenten ihre Form nicht ändern dürfen. In allen Gruppen mit einem Centrum der Symmetrie ergeben sich alle Constanten = 0, d. h. es kann überhaupt keine piezoelektrische Erregung auftreten; dasselbe folgt ausserdem für die enantiomorphe Hemiedrie des regulären Systems. Für die übrigen Gruppen geben wir nachstehend eine Uebersicht der specialisirten Gleichungen (II), wobei die Wahl des Coordinatensystems aus den jeder Gruppenbezeichnung beigefügten Symbolen für die erzeugenden Symmetrieelemente ersichtlich ist.

- 1) Triklines System, Hemiedrie. Allgemeine Gleichungen II.
- 2) Monoklines System, Hemiedrie. E_z .

$$-a = \delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{16} X_y,$$

$$-b = \delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{26} X_y,$$

$$-c = \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x.$$
- 3) Monoklines System, Hemimorphie. A_z^2 .

$$-a = \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x, \quad -b = \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x,$$

$$-c = \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{36} X_y.$$
- 4) Rhombisches System, Hemiedrie. $A_z^2 A_x^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z, \quad -b = \delta_{25} Z_x, \quad -c = \delta_{36} X_y.$$
- 5) Rhombisches System, Hemimorphie. $A_z^2 E_x$.

$$-a = \delta_{15} Z_x, \quad -b = \delta_{24} Y_z, \quad -c = \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z.$$
- 6) Tetragonales System, enantiomorphe Hemiedrie. $A_z^4 A_x^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z, \quad -b = -\delta_{14} Z_x, \quad c = 0.$$
- 7) Tetragonales System, hemimorphe Hemiedrie. $A_z^4 E_x$.

$$-a = \delta_{15} Z_x, \quad -b = \delta_{15} Y_z, \quad -c = \delta_{31}(X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z.$$
- 8) Tetragonales System, hemimorphe Tetartoedrie. A_z^4 .

$$-a = \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x, \quad -b = \delta_{15} Y_z - \delta_{14} Z_x, \quad -c = \delta_{31}(X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z.$$
- 9) Tetragonales System, sphenoidische Hemiedrie. $S_z^2 A_x^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z, \quad -b = \delta_{14} Z_x, \quad -c = \delta_{36} X_y.$$
- 10) Tetragonales System, sphenoidische Tetartoedrie. S_z^2 .

$$-a = \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x, \quad -b = -\delta_{15} Y_z + \delta_{14} Z_x, \quad -c = \delta_{31}(X_x - Y_y) + \delta_{36} X_y.$$
- 11) Rhomboedrisches System, enantiomorphe Hemiedrie. $A_z^3 A_x^2$.

$$-a = \delta_{11}(X_x - Y_y) + \delta_{14} Y_z, \quad -b = -\delta_{14} Z_x - 2\delta_{11} X_y, \quad c = 0.$$
- 12) Rhomboedrisches System, hemimorphe Hemiedrie. $A_z^3 E_x$.

$$-a = \delta_{15} Z_x - 2\delta_{22} X_y, \quad -b = -\delta_{22}(X_x - Y_y), \quad -c = \delta_{31}(X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z.$$
- 13) Rhomboedrisches System, Tetartoedrie. A_z^3 .

Superposition der Ausdrücke unter 11 und 12.
- 14) Hexagonales System, enantiomorphe Hemiedrie. $A_z^6 A_x^2$. — Wie 6.
- 15) Hexagonales System, hemimorphe Hemiedrie. $A_z^6 E_x$. — Wie 7.
- 16) Hexagonales System, hemimorphe Tetartoedrie. A_z^6 . — Wie 8.
- 17) Hexagonales System, Hemiedrie mit 3-zähliger Symmetrieaxe. $A_z^3 E_z A_x^2$.

$$-a = \delta_{11}(X_x - Y_y), \quad -b = -2\delta_{11} X_y, \quad c = 0.$$
- 18) Hexagonales System, Tetartoedrie mit 3-zähliger Symmetrieaxe. $A_z^3 E_z$.

$$-a = \delta_{11}(X_x - Y_y) - 2\delta_{22} X_y, \quad +b = \delta_{22}(X_x - Y_y) + 2\delta_{11} X_y, \quad c = 0.$$
- 19) Reguläres System, hemimorphe Hemiedrie. $S_x^2 S_y^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z, \quad -b = \delta_{14} Z_x, \quad -c = \delta_{14} X_y.$$
- 20) Reguläres System, Tetartoedrie. $A_x^2 = A_y^2 = A_z^2$. — Wie 19.

Der Ansatz (I) specialisirt sich in ganz analoger Weise, mit dem einzigen Unterschied, dass bei den Gruppen, wo die Z-Axe 3-zählige Symmetrieaxe ist, nicht x_y , sondern $\frac{1}{2}x_y$, an die Stelle von X_y tritt.

Um sich die piëzelektrische Erregung durch einseitigen Druck zu veranschaulichen, kann man entweder die Projection des Momentes auf die Druckrichtung, oder das Gesamtmoment für alle möglichen Druckrichtungen durch die Radienvectoren einer Fläche darstellen. Erstere Darstellung hat VOIGT¹⁾ für die Gruppen 11), 12) und 19), letztere RIECKE²⁾ für die Gruppe 12) und VOIGT¹⁾ für die Gruppe 19) durchgeführt. —

Messungen der Elektrizitätsentwicklung durch einseitigen Druck haben zuerst J. und P. CURIE³⁾ am Turmalin und Quarz angestellt. Dieselben benutzten rechtwinklige Parallelepipeda, welche auf zwei gegenüberliegenden Flächen mit Stanniol belegt waren und einer gleichförmigen Compression nach jeder ihrer Kantenrichtungen unterworfen werden konnten. Eine der Stanniolbelegungen war zur Erde abgeleitet, die andere mit dem einem Quadrantenpaar eines THOMSON'schen Elektrometers verbunden; die Belastung wurde dann so regulirt, dass die auf der letzteren Belegung entwickelte Elektrizitätsmenge m das Elektrometer gerade auf das gleiche Potential lud, wie ein DANIELL'sches Element. Nachdem noch die Capacität der Elektrometerquadranten (einschliesslich der belegten Krystallfläche) durch eine zweite, nach Hinzufügung einer bekannten Capacität (eines Luftcondensators) angestellte Beobachtung ermittelt worden war, konnte also die durch jene Belastung entwickelte Elektrizitätsmenge m selbst oder auch das elektrische Moment nach der Normale der belegten Fläche, welches gleich m dividirt durch deren Inhalt ist, gefunden werden. Das Turmalinprisma besass zwei zur Hauptaxe parallele Flächenpaare vom Inhalt q_x , q_y und ein zu ihr senkrechtes q_z ; letzteres trug die Stanniolbelegung, es wurde also nur das Moment c gemessen und zwar erstens für $p = \frac{P}{q_x}$ und $\gamma_1 = 1$, zweitens für $p = \frac{P}{q_y}$ und $\gamma_2 = 1$, drittens für $p = \frac{P}{q_z}$ und $\gamma_3 = 1$, wo P den gesammten ausgeübten Druck bezeichnet.

Die Formeln IV ergeben für die Elektrizitätsmengen bei diesen 3 Druckrichtungen:

$$m_x = -P \frac{q_z}{q_x} \delta_{31}, \quad m_y = -P \frac{q_z}{q_y} \delta_{31}, \quad m_z = -P \delta_{33},$$

und enthalten somit vollständig folgende empirisch von J. und P. CURIE gefundenen Gesetze:

- 1) Die Elektrizitätsmenge ist bei gegebenem Gesamtdruck stets unabhängig von der absoluten Grösse des Krystallprismas;
- 2) bei Compression parallel der Hauptaxe ist sie auch unabhängig von den Verhältnissen der Kantenlängen;
- 3) bei Compression parallel der X -Axe ist sie proportional dem Verhältniss der zu X parallelen zu der zu Z parallelen Kante, analog ist es bei einem Druck parallel Y ;
- 4) Bei gleichen Querschnitten giebt ein Druck parallel X dieselbe Wirkung wie ein gleicher parallel Y (oder irgend einer anderen zur Hauptaxe senkrechten Richtung).

¹⁾ VOIGT, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Aerzte, 64. Vers. zu Halle 1891, II. Theil, pag. 36—39. Catalog der math. u. math.-phys. Modelle, München 1892, No. 288.

²⁾ RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1891, pag. 223.

³⁾ J. und P. CURIE, Journ. de phys. (2) I, pag. 245. 1882; Compt. rend. 92, pag. 186, 350. 1881; 93 pag. 204. 1882.

Auch die in der Theorie vorausgesetzte Proportionalität der Elektrizitätsmenge mit dem Druck war gut erfüllt.

Der absolute Werth von δ_{33} in *C. G. S.* Einheiten ergab sich $= -5.3 \cdot 10^{-8}$.

Beim Quarz untersuchten J. und P. CURIE in analoger Weise die Ladungen auf den zur *X* Axe (einer der drei zweizähligen Symmetrieaxen) normalen Flächen, und fanden, dass Drucke $\parallel Z$ gar keine, gleiche Drucke $\parallel X$ und $\parallel Y$, bei gleichen Dimensionen parallel diesen Richtungen, entgegengesetzt gleiche Elektrizitätsmengen entwickeln. Auch dieses Resultat wird durch die Theorie geliefert, denn für den Druck *P* nach *X*, *Y*, *Z* wird *m* oder aq_x bzw. $= -P\delta_{11} + P\frac{q_x}{q_y}\delta_{11}$, 0. In absoluten Einheiten wurde $\delta_{11} = +6.3 \cdot 10^{-8}$ gefunden.

Ein bemerkenswerth einfaches Resultat folgt aus den obigen Formeln für die piëzoelektrische Erregung des Quarzes durch einen Druck, dessen Richtung in der *XY*-Ebene liegt. Ist nämlich φ der Winkel zwischen der Druckrichtung und der *X*-Axe, so wird

$$a = -\delta_{11} p \cos 2\varphi, \quad b = \delta_{11} p \sin 2\varphi,$$

was besagt, dass das resultirende Moment bei stets gleicher absoluter Grösse $p\delta_{11}$ in eine Richtung fällt, welche mit der *X*-Axe den Winkel -2φ bildet. Für die nach der Druckrichtung und der zu ihr senkrechten Richtung in der *XY*-Ebene genommenen Momente folgen aus IV die Ausdrücke $-p\delta_{11} \cos 3\varphi$ bzw. $-p\delta_{11} \sin 3\varphi$, die durch Beobachtungen CZERMAK's eine Bestätigung gefunden haben¹⁾.

Zu einer vollständigen Prüfung der Theorie und Bestimmung aller Constanten war es nothwendig, bei verschiedenen, auch gegen die Coordinatenaxen geneigten Druckrichtungen zu beobachten. Eine solche Untersuchung ist von RIECKE und VOIGT²⁾ am Quarz und Turmalin durchgeführt worden. Die Beobachtungsmethode war im Wesentlichen gleich der oben erwähnten von J. und P. CURIE; während aber letztere die Belastung des Krystallprismas variirten, bis das entwickelte Potential demjenigen eines Daniell gleich geworden war, verglichen RIECKE und VOIGT den durch eine constante Belastung oder Entlastung (von 2 *kgr*) erzeugten Elektrometerausschlag, welcher unter Berücksichtigung des Elektrizitätsverlustes aus den ersten 5 Umkehrpunkten abgeleitet wurde, mit demjenigen, welchen ein Normal-Clarkelement hervorbrachte. Um schliesslich die Elektrizitätsmengen und damit die Momente in absolutem Maasse zu erhalten, wurde die Capacität der mit der belegten Krystallfläche verbundenen Elektrometerquadranten in analoger Weise, wie oben angedeutet, bestimmt; sie wurde bei allen Versuchen nahe gleich (nämlich $= 69.3 \text{ cm}$) gefunden, da die Capacität der Krystallflächen gegen die des Elektrometers sehr klein war. Es war also bei dieser Beobachtungsmethode die Selbstinduction in den Krystallprismen ohne merklichen Einfluss.

Zu den Beobachtungen am Quarz dienten 4 Parallelepipeda, welche alle ein zur *X*-Axe senkrecht Flächenpaar, das mit der Stanniolbelegung versehen wurde, besaßen und im Uebrigen so orientirt waren, dass die Druckrichtung unter den Winkeln $\vartheta = 22\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, 112\frac{1}{2}^\circ, 135^\circ$ in der *XZ*-Ebene gegen die *Z*-Axe geneigt war; ausserdem wurde durch Compression $\parallel Y$ das (zufolge dem Resultat 4) von CURIE dem Azimuth $\vartheta = 90^\circ$ entsprechende Moment gefunden. Aus den Formeln III folgt, wenn *q* der belastete Querschnitt ist,

$$\frac{m_x q}{p q_x} = \delta_{11} \sin^2 \vartheta - \delta_{14} \sin \vartheta \cos \vartheta,$$

¹⁾ P. CZERMAK, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien, Bd. 96, pag. 1217. 1887. — W. VOIGT, Allgem. Theorie etc., pag. 45.

²⁾ E. RIECKE und W. VOIGT, WIED. Ann. 45, pag. 523. 1892.

so dass die Beobachtungen fünf lineare Gleichungen für δ_{11} und δ_{14} lieferten. Als Mittelwerthe dieser Constanten fanden sich

$$\delta_{11} = -6.45 \cdot 10^{-8}, \quad \delta_{14} = +1.45 \cdot 10^{-8},$$

und nachstehende Tabelle zeigt, dass die hiermit nach obiger Formel berechneten Momente mit den beobachteten gut übereinstimmen:

$\vartheta =$	$22\frac{1}{2}^\circ$	45°	90°	$112\frac{1}{2}^\circ$	135°
$10^8 \cdot \frac{m_x q}{\rho q_x} \left\{ \begin{array}{l} \text{ber.} \\ \text{beob.} \end{array} \right.$	-1.45	-3.96	-6.45	-5.00	-2.50
	-1.49	-4.02	-6.29	-5.10	-2.57.

Mit Hilfe der von VOIGT¹⁾ bestimmten Elasticitätsconstanten des Quarzes lassen sich aus δ_{11} , δ_{14} auch die piëzoelektrischen Constanten ϵ_{11} und ϵ_{14} berechnen; man findet

$$\epsilon_{11} = -4.80 \cdot 10^4, \quad \epsilon_{14} = -1.34 \cdot 10^4.$$

Im Vorhergehenden ist immer vorausgesetzt, dass die positive *Y*-Axe nach derjenigen Seite hin gerichtet ist, wo am positiven Ende der *Z*-Axe eine Fläche des positiven Rhomboëders liegt. Dann liegen die Flächen der trigonalen Pyramide $s = (11\bar{2}1)$ bei einem rechten Krystall am positiven, bei einem linker am negativen Ende der *X*-Axe. Da nun der untersuchte Krystall ein linker war, so besagt das negative Vorzeichen von δ_{11} und ϵ_{11} , dass durch Compression bzw. Contraction dasjenige Ende einer polaren Nebenaxe negativ elektrisch wird, an welchem die Flächen jener trigonalen Pyramide liegen. Diese Regel ergab sich auch aus den ersten qualitativen Versuchen von J. und P. CURIE²⁾ und zwar sowohl für linke, als für rechte Krystalle.

Für die piëzoelektrischen Moduln des Quarzes ergaben später nach der oben beschriebenen nur wenig modificirten Methode ausgeführte Beobachtungen von POCKELS³⁾ die Werthe:

$$\delta_{11} = -6.27 \cdot 10^{-8}, \quad \delta_{14} = +1.925 \cdot 10^{-8};$$

ersterer stimmt nahe mit dem von J. und P. CURIE sowie dem von RIECKE und VOIGT gefundenen Werthe überein, und auch P. CZERMAK⁴⁾ erhielt einen nahe gleichen Werth.

Bei der Untersuchung des brasilianischen Turmalins benutzten RIECKE und VOIGT zwei rechtwinklige Prismen, deren Kanten parallel den früher festgelegten Coordinatenaxen, und zwei andere, deren Kanten bzw. parallel der *X*-Axe und unter $\pm 45^\circ$ gegen die *Y* und *Z*-Axe geneigt waren; bei den fünf hierdurch gegebenen Druckrichtungen wurde die elektrische Ladung theils auf den zu ihr senkrechten, theils auf den zu ihr und zur *X*-Axe parallelen Flächen gemessen, wodurch acht Gleichungen für die 4 Moduln δ_{15} , δ_{31} , δ_{33} , δ_{22} erhalten wurden. Deren Auflösung ergab

$$10^8 \cdot \delta_{22} = 0.676, 0.642, 0.743, \text{ im Mittel } 0.687; \quad 10^8 \delta_{15} = -11.02;$$

$$10^8 \delta_{31} = -0.912 \text{ und } -0.845, \text{ im Mittel } -0.88;$$

$$10^8 \delta_{33} = -5.81 \text{ und } -5.65, \text{ im Mittel } -5.73.$$

Die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe derselben Constanten zeigt, dass auch hier die aus der Theorie abgeleiteten Formeln mit genügender Genauigkeit erfüllt sind.

Durch Einsetzung der von VOIGT⁵⁾ für denselben Krystall bestimmten Werthe

1) W. VOIGT, WIED. ANN. 31, pag. 721. 1887.

2) J. und P. CURIE, Compt. rend. 91, pag. 383. 1880.

3) F. POCKELS, Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piëzoelektrischer Krystalle. Theil II, § 4. Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen, 39. 1894.

4) P. CZERMAK, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien, 96, pag. 1217. 1887.

5) W. VOIGT, WIED. ANN. 41, pag. 722. 1890.

der Elasticitätsconstanten ergeben sich schliesslich die piezoelektrischen Constanten des Turmalins:

$$\varepsilon_{22} = + 0.49 \cdot 10^4, \quad \varepsilon_{15} = - 7.28 \cdot 10^4, \quad \varepsilon_{31} = - 3.48 \cdot 10^4, \quad \varepsilon_{33} = - 9.35 \cdot 10^4.$$

Die Vorzeichen gelten unter der Voraussetzung, dass die $+ Z$ -Axe nach dem antilogen Pol, und die $+ Y$ -Axe nach der an jenem liegenden Fläche des Grund-Rhomboeders hin gerichtet ist.

Die Uebereinstimmung des beobachteten pyroelektrischen Verhaltens mit demjenigen, welches nach der VOIGT'schen Theorie aus vorstehenden Resultaten folgt, wurde bereits oben dargelegt.

Ausser am Quarz und Turmalin wurden quantitative Bestimmungen des piezoelektrischen Verhaltens bisher nur am Natriumchlorat und Seignettesalz ausgeführt¹⁾. Die Krystalle des Natriumchlorats gehören der Gruppe 20 an, welche durch eine piezoelektrische Constante charakterisirt ist. Dieselbe lässt sich am einfachsten bestimmen durch Beobachtungen, bei welchen ein Druck p parallel der Halbirungslinie des Winkels zwischen zwei Würfelnormalen — etwa der Y - und X -Axe — ausgeübt, und das erregte Moment in der Richtung der dritten Würfelnormale (der Z -Axe) gemessen wird; es ist nämlich nach den Gleichungen V, je nachdem die Druckrichtung den Winkel ($+ X^0, + Y^0$) oder ($+ X^0, - Y^0$) halbirt,

$$a = 0, \quad b = 0, \quad c = \mp \frac{1}{2} \delta_{14} p.$$

Die Forderung der Theorie, dass jenen beiden Druckrichtungen entgegengesetzt gleiche Momente entsprechen sollen, fand sich völlig bestätigt; denn bei der ersten wurde $\frac{c}{p} = 0.03505 \cdot C \cdot 10^{-8}$, bei der zweiten $= - 0.03515 \cdot C \cdot 10^{-8}$ beobachtet, wo C die Capacität des Elektrometers etc. bezeichnet; diese wurde $= 69.0 \text{ cm}$ bestimmt, und somit

$$\delta_{14} = - 4.84 \cdot 10^{-8}.$$

Beobachtungen an einer Platte, die parallel einer Octaederfläche geschliffen war und senkrecht zu dieser gepresst wurde, ergaben für das durch die Druck-einheit entwickelte Moment in dieser Richtung den Werth $2.9 \cdot 10^{-8}$, während derselbe nach der Theorie $\frac{-\delta_{14}}{\sqrt{3}} = 2.79 \cdot 10^{-8}$ sein muss. — Das Coordinatensystem war hier so gewählt, dass eine der am Krystall auftretenden Tetraederflächen im ersten Octanten lag; somit bedeutet das negative Vorzeichen von δ_{14} , dass durch (homogene) Compression parallel einer Würfeldiagonale dasjenige Ende derselben, an welchem die Würfecke durch eine Tetraederfläche abgestumpft ist, positiv elektrisch wird.

Die Krystalle der hemiedrischen Gruppe des rhombischen Systems (5), in welcher das Seignettesalz (rechtsweinsaures Kali-Natron) krystallisirt, besitzen drei verschiedene piezoelektrische Moduln, welche sich, wie die Formeln VI. zeigen, durch Compression parallel den Halbirungslinien der Winkel zwischen je zwei der Symmetrieaxen X, Y, Z bei analoger Versuchsanordnung, wie beim Natriumchlorat, bestimmen lassen. Bei der Ausführung derjenigen Beobachtungen, wobei das erregte Moment in die krystallographische a -Axe fiel, zeigten sich jedoch eigenthümliche, wahrscheinlich von innerer Leitungsfähigkeit der Krystalle herrührende Schwierigkeiten, in Folge deren hinsichtlich des Moduln δ_{14} nur ermittelt werden konnte, dass er einen sehr grossen positiven Werth von etwa $1000 \cdot 10^{-8}$ besitzt; für die anderen Moduln ergaben sich die Werthe

$$\delta_{25} = - 165 \cdot 10^{-8}, \quad \delta_{36} = + 35.4 \cdot 10^{-8}.$$

¹⁾ F. POCKELS, I. c., II. Theil, § 4 und V. Theil, § 4.

Bemerkenswerth sind die sehr grossen absoluten Beträge von δ_{14} und δ_{25} , die zeigen, dass die piezoelektrische Erregbarkeit des Seignettesalzes ganz ausserordentlich viel grösser ist, als die der anderen bisher quantitativ untersuchten Krystalle; ferner das verschiedene Vorzeichen der Constanten, welches u. A. die Folge hat, dass es beim Seignettesalz keine Richtung giebt, für welche, wie bei den Krystallen der Gruppe 19 und 20 immer für die Octaëdernormalen, das durch einseitigen Druck erregte Moment in die Druckrichtung fällt.

Wenn es sich um die elektrische Erregung durch nicht homogene Deformationen, wie Biegung oder Torsion, handelt, so entsteht eine erhebliche Complication dadurch, dass die elektrische Polarisation nicht mehr durch eine Oberflächenbelegung allein ersetzbar ist, und dass daher zur Anwendung der Theorie auf die gebräuchlichen Messungsmethoden und selbst auf die qualitativen Beobachtungsmethoden (das Bestäubungsverfahren) die im Allgemeinen schwierige Berechnung des Potentials der ganzen elektrischen Vertheilung nothwendig wird. In gewissen Fällen lässt sich aber diese Berechnung soweit durchführen, dass anschauliche allgemeine Resultate daraus zu entnehmen sind. Von besonderem Interesse ist unter diesen der folgende Satz¹⁾: »Ein beliebig orientirter Kreiscylinder aus einem piezoelektrischen Krystall, dessen Länge gross ist gegen seinen Durchmesser, wird durch gleichförmige Biegung oder Torsion, wenn überhaupt, jederzeit so erregt, dass sich seine Mantelfläche in vier gleiche, zur Axe parallele Zonen abwechselnd entgegengesetzter elektrischer Wirkung theilt.« Dieser Satz enthält nämlich die Erklärung einer eigenthümlichen Beobachtung von RÖNTGEN²⁾, welcher an Quarzcylindern, deren Axen der Hauptaxe des Quarzes parallel sein sollten, bei Torsion eine Elektrisirung des Mantels in vier solchen durch eine Symmetrieebene des Quarzes und die dazu senkrechte getrennten Zonen beobachtete und glaubte, daraus auf eine niedere Symmetrie des Quarzes schliessen zu müssen. Nach obigem Satze wird man die Ursache dieser Erscheinung lediglich in einer geringen Abweichung der Cylinderaxe von der Hauptaxe des Quarzes sehen, zumal RÖNTGEN selbst erwähnt, dass deren Orientirung keine genaue war.

Endlich wollen wir noch auf einige Anwendungen der VOIGT'schen Theorie auf die pyroelektrische Erregung durch ungleichförmige Erwärmung kurz hinweisen, wiewohl wir wegen der Einzelheiten dieser Untersuchungen auf die inhaltsreiche Originalabhandlung³⁾ verweisen müssen. Der eine Fall ist derjenige einer oberflächlichen Erwärmung oder Abkühlung einer Krystallkugel. Unter der Voraussetzung nämlich, dass nur eine sehr dünne oberflächliche Schicht der Kugel eine von derjenigen des Inneren merklich verschiedene Temperatur besitzt, lässt sich das im Allgemeinen sehr schwierige Problem der elektrischen Erregung durch ungleichförmige Temperaturvertheilung in gewisser Annäherung lösen. Um die Wirkung derselben auf äussere Punkte zu bestimmen, ist dann im Allgemeinen wieder die Berechnung des Potentials nothwendig; bei denjenigen Krystallen jedoch, welche durch gleichförmige Erwärmung nicht elektrisch werden, genügt im Falle einer Kugel die Kenntniss der elektrischen Momente, weil bei ihnen das Potential in derselben Weise mit der Richtung variirt, wie die Dichte der scheinbaren Oberflächenbelegung. Diese Bedingung ist erfüllt beim Quarz, und da für diesen das elektrische Verhalten

1) VOIGT, Allgemeine Theorie der piezo- u. pyroelektr. Ersch. an Kryst., pag. 62.

2) RÖNTGEN, WIED. Ann. 39, pag. 16—24. 1890.

3) W. VOIGT, Allgemeine Theorie der piezoelektr. u. pyroelektr. Ersch. §§ 11 und 12.

einer erkaltenden Kugel von RÖNTGEN¹⁾ nach dem Bestäubungsverfahren untersucht worden ist, so ist hier eine Prüfung der Theorie möglich. Die von letzterem beobachteten Erscheinungen, insbesondere die Theilung der Kugeloberfläche in sechs abwechselnd entgegengesetzt elektrische Felder, welche durch die zu den polaren Nebenaxen senkrechten Meridianebenen ausgeschnitten werden, stimmen mit den Resultaten der Theorie völlig überein.

Das zweite Problem ist dasjenige der elektrischen Erregung einer kreisförmigen, senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Quarzplatte, welche entweder vom Centrum oder vom Rande her erwärmt wird. Die Theorie zeigt hier, dass in der Nähe des Randes eine Theilung in sechs abwechselnd positive und negative Felder eintreten muss und zwar so, dass der Theil, welcher die $+X$ -Axe enthält, bei Erwärmung von der Mitte aus negativ, bei Erwärmung vom Rande her positiv elektrisch wird, falls $\epsilon_{11} < 0$ ist. Auch dieses Resultat steht in vollem Einklange mit Beobachtungen, welche RÖNTGEN²⁾ unter den angegebenen Bedingungen ausgeführt hat.

Molekulartheorien der Piëzo- und Pyroelectricität.

Die Vorstellung von einer permanenten elektrischen Polarität der Moleküle, welche W. THOMSON sich zur Erklärung der Pyroelectricität des Turmalins gebildet hatte, hat RIECKE³⁾ auf alle elektrisch erregbaren Krystalle ausgedehnt und zur Grundlage einer molekularen Theorie der piëzo- und pyroelektrischen Erscheinungen gemacht, welche in ihren Resultaten mit der allgemeinen VOIGT'schen Theorie vollkommen übereinstimmt. RIECKE macht die Annahme, dass die Mittelpunkte der Moleküle nach einem Raungitter, welches den Symmetriecharakter des betreffenden Krystallsystems besitzt, angeordnet sind, und dass jedes Molekül von einem System positiver und negativer elektrischer Pole von entsprechender oder höherer Symmetrie umgeben ist; die Moleküle selbst betrachtet er als dielektrisch polarisierbare Kugeln. Im Allgemeinen werden schon im natürlichen Zustande des Krystalls von den die Moleküle umgebenden Polsystemen elektromotorische Kräfte ausgeübt werden, und dementsprechend permanente elektrische Momente vorhanden sein; diese entziehen sich aber der Beobachtung, weil sie durch eine inducirte Oberflächenbelegung in ihrer Wirkung nach aussen compensirt werden. Es handelt sich daher nur um die Bestimmung derjenigen elektromotorischen Kräfte, welche durch die mit elastischen oder thermischen Deformationen verbundenen gegenseitigen Verschiebungen und Drehungen der Moleküle neu erregt werden. Die von den einzelnen Polsystemen ausgeübten elektrischen Kräfte werden durch Differentialquotienten von Kugelfunctionen verschiedener Grade ausgedrückt, und somit die gesammten Aenderungen der elektromotorischen Kraft durch dreifache Summen über solche Ausdrücke, welche eine Vereinfachung erfahren, wenn man die Symmetrieeigenschaften der Raungitter einführt. Die inducirten Momente ergeben sich schliesslich als lineare Functionen der Deformationsgrössen mit jenen Summen als Coëfficienten. RIECKE zeigt nun, dass diese linearen Functionen genau dieselbe Form, welche sie zu Folge der Theorie von VOIGT besitzen müssen (cf. pag. 534—536), annehmen, wenn man folgende Polsysteme oder gewisse Combinationen derselben annimmt.

¹⁾ RÖNTGEN, WIED. Ann. 19, pag. 513—515. 1883.

²⁾ RÖNTGEN, WIED. Ann. 19, pag. 515. 1883.

³⁾ RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1891, pag. 191; Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen 38. 1892.

I. Das einaxige Polsystem (Γ); zwei entgegengesetzt gleiche elektrische Massenpunkte auf entgegengesetzten Seiten des Molekülmittelpunktes.

II. Das trigonale Polsystem (E); abwechselnd entgegengesetzt gleiche Pole in den Ecken eines mit dem Molekül concentrischen regulären Sechsecks.

III. Das dihexagonale Polsystem (H), abwechselnd positive und negative Pole in den Ecken zweier regulärer Zwölfecke, die in zwei parallelen Ebenen symmetrisch zum Molekül liegen und um 30° gegen einander gedreht sind.

IV. Das tetraëdrische Polsystem (Δ); vier positive und vier negative Pole in den Ecken eines Würfels so vertheilt, dass die gleichnamigen je die Ecken eines regulären Tetraëders bilden.

V. Das ditetragonale Polsystem (Θ); analog dem dihexagonalen, nur aus Achtecken statt aus Zwölfecken gebildet.

Folgende Uebersicht zeigt, welche von diesen Polsystemen den einzelnen Krystallgruppen, die wie auf pag. 535 nummerirt werden mögen, zukommen.

1., 2., 3., 5., 7. und 15.: Γ . — 4., 9., 19., 20.: Δ . — 6.: Θ . — 8.: Θ combinirt mit Γ . — 10.: Δ in zwei um 45° gegen einander gedrehten Stellungen. — 11.: E mit H . — 12.: Γ mit E . — 13.: Γ , H und E in zwei um 90° verschiedenen Stellungen. — 14.: H . — 16.: Γ mit H . — 17.: E . — 18.: E in zwei um 90° verschiedenen Stellungen. —

Wie man sieht, besitzen diese Polsysteme zum Theil höhere Symmetrie, als die Krystalle der betreffenden Gruppe. Da dies in gewisser Hinsicht unwahrscheinlich ist, so hat VOIGT¹⁾ gezeigt, wie man die RIECKE'sche Molekulartheorie ohne Specialisirung der Polsysteme durchführen kann, indem man lediglich über das Potential der Polsysteme die Annahme macht, dass es die Symmetrieeigenschaften der Krystallgruppe besitzt (— die Symmetrie des Polsystems selbst kann in manchen Fällen eine niedrigere sein —). Ferner hat VOIGT die Moleküle selbst hinsichtlich ihrer dielektrischen Polarisirbarkeit als krystallinisch mit der Symmetrie des ganzen Krystalls behandelt, wodurch die Schlussresultate übrigens der Form nach keine Aenderung erfahren.

Specielle Polsysteme, welche Potentiale von den vorausgesetzten Symmetrieeigenschaften besitzen, construirt VOIGT in systematischer Weise durch das Verfahren der »Multiplikation nach verschiedenen Richtungen«, darin bestehend, dass man zunächst mit einem einfachen Polpaare (einaxigen Polsystem) dasjenige verbindet, welches aus ihm durch eine unendlich kleine Verschiebung λ nach einer beliebigen Richtung l und gleichzeitige Umkehrung der Vorzeichen erhalten wird, dann auf dieses System von vier Polen dasselbe Verfahren anwendet u. s. f. Das Potential eines so construirten Polsystems hat stets die Form

$$P = \kappa \frac{\partial^{\nu} \left(\frac{1}{r} \right)}{\partial l_0^{\alpha} \partial l_1^{\beta} \partial l_2^{\gamma} \dots},$$

wo $\alpha, \beta, \gamma \dots$ die Anzahl der Multiplikationen in den einzelnen Richtungen, γ die Gesamtzahl der Multiplikationen bezeichnet. VOIGT giebt a. a. O. pag. 662 bis 668 eine tabellarische Uebersicht darüber, wie die Multiplikationsrichtungen für die einzelnen Krystallgruppen deren Symmetriecharakter entsprechend zu wählen sind; ihre Anzahl ν ist für die Gruppen mit Centrum der Symmetrie stets gerade, für die Gruppen ohne ein solches ungerade. Von den RIECKE'schen Polsystemen tritt hier nur das tetraëdrische auf, die anderen würden erst durch Combination mehrerer

¹⁾ VOIGT, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1893, pag. 649.

der VOIGT'schen zu erhalten sein, mit Ausnahme des einaxigen, welches wegen seiner unendlichzähligen Symmetrieaxe hier überhaupt nicht vorkommen kann.

Wie schon erwähnt, haben die von VOIGT angegebenen Polsysteme den Vorzug, genau der Symmetrie der Krystallstruktur zu entsprechen — was namentlich von Wichtigkeit ist, wenn man den elektrischen Kräften einen bestimmenden Einfluss bei der Krystallbildung zuschreiben will —; dazu kommt noch der andere, dass sie keine permanenten Momente besitzen, wodurch die Annahme einer im natürlichen Zustande der Krystalle jene compensirenden Oberflächenbelegung, welche eine sehr grosse Dichtigkeit besitzen und dann zu gewissen, noch nicht beobachteten Erscheinungen Anlass geben müsste, in Wegfall kommt. Andererseits haben sie freilich den Nachtheil, bei manchen Krystallgruppen aus einer sehr grossen Anzahl von einzelnen Polen zu bestehen, was indessen weniger bedenklich erscheint; wenn man erwägt, dass die hier betrachteten Krystallmoleküle sich aus einer grossen Anzahl chemischer Moleküle zusammensetzen können.

Abgesehen von den besprochenen Modifikationen der RIECKE'schen Molekulartheorie schlägt VOIGT¹⁾ auch eine Auffassung vor, welche sich von derjenigen RIECKE's principiell darin unterscheidet, dass die Moleküle nicht als dielektrisch polarisierbar, dagegen die mit ihnen verbundenen elektrischen Pole als gegeneinander verschiebbar betrachtet werden; dann würden sowohl die elektrische Erregung durch Deformationen, wie auch die dielektrische Polarisation im elektrischen Felde, lediglich durch Verschiebungen der etwa an den Atomen haftenden elektrischen Pole im Molekül verursacht sein. Nimmt man an, dass jene Verschiebungen den Deformationen des Volumelementes proportional, aber für ungleichwerthig gelegene Pole verschieden sind, so kommt man unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse wieder zu denselben linearen Beziehungen zwischen den Deformationen und den durch sie erregten Momenten, welche VOIGT ursprünglich ohne Benutzung einer speciellen Vorstellung abgeleitet hatte.

Einer speciellen Annahme, welche ganz der soeben besprochenen Vorstellung von VOIGT entspricht, hat sich Lord KELVIN²⁾ bedient, um das piëzoelektrische Verhalten des Quarzes (für Druckrichtungen senkrecht zur Hauptaxe) zu erklären. Er nimmt an, dass die Moleküle aus sechs abwechselnd positiv und negativ geladenen Atomen bestehen, die im natürlichen Zustande in den Ecken eines regulären Sechsecks angeordnet sind (also ein »trigonales Polsystem« bilden) und welche bei Deformationen des Krystalls ihren Abstand vom Mittelpunkt des Moleküls, sowie die Lage auf den diese Mittelpunkte verbindenden Geraden beibehalten; indem dann die von letztgenannten Geraden gebildeten Dreiecke ungleichseitig werden, nimmt jedes Molekül ein elektrisches Moment an, und es ist leicht zu zeigen, dass die so entstehenden Momente dem von der allgemeinen Theorie gelieferten Gesetze folgen. Lord KELVIN sucht auch wahrscheinlich zu machen, dass Potentialdifferenzen der Atome von der Grössenordnung derjenigen zwischen Kupfer und Zink ausreichen würden, um die beobachtete Stärke der piëzoelektrischen Erregung des Quarzes zu erklären.

Eine verwandte Vorstellung, nach welcher die Moleküle aus Theilen von constanter, durch Contact verursachter elektrischer Potentialdifferenz bestehen, aber die Entstehung bezw. Aenderung des elektrischen Moments nicht

¹⁾ W. VOIGT, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1893, pag. 669. Die Möglichkeit einer Veränderung der Polsysteme selbst hat auch RIECKE schon erwähnt (Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1891, pag. 194), aber weiterhin von der Betrachtung ausgeschlossen.

²⁾ Lord KELVIN, Philos. Magazine (5) XXXVI, pag. 331. 1893.

auf eine Verschiebung dieser Atome innerhalb des Moleküls, sondern auf die gegenseitige Lagenänderung der Moleküle zurückgeführt wird, haben J. und P. CURIE¹⁾ schon 1881 angewandt, um die elektrische Erregung des Turmalins durch Contraction parallel der Hauptaxe zu erklären. Sie denken sich einen Turmalinkrystall analog einer Säule aus Paaren zusammengelötheter Kupfer- und Zinkplatten, welche durch isolirende elastische Zwischenlagen von einander getrennt sind; bei einer Compression einer solchen Säule ändert sich die Capacität der von je zwei einander gegenüberstehenden Metallplatten gebildeten Condensatoren, und in Folge davon werden auf den beiden Endplatten entgegengesetzt gleiche Elektrizitätsmengen frei. Lord KELVIN²⁾ hat später ein solches Modell eines piëzoelektrischen Krystalls mit einer polaren Axe wirklich ausgeführt, ohne die Andeutung von J. und P. CURIE zu kennen, und hat gezeigt³⁾, wie man auf Grund desselben Princip ein Modell eines ganz beliebigen piëzoelektrischen Krystalls construiren könnte. Die Moleküle eines solchen stellt er sich dabei vor als starre Körper von beliebiger Gestalt, deren Oberfläche aus Stücken verschiedener metallischer Leiter zusammengesetzt ist, welche sich durch Contactelektricität stets auf constante Potentialdifferenzen laden; die Moleküle sollen nach Raumgittern angeordnet und gleichsam durch nichtleitende elastische Federn mit einander verbunden sein. Lord KELVIN hebt hervor, dass dieser Anschauung zufolge Temperaturänderungen auch dann, wenn die sie von Natur begleitenden Deformationen durch mechanische Einwirkung verhindert werden, elektrische Momente erregen können, so dass sich die schon pag. 534 erwähnte, durch drei der Temperaturänderung proportionale Glieder erweiterte Form des allgemeinen VOLT'schen Ansatzes I ergeben würde. Diese Ergänzungsglieder können natürlich nur bei denjenigen, früher angeführten Krystallgruppen auftreten, bei denen eine elektrische Erregung durch gleichförmige Erwärmung möglich ist.

III. Deformation piëzoelektrischer Krystalle im elektrischen Felde.

Mittelst der Principien der Thermodynamik lässt sich zeigen, dass ein durch elastische Deformation elektrisch polarisirbarer Krystall umgekehrt, wenn er durch äussere elektrische Kräfte polarisirt wird, elastische Deformationen erleiden muss, und zwar lassen sich diese Deformationen quantitativ voraus bestimmen, wenn die piëzoelektrischen Constanten bekannt sind. Diese reciproken Beziehungen sind zuerst von LIPPMANN⁴⁾ für einen speciellen Fall, sodann allgemein von POCKELS⁵⁾ aufgestellt worden. Am einfachsten gestaltet sich ihre Ableitung mit Hilfe des Ausdruckes für die freie Energie der Volumeinheit eines Krystalls, welcher sich im Zustande homogener dielektrischer Polarisation und homogener elastischer Deformation befindet⁶⁾. Bezeichnet man das gewöhnliche elastische Potential $\frac{1}{2} s_{11} X_x^2 + \frac{1}{2} s_{22} Y_y^2 + \dots + s_{16} X_x X_y$ mit f , die elektrischen Kräfte mit A, B, C , die Constanten der dielektrischen Polarisation für die elektrischen Symmetrieaxen, welche als Coordinatenaxen gewählt werden sollen, mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, ferner die Temperatur, bezogen auf eine Normaltemperatur θ als Nullpunkt,

¹⁾ J. und P. CURIE, Compt. rend. 62, pag. 351. 1881.

²⁾ Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) XXXVI, pag. 342 und 384.

³⁾ Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) XXXVI, pag. 453; Compt. rend. 117, pag. 463. 1893.

⁴⁾ LIPPMANN, Ann. de chim. et de phys. (5) XXIV, pag. 164. 1881; Journ. de phys. (1) X, pag. 391.

⁵⁾ POCKELS, N. Jahrb. f. Miner. Beil.-Bd. VII, pag. 224. 1890.

⁶⁾ DUHEM, Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme II, pag. 467. Ann. de l'École Normale Supérieure (3) IX, pag. 167. 1892 (vergl. dazu eine Berichtigung von POCKELS, N. Jahrb. f. Miner. Beil. Bd. VIII, pag. 407. 1892). — Ferner E. RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss., Göttingen 1893, pag. 3—13, dessen Darstellung wir uns hier anschliessen.

mit ϑ , die thermischen Dilatationscoëfficienten mit $a_1 \dots a_6$, die Dichte mit ϵ , die spezifische Wärme bei constanten Drucken mit c , das mechanische Wärmeäquivalent mit \mathfrak{U} und endlich die 3 pyroelektrischen Constanten (ohne eine Annahme über ihren Zusammenhang mit den piezoelektrischen zu machen) mit f_1, f_2, f_3 , so gilt für die freie Energie, lediglich auf Grund der Entwicklung nach ihren Argumenten $X_x \dots X_y, A, B, C$ und ϑ , der folgende Ausdruck:

$$\text{VII.} \quad \left\{ \begin{aligned} F &= f - \frac{1}{2} (x_1 A^2 + x_2 B^2 + x_3 C^2) - \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{U} \epsilon c \vartheta^2}{\theta} \\ &+ A(\delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y) \\ &+ B(\delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x + \delta_{26} X_y) \\ &+ C(\delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x + \delta_{36} X_y) \\ &- \vartheta (a_1 X_x + a_2 Y_y + a_3 Z_z + a_4 Y_z + a_5 Z_x + a_6 X_y) \\ &- \vartheta (f_1 A + f_2 B + f_3 C). \end{aligned} \right.$$

Nun liefern die negativen partiellen Differentialquotienten von F nach den elektrischen Kraftcomponenten die elektrischen Momente a, b, c , und diejenige nach den elastischen Druckcomponenten die Deformationen. Also erhält man erstens

$$\begin{aligned} a &= x_1 A - (\delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y) + f_1 \vartheta, \\ b &= x_2 B - (\delta_{21} X_x + \dots + \delta_{26} X_y) + f_2 \vartheta, \\ c &= x_3 C - (\delta_{31} X_x + \dots + \delta_{36} X_y) + f_3 \vartheta, \end{aligned}$$

welche Formeln die bekannten Gesetze für die dielektrische Polarisation durch äussere elektrische Kräfte, durch piezoelektrische und pyroelektrische Erregung enthalten; zweitens aber ergibt sich

$$\begin{aligned} x_x &= -(s_{11} X_x + \dots + s_{16} X_y) - (\delta_{11} A + \delta_{21} B + \delta_{31} C), \\ y_y &= -(s_{21} X_x + \dots + s_{26} X_y) - (\delta_{12} A + \delta_{22} B + \delta_{32} C), \\ z_z &= -(s_{31} X_x + \dots + s_{36} X_y) - (\delta_{13} A + \delta_{23} B + \delta_{33} C), \\ y_z &= -(s_{41} X_x + \dots + s_{46} X_y) - (\delta_{14} A + \delta_{24} B + \delta_{34} C), \\ z_x &= -(s_{51} X_x + \dots + s_{56} X_y) - (\delta_{15} A + \delta_{25} B + \delta_{35} C), \\ x_y &= -(s_{61} X_x + \dots + s_{66} X_y) - (\delta_{16} A + \delta_{26} B + \delta_{36} C), \end{aligned}$$

und in diesen Formeln giebt der Ausdruck in der zweiten Klammer rechts die Deformationen, welche der Krystall im elektrischen Felde, ohne mechanischen Kräften ausgesetzt zu sein, erleidet. Man sieht, dass diese Deformationen bei gegebenen elektrischen Kräften (einschliesslich der Wirkung der Selbstinduction des Krystalls, wenn solche vorhanden) aus den piezoelektrischen Moduln allein ohne Kenntniss der Elasticitätsconstanten und der dielektrischen Polarisationsconstanten, berechnet werden können; es ist also, abgesehen von der durch die Kleinheit der Deformationen bedingten Schwierigkeit, eine experimentelle Prüfung der Theorie leicht möglich. Eine solche ist in der That von J. und P. CURIE¹⁾ am Quarz ausgeführt worden. Die fraglichen Deformationen sind beim Quarz gegeben durch: $x_x = \delta_{11} A$, $y_y = -\delta_{11} A$, $z_z = 0$, $y_z = \delta_{14} A$, $z_x = -\delta_{14} B$, $x_y = -2\delta_{16} B$. Dielektrische Polarisation parallel der X -Axe bewirkt also (abgesehen von einer geringen Winkeländerung in der YZ -Ebene) eine Dilatation parallel der X -Axe und eine gleich grosse Contraction in der Richtung der Y -Axe, oder umgekehrt. Die Dilatation in der Richtung der elektrischen Kraftlinien haben die genannten Forscher in sehr sinnreicher Weise durch ein piezoelektrisches Manometer sichtbar gemacht, d. h. durch eine Anordnung, bei welcher ein durch Ladung seiner zur X -Axe senkrechten Endflächen sich dilatirendes Quarzprisma

¹⁾ J. und P. CURIE, Compt. rend. 93, pag. 1137. 1881. — Journ. de phys. (2) 8, pag. 149. 1889. — Lumière électrique 30, pag. 423, 479, 521. 1888.

durch seine Ausdehnung eine ebenso orientirte Quarzplatte comprimirt und dadurch auf deren Endflächen eine durch ein empfindliches Elektrometer nachweisbare Elektrizitätsentwicklung veranlasste. Zu wirklichen Messungen eignete sich freilich dieser Apparat nicht; solche konnten aber für die Dilatation parallel der Y -Axe einfach mit Hilfe eines Fühlhebels und Mikroskops ausgeführt werden, weil sich in diesem Fall die Längenänderung dadurch sehr steigern lässt, dass man die Dimension der Quarzplatte parallel Y möglichst gross und gleichzeitig in der Richtung X senkrecht zu den zu ladenden Flächen möglichst klein macht. Die bei diesen Messungen von J. und P. CURIE erhaltenen Resultate stimmten sehr gut mit denen überein, welche die Berechnung mit Hilfe der von ihnen bestimmten Constante δ_{11} ergab. — J. und P. CURIE haben die elektrische Dilatation des Quarzes sogar zur Construction eines Elektrometers benutzt¹⁾, welches vor den meisten anderen den Vortheil besitzt, dass seine Ausschläge in weiten Grenzen dem Potential einfach proportional sind. Dasselbe besteht aus zwei mit den Breitseiten an einander gekitteten Quarzplatten von der eben beschriebenen Orientirung, welche bei der elektrischen Ladung entgegengesetzte Längenänderungen erleiden, so dass eine Krümmung der Doppelplatte entsteht, die mittelst mikroskopischer Ablesung genau messbar ist.

IV. Aenderung der Doppelbrechung piezoelektrischer Krystalle im elektrischen Felde.

RÖNTGEN²⁾ und KUNDT³⁾ haben nahezu gleichzeitig gefunden, dass ein Quarzkrystall, so in ein elektrisches Feld gebracht, dass die Kraftlinien senkrecht zur Hauptaxe verlaufen, optisch zweiachsig wird, und dass diese Aenderung der Doppelbrechung qualitativ mit derjenigen übereinstimmt, welche durch die soeben behandelte Deformation des Krystalles verursacht werden muss; dieser Erklärung schloss sich auch CZERMAK⁴⁾ an, der die Erscheinung weiter verfolgte. POCKELS⁵⁾ hat jedoch gezeigt, dass sich die fraglichen optischen Aenderungen in völliger Uebereinstimmung mit den Beobachtungen auch ohne die Voraussetzung, dass sie lediglich von den im elektrischen Felde stattfindenden Deformationen herrühren, aus den Symmetrieverhältnissen ableiten lassen, und dass es erst quantitativer Untersuchungen bedarf, um über die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden. Derselbe hat sodann durch hierauf gerichtete Messungen⁶⁾ für Quarz, Natriumchlorat und Seignettesalz nachgewiesen, dass die erwähnte Annahme thatsächlich nicht zutrifft, mithin die elektrische Polarisation das optische Verhalten dieser Krystalle anders beeinflusst, als die mit ihr verbundene Deformation, wenn sie durch mechanische Einwirkung hervorgebracht wäre.

V. Wärmeeffekt in pyroelektrischen Krystallen durch dielektrische Polarisation.

Da die negative partielle Ableitung der freien Energie F nach der Temperatur die Entropie, bezw. deren Ueberschuss über diejenige im Normalzustande, liefert, so wird diese zufolge dem Ansatz VII:

1) J. u. P. CURIE, Compt. rend. 106, pag. 1287. 1888. — Lumière électr. 31, pag. 66. 1888.

2) RÖNTGEN, WIED. Ann. 18, pag. 227 u. 547, 548. 1883; 19, pag. 320. 1883.

3) KUNDT, WIED. Ann. 18, pag. 230. 1883.

4) CZERMAK, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien. 97, (2), pag. 301–324. 1888.

5) POCKELS, N. Jahrb. f. Miner. Beilage. — Bd. 7, pag. 201. 1890.

6) POCKELS, Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrische Krystalle. Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen. Bd. 39. 1894.

$$\mathfrak{U} U = \frac{\mathfrak{U} \varepsilon c \vartheta}{\theta} + (a_1 X_x + a_2 Y_y + \dots + a_6 X_y) + f_1 A + f_2 B + f_3 C,$$

und daraus folgt die Wärmezufuhr, welche erforderlich ist, um bei gleichzeitig stattfindenden Aenderungen $X_x \dots X_y$ und A, B, C die Temperaturerhöhung ϑ zu bewirken,

$$Q = \theta U = \varepsilon c \vartheta + \frac{\theta}{\mathfrak{U}} (a_1 X_x + \dots + a_6 X_y) + \frac{\theta}{\mathfrak{U}} (f_1 A + f_2 B + f_3 C).$$

Das letzte Glied dieses Ausdruckes zeigt, dass bei fehlender Wärmezufuhr ein pyroelektrischer Krystall, wenn er in ein elektrisches Feld mit den Kraftcomponenten A, B, C gebracht wird, eine Erwärmung oder Abkühlung erfahren muss, je nach den Vorzeichen der Grössen f_1, f_2, f_3 . Eine experimentelle Bestätigung dieses merkwürdigen, zuerst von W. THOMSON¹⁾ gefundenen Satzes liegt zur Zeit noch nicht vor.

F. POCKELS.

Erklärungsversuche für die elektrischen Erscheinungen.

A. Fernwirkungstheorien.

Eine grosse Anzahl elektrischer Erscheinungen lässt sich durch die Annahme verständlich machen, dass dasjenige, was wir Electricität nennen, ein sehr feiner, leicht beweglicher Stoff sei, der so geringe Masse hat, dass sein Gewicht mit unseren Methoden nicht messbar ist, der also als frei von Gravitation angesehen werden kann, d. h. dass die Electricität ein fast gewichtsloses Fluidum sei. Dabei aber verlangt der polare Unterschied zwischen positiver und negativer Electricität zunächst sofort zwei solche Fluida. Ein unelektrischer Körper ist danach ein solcher, welcher gleiche Mengen positiver und negativer Electricität (gebunden) enthält. Diese Mengen müssen so gross angenommen werden, dass es nicht möglich ist, einem Körper die eine Art Electricität ganz zu entziehen. Diese Hypothese, die Hypothese zweier Fluida, rührt von SYMMER (1759) her²⁾. Einen Körper positiv elektrisieren, heisst danach eine gewisse Menge positiven Fluidums von einem anderen Körper auf ihn übertragen, oder eine gewisse Menge negativen Fluidums ihm wegnehmen und auf einen anderen Körper überführen. Von den kleinsten Theilchen dieser Fluida wird zunächst angenommen, dass sie sich nach dem COULOMB'schen Gesetz abstossen oder anziehen. Wenn zwei Körper A und B zunächst neutral sind und man entzieht dem Körper A P Einheiten positiver Electricität und bringt sie nach B , entzieht ebenso dem Körper B N Einheiten negativer Electricität und bringt sie nach A , so ist das Resultat, dass der Körper B $P + N$ Einheiten positiver Electricität frei besitzt, dass dagegen seine gebundene Electricität sich um N Einheiten von $+$ und $-$ Electricität vermindert hat. Entsprechendes gilt für A . Wenn man dagegen, was zu demselben Resultat führt, $P + N$ positive Einheiten von A nach B führt, so ist Körper B ebenso positiv elektrisch, aber seine gebundene Electricität hat sich nicht vermindert. Bringt man drittens $P + N$ negative Einheiten von B nach A , so ist die gebundene Electricität von B um $P + N$ positive und negative Einheiten vermindert. Die

¹⁾ W. THOMSON, Math. phys. papers I, pag. 316. 1877.

²⁾ PRIESTLEY, Geschichte d. Electricität, pag. 166 ff.