

PHYSIK DER KONTINUIERLICHEN MEDIEN

VON

G. JAUMANN

K. M. AKAD.

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 24. JÄNNER 1918

Einleitung.

Die folgende Mitteilung bildet einen Abschluß und auch eine kurze Zusammenfassung von 25jährigen auf die Ausbildung einer umfassenden Physik der kontinuierlichen Medien gerichteten Arbeiten. So möge jene Richtung der theoretischen Physik bezeichnet werden, welche die sämtlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen durch Nahwirkungs- und Differentialgesetze darzustellen sich zur Aufgabe macht, ohne Hypothesen über die korpuskulare Struktur der Materie oder gar Elektronenhypothesen heranzuziehen.

Man kann Leonhard Euler (1755) als den Begründer dieser exakten Richtung ansehen, da dieser die Bewegungserscheinungen in idealen Flüssigkeiten und Gasen durch Differential- und Nahwirkungsgesetze darstellte. Fourier (1820) fand das Differentialgesetz der Wärmeleitung, Cauchy (1827) stellte das Differentialgesetz der Bewegung idealer elastischer Medien auf. De Saint-Venant (1827) und Stokes (1845) bildeten das Differentialgesetz der Bewegung zäher Flüssigkeiten und Gase aus. Maxwell (1865) fand auf Grund von Faraday's Auffassung der elektromagnetischen Erscheinungen und des Lichtes die Differentialgesetze derselben. Hertz (1887) sprach zuerst aus, daß die Aufstellung der Differential- und Nahwirkungsgesetze das höchste bis jetzt erkennbare Ziel der theoretischen Forschung bildet, doch schien es damals weit außerhalb alles Erreichbaren zu liegen, alle physikalischen und chemischen Erscheinungen konsequent in dieser Weise darzustellen. Dieses Ziel würde sich nicht ändern, sondern nur schwerer erreichbar erscheinen, wenn nachgewiesen werden könnte, daß die Materie (stets oder in manchen Fällen) eine atomistische Struktur hat, vorausgesetzt, daß es keinen absolut leeren Raum gibt. Dann ist auch ein aus Atomen bestehendes Medium ein kontinuierliches (inhomogenes) Medium und das Verhalten der Atome könnte (ganz ebenso wie jenes größerer Körper) nur dann als in befriedigender Weise dargestellt angesehen werden, wenn man die Differential- und Nahwirkungsgesetze angibt, welche das Verhalten dieser (also vielleicht aller) inhomogenen Medien beherrschen. Würde man aber einen absolut leeren Raum zwischen den Atomen oder anderen Korpuskeln annehmen, so würde sich das Ziel der theoretischen Forschung gänzlich verschieben. In einem absolut leeren Raume können keine Differentialgesetze gelten, weil demselben keine variablen

Eigenschaften und Zustände zugeschrieben werden können, derselbe kann keine Wirkungen als Nebenwirkungen herstellend pflanzen sich undulatorisches Licht durch einen Raum fort, so ist derselbe kein leerer, eigenschaftsloser Raum, sondern ein (höchstens sehr dünnes, eventuell als unpondérische Äther gedachtes aber) kontinuierliches Medium. Damit die reinen Korpuskulartheorien überhaupt konsequent zu Ende geführt werden könnten, wäre die Annahme eines absolut leeren Raumes (zwischen den Korpuskeln) und damit die Rückkehr zu der Korpuskulartheorie des Lichtes notwendig. Dafür ist aber trotz der kühnen Bemühungen Einstein's die Zeit ein für allemal vorbei. Über das entferntere Ziel der theoretischen Physik kann also kaum mehr eine Meinungsverschiedenheit bestehen, es bleibt nur die näherliegende experimentelle Frage, in welchen Fällen die Materie tatsächlich korpuskulare Struktur hat. Da sich größere korpuskulare Strukturen (Ausscheidungen von Kristallpulvern und amorphe Niederschläge mit gleichmäßigem Korn, Nebel, Emulsionen etc.) oft bilden, ist es gewiß nicht ausgeschlossen, daß noch viel feinere gesetzmäßige korpuskulare Strukturen manchmal oder oft vorkommen. Es wird die Brown'sche Bewegung mikroskopisch kleiner Körper, welche in einer Flüssigkeit oder einem Gase suspendiert sind, als Beweis für die Molekularbewegungen in diesem Medium angeführt. Ich halte die Brownsche Bewegung für eine einfache Kapillarscheinung, da die Oberflächenspannung im Verhältnis zu der Masse der Partikel ungemein groß ist und jede kleine Unregelmäßigkeit (Einseitigkeit) derselben daher große Beschleunigungen der Partikel bewirken muß. Die schönen Kristallröntgenogramme beweisen die undulatorische Natur der Röntgenstrahlen, und lassen eine periodische (sinusgitterartige) Struktur der kontinuierlichen kristallischen Medien erkennen. Es handelt sich dabei meiner Ansicht nach nur um Reflexion von Röntgenstrahlen an Systemen von ultramikroskopischen Spaltflächen (Blätterbrüchen), beziehungsweise um selektive Reflexion derselben an Systemen von Kristalllamellen gesetzmäßiger Dicke, eine Erscheinung, welche vollkommen analog dem Labradorisieren mancher Kristallflächen im gewöhnlichen Lichte ist. Die atomistischen und Elektronentheorien haben auch indirekt als Arbeitshypothesen zu dankenswerten, hie und da sogar zu schlagenden Erfolgen geführt. Es ist aber, wie E. Mach gelehrt hat, gänzlich ungerechtfertigt, von indirekten Erfolgen auf den Wahrheitsgehalt dieser Arbeitshypothesen zu schließen. Andererseits halte ich aber auch die von E. Mach empfohlene streng phänomenalistische Naturbeschreibung für unfruchtbar und insofern für ebenso schädlich als die übertriebenen Korpuskulartheorien, als auch der Phänomenalismus in letzter Folge dazu führt, an allem, auch an den Grunderkenntnissen der gesunden Vernunft, zu zweifeln, was nicht Aufgabe der Naturforschung sein dürfte. Daher war ich konsequent bemüht, die gute Mitte zwischen hinreichend phänomenalistischer Naturbeschreibung und der Annahme anschaulicher Ursachen der Naturerscheinungen zu halten. Den richtigen Punkt, an welchem die exakte theoretische Forschung nach Maxwell einzusetzen hatte: die Undulationstheorie der Kathodenstrahlen als longitudinaler elektrischer Strahlen, berührten schon Helmholtz und Hertz¹ flüchtig, ich wurde (1892) durch meine experimentellen Arbeiten zu dem gleichen, damals naheliegenden aber schwer verwerthbaren Gedanken geführt (siehe hierüber weiter unten § 1). Hierbei erkannte ich (1895), daß die physikalischen Differentialgesetze in bezug auf die unabhängigen Variablen (in bezug auf die Differentialoperatoren $\partial/\partial t$ und ∇) sämtlich linear sein dürften, so daß es als eines der vornehmsten heuristischen Mittel der reinen theoretischen Forschung erscheint, phänomenalistisch verifizierte Differentialgesetze höherer Ordnung (zum Beispiel das Fouriersche Wärmeleitungsgesetz) in Differentialgesetze erster Ordnung zu zerlegen, was zur Entdeckung neuer physikalischer Variablen führt. Ein weiterer heuristisch wirksamer Schritt, den ich erst zwölf Jahre später (1905) machte, beruht auf der Erkenntnis der dyadischen Natur dieser neuen physikalischen Variablen, deren Veränderungen die elektromagnetischen Schwingungen in allen Strahlen begleiten, das sind also periodische kristallische Änderungen aller (auch isotroper) durchleuchteten Medien. Hierdurch

¹ Vgl. *Wiedemann, Ann. J. Phys.* 57 (1849), p. 152

ergab sich die reine Theorie der höheren optischen Erscheinungen (Dispersion, Absorption des Lichtes in Nichtleitern, magnetische Drehung der Polarisationssebene, elektrische Doppelbrechung, optische Aktivität etc.), welche ich in einer Abhandlung¹ der Akademie vorlegte, die diese drei Jahre später durch einen Preis auszeichnete. Mit den an die elektromagnetischen Differentialgesetze angeschlossenen dyadischen Differentialgesetzen war die richtige Form gefunden, in welcher ein sehr großer Erscheinungskomplex, insbesondere auch die Vorgänge in rasch deformierten Medien (Zähigkeit, Reibungselektrisierung, Elastizität, Piezoelektrisierung) dem Bereiche der reinen Theorie der kontinuierlichen Medien angeschlossen werden können. Besonders charakteristisch für meine Theorie ist die Vereinfachung der elektromagnetischen Differentialgesetze für bewegte Medien, welche sich hierbei von Anfang an ergab. Diese haben in beliebig bewegten, rasch deformierten Medien dieselbe Form, wie in terrestrisch ruhenden (starrten) Medien, der Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit zeigt sich nur darin, daß die Leitfähigkeiten rasch deformierter Medien akzidentielle dyadische Veränderungen zeigen.

Von großer Wirkung war die Auffindung der Differentialform des Energieprinzips² und der Methoden, nach welchen dasselbe bei der Durchbildung des Systems der Differentialgesetze heuristisch verwertet werden kann und muß. Einen analogen, jedoch kleineren heuristischen Erfolg hatte schließlich die Aufstellung der Differentialform des Entropieprinzips. Die Durchbildung der Differentialgesetze der Wärmeerscheinungen und der chemischen Erscheinungen³ erforderte dann keine besonders eigenartigen Leistungen mehr. Letztere gelang dadurch, daß die Dichten der in einem Verbindungsprodukte enthaltenen gebundenen Elemente als voneinander unabhängige physikalische Variable aufgefaßt werden, deren Fluxionen durch besondere Differentialgesetze bestimmt werden. Damit ergab sich die Erklärung der Zusammensetzung der Verbindungen im Verhältnis der Äquivalentgewichte ganz von selbst, welche Tatsache noch Hertz für einen Beweis der atomistischen Struktur der Materie hielt. Den Abschluß meiner theoretischen Arbeiten bildet die Nahewirkungstheorie der Gravitation⁴, welche ich mit gereiftem Können schuf und aus welcher sich die Erklärung der energetischen Stabilität der Sonnenstrahlung und der dynamischen Stabilität des Planetensystems ergab.

Seither wurde diese zusammenfassende Darstellung der physikalischen und chemischen Erscheinungen durch ein geschlossenes System von Differentialgesetzen durch eigene sowie durch die selbständigen Untersuchungen von E. Lohr in einzelnen Zügen vervollkommt. Es sind hier hervorzuheben: Die Lösung des Problems der Grenzbedingungen für die Reflexion und Brechung an dispergierenden und absorbierenden Medien durch Lohr⁵, ferner der von ihm erzielte Anschluß der Cohn'schen Theorie der elektromagnetischen Relativitätsphänomene an meine Theorie⁶, besonders aber die von Lohr⁷ erzielte wesentliche Verbesserung in der Verwertung des Planck'schen Entropiebegriffs zur Abstimmung des geschlossenen Gleichungssystems meiner Theorie auf die Differentialform des Entropieprinzips. Hierbei ist es Lohr auch gelungen, meine Nahewirkungstheorie der Elastizität mit der klassischen Elastizitätstheorie in exakte Übereinstimmung zu bringen. Die mehrjährigen Arbeiten, deren Resultate ich hiermit der Akademie vorlege, haben schließlich folgende Fortschritte ergeben: Die vollkommene Durchbildung der Methoden zur heuristischen Verwertung der Differentialform des Entropieprinzips, mit welcher jetzt das gesamte

¹ G. Jaumann, Elektromagnetische Theorie, Sitzber. dieser Akademie, 117 (1908).

² Jaumann, Geschlossenes System physikalischer und chemischer Differentialgesetze, diese Sitzber. 120 (1911), p. 398.

³ Ebenda, p. 462 ff.

⁴ Jaumann, Theorie der Gravitation, diese Sitzber. 121 (1912).

⁵ E. Lohr, Das Problem der Grenzbedingungen etc., diese Sitzber. I. 120 (1911), II, 121 (1912).

⁶ E. Lohr, Elektromagn. Theorie f. bewegte Medien, diese Sitzber. 122 (1913).

⁷ E. Lohr, Entropieprinzip und geschlossenes Gleichungssystem, Denkschr. d. Wien. Akad. (1916).

geschlossenes System von Differentialgesetzen in exakter und leicht übersichtlicher Übereinstimmung steht, ferner eine recht vollständige Theorie der Wärmestrahlung und Lichtemission kontinuierlicher Medien, eine wesentliche Vervollständigung der Theorie der Kathodenstrahlen, der höheren optischen Erscheinungen und der elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Medien durch die Annahme einer unbeschränkten oder doch größeren Anzahl dyadischer stofflicher Variablen, eine Theorie der Ionisierung der Gase und kleinere Fortschritte in allen Teilen der Theorie.

I. Theorie der elektrischen Longitudinalstrahlen.

1. Grundlagen der Undulationstheorie der Kathodenstrahlen.

I. Die Kathodenstrahlen sind die merkwürdigste von allen jenen Strahlungserscheinungen, welche die Maxwell'sche Theorie nicht darstellt, und es handelte sich (1892) darum, eine derartige Ergänzung der Maxwell'schen Differentialgesetze zu finden, daß dieselben eine Undulationstheorie der Kathodenstrahlen ergeben, welche die überaus charakteristischen Eigenschaften dieser Strahlen richtig darstellt. Ich war in dreifacher Beziehung zur Lösung dieses Problems vorbereitet: Zunächst hatte ich den Einfluß rascher elektrischer Schwingungen an den Elektrodenoberflächen auf die elektrische Entladung nachgewiesen¹, der unzweifelhaft ist, obgleich derselbe noch heute (nach 30 Jahren) nicht beachtet wird und von welchem die von Hertz vorher entdeckte entladungsfördernde Wirkung des Lichtes ein spezieller Fall ist. Rasche elektrische Schwingungen in der Kathodennormalen (Vorschaltung einer Funkenstrecke) verstärken aber auch in hohem Maße die Aussendung der Kathodenstrahlen, wodurch die Vorstellung nahegelegt wird, daß diese longitudinale elektrische Wellen sind. Sodann hat E. Mach's Idee einer chemischen Lichttheorie² auf mich einen nachhaltigen Eindruck gemacht und ich sprach (1895) die Vermutung aus, daß das besondere Verhalten der verdünnten Gase im elektrischen Felde und das Auftreten der Kathodenstrahlen davon herrührt, daß während rascher elektrischer Schwingungen ihr stofflicher Zustand, und zwar ihr dielektrischer Koeffizient ϵ veränderlich ist, so daß eine skalare Welle dieser Variablen ϵ die longitudinale elektrische Welle begleitet. Endlich regte die einfache Newton'sche Theorie des Schalles mich frühzeitig zu der Untersuchung aller Formen von partiellen Differentialgleichungen an, welche als Integrale Wellen ergeben, und dabei fand ich auch die bis dahin übersehenen Differentialgleichungen erster Ordnung, welche Wellen mit einseitiger Fortpflanzungsrichtung ergaben, die durch einen dem Medium eingepprägten Vektor, bei Kathodenstrahlen also durch die elektrostatische Feldstärke e_0 bestimmt wird. Die Maxwell'sche Gleichung für ruhende Medien lautet, wenn ϵ veränderlich ist, mit hinreichender Annäherung

$$I) \quad \epsilon_0 \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon}{\partial t} e_0 = c_0 \operatorname{rot} m.$$

Hierin ist $\bar{\epsilon} = \epsilon - \epsilon_0$ die Abweichung der dielektrischen Variablen ϵ von ihrem Ruhewerte ϵ_0 . Es handelt sich nun um die Auffindung des Differentialgesetzes, welches die Fluxion von $\bar{\epsilon}$ bestimmt, und zwar durch eine räumliche Derivation der elektrischen Feldstärke e , damit aus demselben und aus II (für eine wirbelfreie Verteilung des magnetischen Feldes m) überhaupt eine wellenartige räumliche Fortpflanzung von $\bar{\epsilon}$ sich ergibt. Das neue Differentialgesetz muß daher die Form haben³

$$III) \quad \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} + a \operatorname{div} e = 0,$$

¹ Jaumann, *Zeitschr. physikal. Elektrolyse* (Lith.) mit den Entladungsvorgang, diese Sitzber. 97 (1885), p. 765, und insbesondere das Vorkommen der diese Sätze, 104 (1895).

² E. Mach, *Beiträge zur Kritik der wissenschaftlichen Methode*, Wien (1886), p. 42.

³ Vgl. *Elektromagnetische Theorie*, Leipzig (1891), 2. Aufl. (1894), p. 747.

worin a eine Materialkonstante ist. Wir betrachten die Lösung dieser Differentialgesetze:

$$1) \quad \operatorname{div} \epsilon = f \cdot \varphi (\gamma - t).$$

Die solenoidal verteilten Anteile von ϵ und m brauchen wir nicht zu berücksichtigen. Hierin sind f sowohl als γ Funktionen des Ortes, welchen gewisse Bedingungen auferlegt werden müssen, die wir sogleich feststellen werden. φ ist eine beliebige Funktion des Argumentes $(\gamma - t)$. Dieses Integral stellt eine Welle der elektrischen Divergenz dar. Die im allgemeinen gekrümmten Wellenflächen haben die Gleichung: $\gamma = \text{const}$. Die reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Welle hat den vektorischen Wert $\nabla \gamma$. Nach III) ist

$$\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} = -\frac{1}{a} f \cdot \varphi \quad \text{und} \quad \nabla \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} = -\frac{\varphi}{a} \nabla f - \frac{\varphi'}{a} f \nabla \gamma.$$

Nimmt man von I) die Divergenz, so folgt (für $\epsilon_0 = 1$)

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div} \epsilon + \epsilon_0 \cdot \nabla \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} = -f \cdot \varphi' - \frac{\varphi}{a} \epsilon_0 \cdot \nabla f - \frac{f \varphi'}{a} \epsilon_0 \cdot \nabla \gamma.$$

Trennt man die Glieder, welche φ , beziehungsweise φ' enthalten, so ergeben sich die Bedingungen:

$$2) \quad \epsilon_0 \cdot \nabla f = 0 \quad \text{und} \quad \epsilon_0 \cdot \nabla \gamma = -a.$$

Die Wellennormale $\nabla \gamma$ kann daher gegen die elektrostatische Feldstärke ϵ_0 nur einen stumpfen Winkel bilden. Diese Wellen haben also die für die Kathodenstrahlen charakteristische einseitige Fortpflanzungsrichtung im elektrischen Felde, von welcher diese Strahlen den Namen haben. Ferner darf nach 2) die Amplitude f dieser Wellen sich nicht in der Richtung der elektrostatischen Feldstärke ändern, wohl aber senkrecht hierzu. Es lassen sich daher die Kathodenstrahlen beliebig scharf begrenzen, doch muß die Mantelfläche dieser Strahlen eine elektrostatische Krafttröhre sein. Diese Strahlen folgen hiernach allen Krümmungen der elektrischen Kraftlinien.

2. H. Poincaré¹ erhob gerade dieses als Bedenken gegen die junge Theorie. Seine Rechnungsführung ist folgende: Nach den Maxwell'schen Gleichungen ist $\operatorname{div} \epsilon \epsilon = 0$, also mit Annäherung $\epsilon_0 \operatorname{div} \epsilon = -\epsilon_0 \cdot \nabla \bar{\epsilon}$. Nach dem Differentialgesetze III) folgt also

$$\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} - \frac{a}{\epsilon_0} \epsilon_0 \cdot \nabla \bar{\epsilon} = 0.$$

Dieser Ausdruck hat die Form der Euler'schen totalen Fluxion von $\bar{\epsilon}$, wenn man $-\epsilon_0 a/\epsilon_0$ als eine Geschwindigkeit ansieht, es bewegt sich also jeder Wert von $\bar{\epsilon}$ mit dieser Geschwindigkeit in der Richtung der elektrostatischen Kraftlinien. Jedenfalls folgt hieraus, daß der Verlauf der Kathodenstrahlen nach meiner Theorie in starkem Maße von dem Verlaufe der elektrostatischen Kraftlinien abhängt, während Hertz²) kurz vorher neuerdings eingehend nachgewiesen hatte, daß die Kathodenstrahlen auch durch starke elektrostatische Kräfte nicht im geringsten abgelenkt werden können, sondern geradlinig und normal von der Kathode ausgehen. Ich habe im Gegenteil hieraus geschlossen, daß die elektrostatischen Kraftlinien in dem Rezipienten nicht von der Kathode zu der Anode, sondern geradlinig von der Kathode zu der Glaswand derselben gehen. Die Kathodenstrahlen müssen daher eine ladende Wirkung haben, und zwar die Glaswand dort, wo sie sie treffen, positiv und derartig laden, daß die Kraftlinien sich möglichst strecken. Diese Selbststreckung der Kathodenstrahlen muß aber mit dem Quadrate ihrer Amplitude abnehmen und tatsächlich gelang es mir, sehr schwache Kathodenstrahlen durch von außen genäherte positiv geladene Körper im Sinne einer Abstoßung, durch negativ geladene Körper im Sinne einer Anziehung zu krümmen. Dabei konnte die Selbststreckung der Strahlen bei gleichbleibendem ablenkenden Felde mit dem Auge

¹ H. Poincaré, Compt. rend. CXXII (1896), p. 520.

² Hertz, Wied. Ann. 19 (1883), p. 809.

verfolgt werden¹. Auch elektrostatische Ablenkungen anderer Bündel des Kathodenstrahls von dem umgekehrten Sinne habe ich beobachtet. Es gelang später J. J. Thomson, welcher meine Versuche mit den schwachen Kathodenstrahlen einer Braun'schen Röhre und mit innerhalb des Vakuums angebrachten ablenkenden Elektroden wiederholte, Dauerablenkungen derselben (ohne merkliche Selbsttrocknung) von diesem umgekehrten Sinne zu erhalten. Ich darf mit gutem Recht die Entdeckung der elektrostatischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen für mich in Anspruch nehmen. Dieselbe stellt einen Erfolg meiner Undulationstheorie der Kathodenstrahlen dar und wird, wie weiter unten ausgeführt werden soll (vgl. §§ 28 und 30), völlig durch dieselbe erklärt. Gleichzeitig bildet das Vorzeichen der elektrostatischen Ablenkung der (divergenten) Kathodenstrahlen bei meinen ersten Versuchen einen entscheidenden und gänzlich unwiderleglichen Beweis für die Unrichtigkeit der Elektronentheorie der Kathodenstrahlen. Die Anhänger der Elektronentheorie haben sich bisher nur durch hartnäckiges Schweigen über diesen Punkt zu verteidigen versucht.

3. Die Existenz und der wichtige Einfluß der optischen Eigenschwingungen der Stoffe, welcher sich durch Fluoreszenz, selektive Emission und Absorption des Lichtes, Reflexion der Reststrahlen usw. zu erkennen gibt, wurde von Ketteler, Helmholtz, Lommel u. a. erkannt, doch hielt man dieselben für Bewegungsschwingungen der Moleküle, der Atome im Molekül oder der Elektronen der Atome. Von großer heuristischer Wirksamkeit war die wesentlich neue Auffassung, daß die optischen Eigenschwingungen der Medien periodische Umsetzungen zweier skalärer Zustände des Mediums sind². Bezeichnen wir diese skalaren physikalischen oder chemischen Variablen als stoffliche Variable mit $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$, so müssen ihre Fluxionen durch Differentialgesetze von folgender Form bestimmt werden:

$$\text{IIIa)} \quad c_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dt} + c_i \bar{\sigma}_i + r_i \bar{\tau}_i = 0,$$

$$\text{IVa)} \quad m_i \frac{d\bar{\tau}_i}{dt} + x_i \bar{\sigma}_i + s_i \bar{\tau}_i = 0,$$

wobei c_i , m_i , r_i , x_i , s_i Materialkonstante sind. Es ergibt sich für die Schwingungszahl p_{oi} dieser stofflichen Eigenschwingung und für die Dämpfung z_i derselben:

$$3) \quad p_{oi}^2 = -\frac{r_i s_i}{x_i m_i} - \frac{(c_i x_i - m_i c_i^2)}{4 r_i^2 m_i^2}, \quad \text{und} \quad 4) \quad z_i = \frac{1}{2} \left(\frac{x_i}{m_i} + \frac{c_i}{c_i} \right).$$

4. Solcher Eigenschwingungen kann ein Medium in großer Zahl fähig sein, wie man an der großen Zahl der Spektrallinien, welche glühende Gase aussenden können und die sich nicht immer in Serien zusammenfassen lassen, erkennen kann. Wir wollen diese Eigenschwingungen durch den Index i von einander unterscheiden. Es gelten also viele Paare von Differentialgesetzen von der Form III, IV. Den dielektrischen und diamagnetischen Koeffizienten ϵ , beziehungsweise μ , habe ich in meinen früheren Mitteilungen als reale physikalische Variable, das heißt als Variable, deren Fluxionen durch besondere Differentialgesetze bestimmt werden, angesehen und angenommen, daß die stofflichen Eigenschwingungen in periodischen Umsetzungen der Variablen ϵ und μ ineinander bestehen. Dann hätte aber jedes Medium nur diese eine stoffliche Eigenschwingung, während die einfachsten Dispersions- und Absorptionserscheinungen das Vorhandensein sehr vieler optischer Eigenschwingungen erkennen lassen. Ich lehre daher hier wieder zu der natürlichen Annahme zurück, daß ϵ und μ Materialkoeffizienten sind. Alle Materialkoeffizienten sind aber nicht nur Funktionen des chemi-

¹ Thomson, Elektrostatische Ablenkung des Kathodenstrahls, diese Zeitschr. 105 (1896), p. 301.

² G. Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Zeitschr. 117 (1908), p. 380.

schen Zustandes, der Temperatur und der Dichte des Mediums, sondern auch Funktionen sämtlicher stofflicher Variablen σ_i und τ_i . Es ist daher

$$5) \quad \bar{\varepsilon} = \sum_i (\varepsilon_{1i} \bar{\sigma}_i + \varepsilon_{2i} \bar{\tau}_i), \text{ und}$$

$$6) \quad \bar{\mu} = \sum_i (\mu_{1i} \bar{\sigma}_i + \mu_{2i} \bar{\tau}_i).$$

Hierin sind $\bar{\sigma}_i = \sigma_i - \sigma_{0i}$ und $\bar{\tau}_i = \tau_i - \tau_{0i}$ die (sehr kleinen) Abweichungen der stofflichen Variablen σ_i , beziehungsweise τ_i von ihren normalen Ruhewerten. Die Koeffizienten

$$\varepsilon_{1i} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma_i}, \quad \varepsilon_{2i} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau_i}, \quad \mu_{1i} = \frac{\partial \mu}{\partial \sigma_i}, \quad \mu_{2i} = \frac{\partial \mu}{\partial \tau_i}$$

können mit hinreichender Annäherung als Materialkonstante angesehen werden, die von den stofflichen Variablen $\sigma_i \tau_i$ nicht abhängen. Diese natürliche Annahme ist aber gleichzeitig viel allgemeiner als die ursprüngliche und hieraus ergeben sich wesentliche Fortschritte in der Theorie der höheren Strahlungserscheinungen, über welche im folgenden berichtet wird.

5. Damit die aus der Undulationstheorie der Kathodenstrahlen folgende direkte Bewirkung einer Fluxion von ε durch die elektrische Divergenz, welche durch Gleichung III (§ 1) ausgesprochen wurde, auch der verallgemeinerten Theorie erhalten bleibt, müssen die Differentialgesetze III_i) IV_i) (§ 3) im allgemeinsten Falle durch folgende Glieder vervollständigt werden:

$$\text{zu III}_i) \quad a_i \operatorname{div} e + a'_i \operatorname{div} m$$

$$\text{zu IV}_i) \quad b_i \operatorname{div} e + b'_i \operatorname{div} m.$$

Durch die Annahme, daß auch die magnetischen Divergenzen von Einfluß sind, ist zunächst lediglich die Dualität der elektromagnetischen Erscheinungen gewahrt und die Möglichkeit magnetischer Longitudinalstrahlen (Righi'sche Strahlen?) berücksichtigt worden. Wir werden jedoch im zunächst folgenden meist die Koeffizienten a'_i und b'_i als klein ansehen.

6. Eine außerordentlich große heuristische Wirkung hatte eine vervollkommnete Fassung des Energieprinzips¹, welche lautet: Aus jedem geschlossenen System von Differentialgesetzen muß sich eine Differentialgleichung von der Form:

$$A) \quad \frac{\delta E}{\delta t} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0$$

deduzieren lassen, in welcher E eine skalare und \mathfrak{s} eine vektorische Funktion sämtlicher realen Variablen ist. Dann kann E die Energie pro Volumseinheit oder Energiedichte und \mathfrak{s} der Energiefluß oder Energiestrom genannt werden. Die Differentialgleichung A) möge die Differentialform des Energieprinzips genannt werden. Dieselbe wird in folgender Weise deduziert: Die Differentialgesetze werden durch Multiplikation mit gewissen (skalaren, vektorischen oder anderen) Faktoren, den Energiefaktoren, skalar gemacht und addiert. Hierbei müssen die Fluxionsglieder derselben die totale Fluxion der Energie E pro Volumseinheit ergeben. Die räumlichen Derivationen derselben müssen die Divergenz des Energieflusses \mathfrak{s} ergeben und außerdem das Glied $E \operatorname{div} v$, welches zur Ergänzung der totalen Fluxion von E zu der materiellen Fluxion:

$$\frac{\delta E}{\delta t} = \frac{dE}{dt} + E \operatorname{div} v$$

erforderlich ist. Die übrigen Glieder des Gleichungssystems, welche wir Verwandlungsglieder nennen wollen und welche weder eine zeitliche noch eine räumliche Derivation enthalten, müssen sich nach Multiplikation mit den Energiefaktoren in der Summe aufheben.

¹ G. Jaumann, diese Sitzber. 120 (1911), p. 398.

7. Die Energiefaktoren der stofflichen Differentialgesetze III, IV, sind in erster Annäherung die Variablen τ , beziehungsweise τ , selbst. Hieraus folgt, daß die stoffliche Energie E_2 den Wert

$$E_2 = \sum_i (c_i \tau_i^2 + \frac{1}{2} m_i \tau_i^2) \quad \text{hat, und daß der Wert:} \quad \text{8) } Q = \sum_i (c_i \tau_i^2 + x_i \tau_i^2 + (r_i + s_i) \tau_i \tau_i)$$

die Wärmeproduktion pro Zeit- und Volumseinheit darstellt, also mit umgekehrten Vorzeichen in der Wärme Gleichung (1) (siehe w. unten § 123) auftreten muß. Die Energiefaktoren v , beziehungsweise m , der Maxwell'schen Differentialgesetze hat schon Poynting angegeben und damit das Vorbild zu meiner allgemeineren Fassung des Energieprinzips gegeben. Da aber nach meiner Theorie τ und μ variabel sind, müssen die Fluxionsglieder der elektromagnetischen Differentialgesetze I und II folgende Form erhalten

$$\text{von I) } \quad \epsilon \frac{d\epsilon}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d\epsilon}{dt} \epsilon \quad \text{und} \quad \text{von II) } \quad \mu \frac{d\mu}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d\mu}{dt} \mu.$$

Ferner müssen die von den elektromagnetischen räumlichen Derivationen (§ 5) der stofflichen Differentialgesetze an die Energiegleichung A) abgegebenen Beträge

$$\sum_i ((a_i \tau_i + b_i \tau_i) \operatorname{div} v + (a'_i \tau_i + b'_i \tau_i) \operatorname{div} m)$$

durch die aus den elektromagnetischen Differentialgesetzen herstammenden Energiewerte

$$\sum_i (v \cdot (a_i \tau_i + b_i \tau_i) + m \cdot (a'_i \tau_i + b'_i \tau_i))$$

zu der Divergenz des neuen Energieflusses:

$$\text{9) } \quad \mathfrak{E}_2 = \sum_i ((a_i \tau_i + b_i \tau_i) v + (a'_i \tau_i + b'_i \tau_i) m)$$

und deshalb diese Differentialgesetze durch folgende Glieder ergänzt werden:

$$\text{zu I) } \quad \sum_i (a_i \tau_i + b_i \tau_i) \quad \text{und} \quad \text{zu II) } \quad \sum_i (a'_i \tau_i + b'_i \tau_i)$$

Dieselben stellen elektrische, beziehungsweise magnetische Ströme dar, welche man stoffliche oder chemische Ströme nennen kann. Bezeichnet γ_0 die elektrische Leitfähigkeit, so stellt

$$\text{10) } \quad v' = \sum_i \frac{1}{\gamma_0} (a_i \tau_i + b_i \tau_i)$$

eine elektromotorische Kraft dar, welche durch die Gradienten der stofflichen Variablen bestimmt wird.

2. Fortpflanzung, Emission und elektrische Dämpfung der elektrischen Longitudinalstrahlen.

8. Wir betrachten hier zunächst von der natürlichen Absorption, welche die Kathodenstrahlen und andere Longitudinalstrahlen selbst in verdünnten Gasen bei Abwesenheit eines elektrostatischen Feldes erfahren, indem wir zur Vereinfachung die Absorptionskonstanten der Differentialgesetze III, IV, gleich Null setzen $r_i = s_i = 0$. Ferner vernachlässigen wir zunächst die Glieder des elastischen Differentialgesetzes $(\epsilon - \epsilon_0) \partial \epsilon / \partial t$ und $(\mu - \mu_0) \partial \mu / \partial t$ sowie die analogen magnetischen

Glieder, weil dieselben von zweiter Ordnung klein sind, wenn die Amplituden der betrachteten Strahlungen klein sind. Hiedurch gewinnt das System der Differentialgesetze die einfache Form:

$$I) \quad \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla \sum_i (a_i \bar{\sigma}_i + b_i \bar{\tau}_i) = c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}$$

$$II) \quad \mu_0 \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mu_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = -c_0 \operatorname{rot} \mathbf{e}$$

$$III_i) \quad e_i \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} + r_i \bar{\tau}_i + a_i \operatorname{div} \mathbf{e} = 0$$

$$IV_i) \quad m_i \frac{\partial \tau_i}{\partial t} + s_i \bar{\sigma}_i + b_i \operatorname{div} \mathbf{e} = 0.$$

Für Transversalwellen ($\operatorname{div} \mathbf{e} = 0$) reduziert sich dieses Gleichungssystem auf die unveränderten Maxwell'schen Gleichungen. Die Lichtfortpflanzung in verdünnten Gasen zeigt hienach keinerlei Besonderheiten.

9. Die Longitudinalwellen sind durch die Welle der elektrischen Divergenzen, welche sie enthalten, charakterisiert, deren Amplitude wir zunächst der einfacheren Schreibweise wegen gleich 1 setzen. Wir gehen also von dem komplexen Integrale aus:

$$11) \quad \operatorname{div} \mathbf{e} = e^{i\varphi}, \text{ worin } \varphi = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - pt \text{ und } \mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + i\mathbf{q}_2.$$

Hierin ist \mathbf{r} der Ortsvektor, t die Zeit, p die reelle Frequenz (Schwingungszahl) der Welle. Die reellen Vektoren \mathbf{q}_1 , beziehungsweise \mathbf{q}_2 sollen die Hemmung, beziehungsweise Dämpfung der Welle genannt werden. i bedeutet als Faktor die imaginäre Einheit (nicht zu verwechseln mit dem Index i , den wir im folgenden meist nicht anschreiben werden). Ferner ist

$$12) \quad \bar{\sigma} = \sigma' e^{i\varphi} \text{ worin } \sigma' = \sigma_1 + i\sigma_2 \text{ und } \bar{\tau} = \tau' e^{i\varphi} \text{ worin } \tau' = \tau_1 + i\tau_2.$$

Die σ'_i und τ'_i sind die konstanten komplexen Amplituden, die σ_{1i} , σ_{2i} , beziehungsweise τ_{1i} , τ_{2i} sind die reellen Amplituden zweier um eine Viertelwellenlänge gegeneinander verschobenen Wellen dieser Variablen. Man erhält die Fluxionen dieser Variablen, indem man den Operator $\partial/\partial t$ durch $-ip$, und die räumlichen Derivationen, indem man den Operator ∇ durch $i\mathbf{q}$ ersetzt. Die Gleichungspaare III_i IV_i ergeben also die Konstantenbedingungen:

$$III_c) \quad -ip e \sigma' + r \tau' + a = 0$$

$$IV_c) \quad -ip m \tau' + s \sigma' + b = 0.$$

Hieraus folgen die Werte der Amplituden σ'_i und τ'_i

$$13) \quad \sigma'_i = \frac{\frac{br}{me} + i \frac{a}{e} p}{p_0^2 - p^2}, \quad \tau'_i = \frac{\frac{as}{em} + i \frac{b}{m} p}{p_0^2 - p^2}, \quad \text{worin } 14) p_{0i}^2 = -\frac{r_i s_i}{e_i m_i}.$$

Hierin bedeuten die p_{0i} die reellen optischen Eigenschwingungszahlen. Bildet man die Divergenz des elektrischen Differentialgesetzes I und berücksichtigt 5) 6) (§ 4), ferner 12) 13) und 14), so ergibt sich die Konstantenbedingung:

$$I_c) \quad -i \epsilon_0 p^2 + \epsilon_0 \cdot \mathbf{q} B (s_0 - ip) + q^2 A \left(i - \frac{r_0}{p} \right) = 0$$

$$15) \quad \text{wobei } B = \frac{1}{2} p^2 \sum_i \frac{\varepsilon_1 \frac{a}{c} + \varepsilon_2 \frac{b}{m}}{p^2 - p_0^2}, \quad 15a) \quad s_0 B = \frac{1}{2} p^2 \sum_i \frac{\varepsilon_1 \frac{br}{mc} + \varepsilon_2 \frac{as}{cm}}{p^2 - p_0^2}$$

$$A = p^2 \sum_i \frac{\frac{a^2}{c} + \frac{b^2}{m}}{p^2 - p_0^2}, \quad r_0 A = -p^2 \sum_i \frac{ab}{cm} (r+s).$$

Wir nehmen zur Vereinfachung an, daß $a_i b_i = 0$ oder $r_i + s_i = 0$, also jedenfalls $r_0 = 0$ ist. Ferner nehmen wir an, daß die Dämpfungsrichtung der Longitudinalwelle mit ihrer Fortpflanzungsrichtung zusammenfällt, indem wir setzen: $q_1 = p u$ und $q_2 = z p u$. Hierin ist u die reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle, z die Dämpfungskonstante derselben. Die Amplitude der Welle ändert sich in der Fortpflanzungsrichtung pro Wellenlänge im Verhältnis $1 - z^2$. Trennt man nun den reellen und imaginären Teil der Konstantenbedingung 1c), so erhält man zwei Gleichungen zur Bestimmung von u und z , nämlich:

$$16) \quad B \varepsilon_0 u \left(\frac{s_0}{p} + z \right) - 2 u^2 z A = 0$$

$$17) \quad \varepsilon_0 + B \varepsilon_0 u \left(z \frac{s_0}{p} - 1 \right) + u^2 (1 - z^2) A = 0.$$

Hierin ist ε_0 die Größe jener Komponente der elektrostatischen Feldstärke, welche in die Wellennormale n fällt.

10. Führt man die neue Unbekannte ein $y = \frac{A}{B} \frac{u}{\varepsilon_0} - \frac{1}{2}$, so daß

$$18) \quad \frac{1}{u} = \frac{A}{B \varepsilon_0} \frac{1}{y + \frac{1}{2}}, \quad \text{so ist nach 16)}$$

$$19) \quad z = \frac{s_0}{2 p y} \quad \text{und 17) nimmt die reduzierte Form an:}$$

$$y^4 - 2 \xi y^2 - \frac{s_0^2}{16 p^2} = 0,$$

wobei $\xi = \frac{\varepsilon_0 - 1}{2 B^2 \varepsilon_0^2} + \frac{1}{8} \left(1 - \frac{s_0^2}{p^2} \right)$. Man erhält also schließlich:

$$20) \quad y = \pm \sqrt{\xi + \sqrt{\xi^2 + \frac{s_0^2}{16 p^2}}}$$

und damit nach 18) und 19) die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $1/u$ und die Dämpfung z der Longitudinalwellen. Es können, des Doppelvorzeichens von y wegen, bei gegebenen Wellenebenen und ungerader Schwingenzahl p zwei verschiedene Longitudinalwellen auftreten, welche nach 18), je nachdem $y \geq 0$, gleiche oder entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung haben, welche aber jedenfalls nach 19) entgegengesetzte Dämpfung z haben. Die eine dieser Wellen ist positiv gedämpft, das heißt sie wird im elektrischen Felde absorbiert. Die andere Welle ist aber negativ gedämpft, das heißt ihre Amplitude nimmt in ihrer Fortpflanzungsrichtung zu, die Welle wird fortschreitend verstärkt, während sie das elektrostatische Feld passiert, sie wird elektrisch emittiert (exzitiert). Diese beansprucht das höhere Interesse, wir werden diesen Emissionsvorgang weiter unten eingehend studieren.

11. Im sehr starken elektrostatischen Felde ist mit hinreichender Annäherung:

$$y = \pm \left(\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_0 A}{B^2 e_0^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{s_0^2}{p^2}} \right)$$

und daher sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der zwei Wellen:

$$21) \quad \frac{1}{n} = -\frac{1}{\varepsilon_0} B e_0 \left(1 + \frac{s_0^2}{p^2} \right) \quad \text{für } y < 0$$

$$21a) \text{ bzw.} \quad \frac{1}{n} = \frac{A}{B e_0} \dots \dots \text{für } y > 0.$$

Für die ersteren Strahlen 21) ist $\alpha < 0$. Nur diese werden also im elektrischen Felde »emittiert«. Falls $B > 0$, so sind dieselben Kathodenstrahlen, denn ihre Fortpflanzung findet in der Richtung oder im spitzen Winkel zu der negativen Feldstärke $-e_0$ statt. Falls $B < 0$ ist, so sind diese Strahlen mit den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen, beziehungsweise mit den von Gehrke und Reichenheim hergestellten Anodenstrahlen zu identifizieren. Es findet nun im allgemeinen jedesmal ein Zeichenwechsel von B über unendlich statt, wenn die Schwingungszahl p der Welle eine der Eigenschwingungszahlen p_{0i} überschreitet. Es gibt also viele Gruppen von negativen, beziehungsweise positiven Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahlen in alternierenden Intervallen zwischen den optischen Eigenschwingungszahlen liegen. Bringt man die Summe B (Gleichung 15) auf gemeinsamen Nenner, so erkennt man, daß auch innerhalb dieser Intervalle Zeichenwechsel von B über Null stattfinden, welche den Wurzeln des gemeinsamen Zählers entsprechen. Andererseits kann einer der Zeichenwechsel von B bei einer Eigenschwingungszahl entfallen, wenn der Zähler dieselbe Wurzel hat, das heißt wenn ein Zeichenwechsel über unendlich mit einem Zeichenwechsel über Null zusammenfällt.

12. Im sehr schwachen elektrostatischen Felde und im unelektrischen Felde ist mit hinreichender Annäherung:

$$\alpha = \frac{B s_0}{2 A} \frac{e_0}{p n} \quad \text{und} \quad \frac{1}{n} = -\frac{B}{2 \varepsilon_0} e_0 \pm \sqrt{\frac{A}{\varepsilon_0} + \frac{B^2}{4 \varepsilon_0^2} e_0^2}.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Longitudinalstrahlen im unelektrischen Felde

$$22) \quad \frac{1}{n} = \pm \sqrt{\frac{A}{\varepsilon_0}}$$

ist also nur in jenen Intervallen der Schwingungszahlen p reell, für welche A positiv ist, wobei aber zu erinnern ist, daß wir von der nicht völlig zutreffenden Annahme $c_i = x_i = 0$ ausgegangen sind. Es gibt hiernach in diesem idealen Falle Longitudinalstrahlen, welche aus dem starken elektrischen Felde, in welchem sie emittiert werden, nicht in das unelektrische Feld austreten können. Die Zeichenwechsel von A finden wieder bei den Eigenschwingungszahlen über unendlich und bei den Nullstellen des gemeinsamen Zählers von A über Null statt und zwei solche Zeichenwechsel können sich durch das Zusammenfallen einer Wurzel des Zählers mit einer Eigenschwingungszahl aufheben. Die Mannigfaltigkeit des Verhaltens der Longitudinalstrahlen verschiedener Schwingungszahl kann also sehr groß sein. Es scheint aber, daß in verdünnten Gasen nur drei Eigenschwingungszahlen p_{01} , p_{02} , p_{03} starken Einfluß auf die Fortpflanzungsweise dieser Strahlen haben, also zu stofflichen Differentialgesetzen III_i IV_i gehören, in welchen die Konstanten a_i oder b_i merklich von Null verschieden sind. Es liegt p_{01} außerhalb des Ultraviolett, p_{02} an der äußersten Grenze des Ultraviolett und p_{03} weit im Ultraroten. B ist für große Schwingungszahlen positiv, wechselt sein Vorzeichen nicht bei p_{01} , sondern erst bei p_{02} (über unendlich) und wieder bei p_{03} . A ist für große Schwingungszahlen positiv und wechselt sein Vorzeichen bei p_{01} und wieder bei p_{02} (über unendlich), aber nicht bei p_{03} . Die

Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahlen in dem Intervall $p_{01} > p > p_{02}$ liegen, können hiernach nicht in die unelektrische Feld austreten. Die Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahl größer ist als jene des ultravioletten Lichtes, sind negative Strahlen und ebenso die Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahl kleiner als jene des ultraroten Lichtes ist. Die Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahlen gleich jenen des ultraroten, sichtbaren oder ultravioletten Lichtes sind, sind hiernach positive Strahlen.

3. Ladende Wirkung und Wärmewirkung der elektrischen Longitudinalstrahlen.

13. Wir betrachten in diesem Kapitel die Variablen zweiter Ordnung der Wellen: den Energieinhalt der Volumeneinheit, den Energiefluß, die Wärmeproduktion pro Volums- und Zeiteinheit, die ladende Wirkung der Strahlen. Diese sind durch Produkte der Variablen erster Ordnung der Welle bestimmt. Wenn zwei Variable α und β einer komplexen Welle $\alpha = \alpha' e^{i\tau}$, $\beta = \beta' e^{i\tau}$ gegeben sind und man mit (α) (β) die reellen Werte derselben bezeichnet, so ist der Mittelwert des Produktes derselben

$$(20) \quad (\alpha) \cdot (\beta) = \frac{1}{2} e^{-2i\tau} (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) = \frac{1}{2} e^{-2i\tau} (\alpha' \beta'' + \alpha'' \beta').$$

$$\text{Hiernach ist } \alpha' = \alpha_1 + i\alpha_2, \quad \beta' = \beta_1 + i\beta_2, \quad \alpha'' = \alpha_1 - i\alpha_2, \quad \beta'' = \beta_1 - i\beta_2.$$

14. Im vorigen Kapitel (§ 8) haben wir überdies in dem elektrischen Differentialgesetze 1) die Glieder zweiter Ordnung

$$(21) \quad \mathfrak{Q} = \varepsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \frac{1}{2} \bar{\epsilon} \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial t} = c_0 \operatorname{rot} m$$

(wobei $\bar{\epsilon} = \varepsilon - \varepsilon_0$ und $\bar{\epsilon} = \epsilon - \epsilon_0$) vernachlässigt und müssen dieselben hier berücksichtigen. Indem wir die Gleichung 21) zwischen diesen Gliedern als annähernd erfüllt ansehen, setzen wir voraus, daß das Integral 11), also die longitudinale Sinuswelle, die Differentialgesetze I bis IV₁) nicht nur in erster, sondern ohne weiteres Zutun auch in zweiter Annäherung erfüllt und werden hierfür weiter unten § 17 den Beweis erbringen. Ein elektrischer Longitudinalstrahl wird von einer kohärenten Welle des dielektrischen Koeffizienten ε begleitet. Der Verschiebungsstrom zweiter Ordnung \mathfrak{Q} (Gleichung 21) hat in aufeinanderfolgenden halben Wellenlängen nicht entgegengesetzte Werte, sein Mittelwert \mathfrak{Q}_m ist nicht Null und bildet den charakteristischen Ladungsstrom dieser Strahlen. Bezeichnen wir die komplexen Amplituden der Welle und ihre konjugierten mit

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, & \epsilon'' &= \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, & \epsilon' &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, & \epsilon'' &= \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \\ \left(\frac{\partial \epsilon'}{\partial t}\right)' &= -i p \epsilon', & \left(\frac{\partial \epsilon''}{\partial t}\right)'' &= +i p \epsilon'', & \left(\frac{\partial \epsilon'}{\partial t}\right)' &= -i p \epsilon', & \left(\frac{\partial \epsilon''}{\partial t}\right)'' &= +i p \epsilon''. \end{aligned}$$

Der kohärente Ladungsstrom aller transversalen und longitudinalen elektrostatischen Strahlen hat nach 21) und 23) den Wert

$$(22) \quad \mathfrak{Q}_m = \frac{1}{2} e^{-2i\tau} p (\varepsilon_1 \varepsilon_2 - \varepsilon_2 \varepsilon_1) = \frac{1}{2} e^{-2i\tau} p (\varepsilon' \epsilon'' - \varepsilon'' \epsilon').$$

15. Wie haben im vorigen Kapitel die Amplitude der Divergenzwelle 11) im Nullpunkte $r = 0$ (Gleichung 1) gesetzt. Setzen wir dieselbe jetzt allgemeiner gleich D

$$\operatorname{div} \epsilon = D e^{i\tau}.$$

Hieraus folgt für die reelle longitudinale elektrische Schwingung:

$$(23) \quad \alpha = p' e^{i\tau}, \quad \text{wobei } p' = -D \frac{1}{q} \quad \text{und es ist } \epsilon' \epsilon'' = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 = \frac{D^2}{q_1^2 + q_2^2}, \quad \text{wobei } q_1^2 + q_2^2 = p^2 n^2 (1 + \kappa^2).$$

Die Variablen zweiter Ordnung der Welle können also aus den im vorigen Kapitel angegebenen Amplituden der Variablen erster Ordnung (welche für $D=1$ gelten) berechnet werden, müssen aber dann noch mit dem Faktor

$$27) \quad D^2 = p^2 n^2 (1 + \kappa^2) (e_1^2 + e_2^2)$$

multipliziert werden.

16. Für Longitudinalstrahlen ist nach § 9 (für $D=1$)

$$27 a) \quad \epsilon' = 2 \frac{B}{p} \left(\frac{s_0}{p} - i \right) \text{ und } \epsilon'' = 2 \frac{B}{p} \left(\frac{s_0}{p} + i \right).$$

Ferner ist nach 26) (für $D=1$)

$$27 b) \quad e' = - \frac{i}{q_1^2 + q_2^2} (q_1 - i q_2) \text{ und } e'' = + \frac{i}{q_1^2 + q_2^2} (q_1 + i q_2).$$

Es folgt also nach 25) für den kohaerenten Ladungsstrom der Longitudinalstrahlen:

$$28) \quad \mathcal{Q}_m = - \frac{1}{2} e^{-2q_2 \cdot x} B p \left(\frac{s_0}{p} + \kappa \right) n (e_1^2 + e_2^2).$$

Derselbe ist longitudinal gerichtet und der reziproken Fortpflanzungsgeschwindigkeit n proportional.

Da die Dämpfung κ im unelektrischen Felde Null ist (für $c_i = x_i = 0$), mit der Feldstärke c_0 numerisch wächst, aber nach (19) den Wert $-s_0/p$ nicht überschreiten kann, da nach § 11 y den Wert $-\frac{1}{2}$ nicht überschreitet, so ist $(s_0/p + \kappa)$ wesentlich positiv. Der Ladungsstrom hat also entgegengesetzte Richtung wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, wenn $B > 0$ ist, also nach § 11 und 12 für die Longitudinalstrahlen sehr großer Schwingungszahl (Kathodenstrahlen, β -Strahlen). Diese sind daher negativ ladende Strahlen.

Die Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahlen gleich jenen des ultraroten, sichtbaren oder ultravioletten Lichtes sind und für welche $B < 0$ ist (Anodenstrahlen, Kanalstrahlen, α -Strahlen), sind nach 28) positive ladende Strahlen. Die in starken elektrischen Feldern oft zu beobachtende scheinbar positiv ladende Wirkung der Kathodenstrahlen wird durch diffus reflektierte Kathodenstrahlen bewirkt, welche nach 21 a) sehr geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, da sie mit der Richtung der negativen Feldstärke $-c_0$ einen stumpfen Winkel einschließen, deren kohaerenter Ladungsstrom aber eben deshalb nach 28) besonders ausgiebig ist (Antikathodenstrahlen).

17. Der magnetische Wirbel des kohaerenten Ladungsstromes $\mathcal{Q} = c_0 \text{rot } \mathbf{m}$ ist wie dieser von zweiter Größenordnung klein. Betrachten wir nur ein Strahlenbündel von kleinem Querschnitt in der Axe eines Strahles von endlichem Querschnitt, so ist der magnetische Vektor \mathbf{m} selbst von dritter Ordnung unendlich klein, denn er verhält sich zu $\text{rot } \mathbf{m}$, wie der Querschnitt zu dem Umfange des Strahlenbündels. Daher brauchen wir das magnetische Differentialgesetz II) nicht heranzuziehen und haben mit obiger Berechnung des kohaerenten Ladungsstromes die Integration des nicht-linearen elektrischen Differentialgesetzes I) bis zur zweiten Approximation vorgetrieben. Das transversale (periphere) magnetische Feld \mathbf{m} bewirkt aber mit dem longitudinalen elektrischen Felde e_0 den radialen Poynting'schen Energiefluß

$$29) \quad \mathbf{p} = c_0 (e_0 \times \mathbf{m}), \text{ dessen Divergenz} \\ \text{div } \mathbf{p} = - c_0 e_0 \cdot \text{rot } \mathbf{m} = - c_0 \cdot \mathcal{Q}.$$

von derselben Größenordnung wie der variable Ladungsstrom \mathcal{Q} ist und daher berücksichtigt werden muß. Der Umstand, daß die Energie bei diesen elektrostofflichen Strahlen nicht nur in der Strahlenrichtung transportiert wird, sondern auch in radialer Richtung entweichen, beziehungsweise zugeführt

werden kann, erfordert nun eine genauere Untersuchung, damit man über die Energieänderungen, Energiefluß und Energietransport in ebenen elektrostofflichen Wellen verlässliche Vorstellungen gewinnt.

18. Bezeichnen wir mit $e' m' \tau'_i \tau'_i$ die komplexen Amplituden irgendeiner longitudinalen oder transversalen Welle und mit $e'' m'' \tau''_i \tau''_i$ die konjugiert komplexen Werte. Das komplexe Integral

$$e = e' e^{i\tau}, \quad m = m' e^{i\tau}, \quad \tau_i = \tau'_i e^{i\tau}, \quad \tau_i = \tau''_i e^{i\tau}$$

setzen wir in die Differentialgesetze I II III, IV, ein. Man erhält hierdurch die Amplitudengleichungen:

$$30) \quad \begin{cases} p \epsilon_0 e' + \frac{1}{2} p \epsilon_0 e'' - q \Sigma (a \tau' + b \tau'') = -c_0 q \times m' \\ p \mu_0 m' + \frac{1}{2} p \mu_0 m'' = c_0 q \times e' \\ p c \tau' + i r \tau' + i c \tau' - a q \cdot e' = 0 \\ p m \tau' + i s \tau' + i a \tau' - b q \cdot e' = 0 \end{cases}$$

Multipliziert man diese Gleichungen der Reihe nach mit $e'' m'' \tau''_i$, bzw. τ''_i und setzt $q = q_1 + i q_2 = p (n_1 + i n_2)$, so ergibt sich

$$31) \quad \begin{cases} \epsilon_0 e' \cdot e'' + \frac{1}{2} \epsilon_0 e'' \cdot e'' - (n_1 + i n_2) \Sigma (a \tau' + b \tau'') \cdot e'' = -c_0 (n_1 + i n_2) \cdot (m'' \times e') \\ \mu_0 m' \cdot m'' + \frac{1}{2} \mu_0 m'' \cdot m'' = c_0 (n_1 + i n_2) \cdot (e' \times m'') \\ c \tau' \tau'' + i \frac{r}{p} \tau' \tau'' + i \frac{c}{p} \tau' \tau'' - a (n_1 + i n_2) \cdot e' \tau'' = 0 \\ m \tau' \tau'' + i \frac{s}{p} \tau' \tau'' + i \frac{a}{p} \tau' \tau'' - b (n_1 + i n_2) \cdot e' \tau'' = 0 \end{cases}$$

Die konjugiert komplexen Gleichungen lauten:

$$32) \quad \begin{cases} \epsilon_0 e'' \cdot e' + \frac{1}{2} \epsilon_0 e'' \cdot e'' - (n_1 - i n_2) \Sigma (a \tau'' + b \tau'') \cdot e' = -c_0 (n_1 - i n_2) \cdot (m'' \times e') \\ \mu_0 m'' \cdot m' + \frac{1}{2} \mu_0 m'' \cdot m'' = c_0 (n_1 - i n_2) \cdot (e'' \times m_1) \\ c \tau'' \tau' - i \frac{r}{p} \tau'' \tau' - i \frac{c}{p} \tau'' \tau' - a (n_1 - i n_2) \cdot e'' \tau' = 0 \\ m \tau'' \tau' - i \frac{s}{p} \tau'' \tau' - i \frac{a}{p} \tau'' \tau' - b (n_1 - i n_2) \cdot e'' \tau' = 0 \end{cases}$$

Addiert man diese Amplitudengleichungen zweiter Ordnung 31) und 32), so erhält man den reellen Teil derselben. Es fallen alle mit dem Faktor n_2 behafteten Glieder weg, ferner fallen die mit den Dämpfungskonstanten c und r behafteten Glieder weg, nicht aber die mit den Schwingungskonstanten r_i und s_i behafteten Glieder, und man erhält nach Multiplikation mit $\frac{1}{2} e^{-2\alpha x}$ die Gleichung:

$$33) \quad E_{2\alpha} = \epsilon_{2\alpha} \cdot n_1 = -\frac{1}{8p} e^{-2\alpha x} \Sigma ((r-s)(\tau' \tau'' - \tau'' \tau'))$$

Hierin ist $E_{2\alpha} = E_{1\alpha} + E_{2\alpha}$, worin

$$E_{2\alpha} = \frac{1}{2} e^{-2\alpha x} \Sigma (c \tau' \tau'' + m \tau' \tau'')$$

der mittlere stoffliche Energieinhalt der Volumseinheit und

$$34a) \quad E_{1\alpha} = \frac{1}{2} e^{-2\alpha x} (\epsilon_0 e' \cdot e'' + \frac{1}{2} \epsilon_0 (e' e'' + e'' e') + \mu_0 m' \cdot m'' + \frac{1}{2} \mu_0 (m' m'' + m'' m'))$$

der longitudinal transportierte mittlere elektromagnetische Energieinhalt der Volumseinheit genannt werden möge. Es ist dies nicht der ganze mittlere elektromagnetische Energieinhalt $E_{1\alpha}$ der Volumseinheit, sondern dieser hat den Wert:

$$34b) \quad E_{1\alpha} = \frac{1}{2} e^{-2\alpha x} (\epsilon_0 e' \cdot e'' + c_0 (e' e'' + e'' e') + \mu_0 m' \cdot m'' + m_0 (m' m'' + m'' m')).$$

Ferner ist $\mathfrak{s}_m = \mathfrak{s}_{1m} + \mathfrak{s}_{2m}$ der gesamte mittlere Energiefluß (zweiter Ordnung) der Welle, welcher sich aus dem mittleren elektromagnetischen Energiefluß

$$\mathfrak{s}_{1m} = \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} c_0 (e' \times m'' + e'' \times m')$$

und aus dem mittleren elektrostofflichen Energiefluß zusammensetzt:

$$33c) \quad \mathfrak{s}_{2m} = \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} \Sigma (a (\sigma' e'' + \sigma'' e') + b (\tau' e'' + \tau'' e'))$$

Subtrahiert man die Amplitudengleichungen 32) von 31), so erhält man den imaginären Teil derselben. Es fallen die mit dem Faktor n_1 behafteten Glieder sowie die quadratischen Energiewerte weg. Sodann multiplizieren wir mit $\frac{i}{4} p e^{-2q_2 \cdot r}$. Die von dem elektrostatischen Felde e_0 abhängenden Energiewerte liefern den Betrag

$$\frac{i}{8} p e^{-2q_2 \cdot r} e_0 \cdot (\varepsilon' e'' - \varepsilon'' e') = \mathfrak{Q}_m \cdot e_0.$$

Wir nehmen der Einfachheit wegen im folgenden an, daß kein magnetostatisches Feld m_0 vorhanden ist. Die Schwingungs- und Dämpfungsglieder liefern den Betrag:

$$-Q_m = -\frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} \Sigma (2c \sigma' \sigma'' + 2x \tau' \tau'' + (r+s) (\sigma' \tau'' + \sigma'' \tau')).$$

Nach (8) ist Q_m die mittlere Wärmeproduktion pro Volums- und Zeiteinheit. Die mit dem Faktor n_2 behafteten Glieder liefern hierbei den Wert $2q_2 \cdot \mathfrak{s}_m$. Es ergibt sich sonach die Beziehung:

$$34) \quad \mathfrak{Q}_m \cdot e_0 = -2q_2 \cdot \mathfrak{s}_m + Q_m.$$

Tatsächlich ist $(\text{div } \mathfrak{s})_m = \text{div } \mathfrak{s}_m = -2q_2 \cdot \mathfrak{s}_m$.

Ferner ist nach 29) § 17 $(\text{div } \mathfrak{p})_m = \text{div } \mathfrak{p}_m = -\mathfrak{Q}_m \cdot e_0$ und nach dem Energieprinzip

$$Q_m + (\text{div } (\mathfrak{s} + \mathfrak{p}))_m = 0.$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt die Beziehung 34). Nicht so leicht ist es, die Beziehung 33) aufzuklären, wir müssen zu diesem Behufe weiter ausholen.

19. Wir haben soeben nur den Stromeffect $\mathfrak{Q}_m \cdot e_0$ des mittleren Ladungsstromes \mathfrak{Q}_m betrachtet und müssen nun den Stromeffect des variablen Teiles des Ladungsstromes

$$35) \quad \mathfrak{Q} = \bar{\varepsilon} \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{1}{2} \bar{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

berechnen. Das variable Produkt zweier reellen Variablen $(\alpha) (\beta)$ (vgl. § 13) einer in komplexer Form gegebenen Welle bestimmt sich durch:

$$4 e^{2i\varphi} (\alpha) \cdot (\beta) = \alpha' \beta'' + \alpha'' \beta' + \alpha' \beta' e^{2i\varphi_1} + \alpha'' \beta'' e^{-2i\varphi}.$$

Man erhält sonach unter Berücksichtigung von 25)

$$35a) \quad \bar{\varepsilon} \frac{\partial e}{\partial t} = 2 \mathfrak{Q}_m + \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} \left(\varepsilon' \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right)' e^{2iq_1 \cdot r} + \varepsilon'' \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right)'' e^{-2iq_1 \cdot r} \right)$$

$$35b) \quad \bar{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -2 \mathfrak{Q}_m + \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} \left(e' \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)' e^{2iq_1 \cdot r} + e'' \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)'' e^{-2iq_1 \cdot r} \right).$$

Nach den im § 14 angegebenen Werten der komplexen Amplituden der Fluxionen sind die variablen Teile von $\bar{\varepsilon} \partial e / \partial t$ und $\bar{e} \partial \varepsilon / \partial t$ identisch. Es folgt somit:

$$\bar{\varepsilon} \frac{\partial e}{\partial t} - \bar{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = 4 \mathfrak{Q}_m \text{ oder nach 35)}$$

$$\mathfrak{Q} = \mathfrak{Q}_m + \frac{3}{4} \left(\bar{\varepsilon} \frac{\partial e}{\partial t} + \bar{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)$$

also erhält man für den Stromeffekt des variablen Teiles des Ladungsstromes:

$$(36) \quad (\mathcal{Q} - \mathcal{Q}_m) \cdot c_0 = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{4} \epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon} \right) \text{ oder nach (29)}$$

$$(37) \quad \operatorname{div} (\mathfrak{p} - \mathfrak{p}_m) = - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{4} \epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon} \right).$$

20. Die gesamte elektrische Energie E_1 des durchstrahlten Feldes hat den Wert

$$E_1 = \frac{1}{2} (\epsilon_0 + \bar{\epsilon}) (c_0 + c)^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \bar{r}^2 + \epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon} + \dots$$

Die nicht angeschriebenen Glieder sind vom ersten oder dritten Grade in \bar{r} und $\bar{\epsilon}$ und tragen daher zu dem Mittelwerte dieser Energie nichts bei. Die Variablen zweiten Grades inkohärenter Felder superponieren sich, in meiner Theorie ist jedoch diese Energie ein Produkt dritten Grades und superponiert sich also nicht einfach. Durch die Superposition der Strahlung und des elektrostatischen Feldes entsteht eine Energie von der Größe $\epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon}$, welche im richtigen Verhältnis an die Energie E_2 des Feldes und an die Energie E^* der Strahlung aufgeteilt werden muß, wenn man daran festhalten will, daß der Energietransport durch den Strahl seinem longitudinalen Energiefluß gleich ist. Aus (33a) ersieht man, daß nur der vierte Teil des Energiebetrages $\epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon}$ zu der Energie der Strahlung gerechnet werden darf. Hingegen hat man die Energie des durchstrahlten elektrostatischen Feldes als variabel anzusehen und ihr den variablen Energiebetrag $\frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon}$ zuzuzählen. Nach (37) ist es die Divergenz des variablen Teiles ($\mathfrak{p} - \mathfrak{p}_m$) des radialen Poyntingschen Energieflusses \mathfrak{p} , welche die Fluxion dieses variablen Teiles der Energie des durchstrahlten an sich exakt statischen Feldes ϵ_0 bewirkt.

21. Damit die Beziehung (33) eine anschauliche Bedeutung erhält, muß aber noch außerdem die rechte Seite dieser Gleichung verschwinden. Dies fordert die Konstantenbedingung

$$(38) \quad r_i = s_i$$

und daher, wenn die Eigenschwingungszahlen p_{0i} reell sind, daß eine der energetischen Konstanten c_i oder m_i negativ ist. Dann erst nimmt die Beziehung (33) die Form an

$$(39) \quad E_m^* = \bar{\epsilon}_i \cdot \Pi_i \quad \text{oder} \quad c E_m^* = \bar{\epsilon}_m$$

wobei c die Strahlgeschwindigkeit ist, und spricht die Gleichheit des mittleren Energieflusses und der Fortpflanzung der Energie E_m^* der Welle mit der Strahlgeschwindigkeit aus. Man ersieht hieraus, daß die wertvolle Arbeitshypothese der völligen Bestimmtheit des mittleren Energiefluß einer ebenen Welle und die wertvolle Arbeitshypothese des Energietransportes durch die Strahlgeschwindigkeit der ebenen Welle sich im allgemeinen widersprechen, wenn das Medium stofflicher Eigenschwingungen fähig ist und die Schwingungskonstanten r_i und s_i nicht gleich sind. Wenn man sich entschließt die Gleichheit (38) der Schwingungskonstanten anzunehmen, so muß doch dafür gesorgt werden, daß die Wärmeproduktion Q [Gleichung (8)] wesentlich positiv ist. Dies fordert, daß

$$(40) \quad c_i > 0, \quad r_i > 0, \quad (r_i + s_i)^2 \lesssim 4 c_i r_i$$

ist. Ferner darf der mittlere Energieinhalt E_m^* der Strahlen nicht negativ sein, obwohl eine der energetischen Konstanten c_i und m_i negativ sein kann.

Für Longitudinalstrahlen können wir diesen Energieinhalt bereits berechnen. Es ergibt sich aus (23a), (27a) und (27b)

$$E_m^* = \frac{1}{2} c^{-2} \left(\epsilon_0 + \frac{B}{p} \left(q_1 - \frac{q_1}{p} \right) \cdot c_0 \right) (c_1^2 + c_2^2).$$

Nach der Hauptgleichung (17) der Welle ist aber:

$$\frac{B}{p} \left(q_1 - \frac{s_0}{p} q_2 \right) \cdot \epsilon_0 = n^2 (1 - k^2) A - \epsilon_0,$$

es folgt also für den fortplanzbaren elektromagnetischen Energieinhalt:

$$41) \quad E_{1m}^* = \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} n^2 (1 - \kappa^2) A (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2).$$

Für den stofflichen Energieinhalt erhält man nach (38), (13) und (15):

$$42) \quad E_{2m} = \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} n^2 (1 + \kappa^2) A (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2).$$

Die gesamte fortplanzbare Energie der Welle ist daher:

$$43) \quad E_m^* = \frac{1}{4} e^{-2q_2 \cdot r} n^2 A (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2),$$

also ist in allen emittierbaren Longitudinalstrahlen (vgl. § 12), weil für dieselben $A > 0$ ist, der Energieinhalt wesentlich positiv. Hierbei hat sich also keine Schwierigkeit, sondern sogar (bei der Berechnung von (42)) eine Überlegenheit der Annahme $r_i = s_i$ gezeigt.

22. Wir kehren nun zu der Betrachtung allgemeiner transversaler oder longitudinaler Strahlen im starken elektrischen Felde ϵ_0 zurück, nehmen aber nicht mehr an, daß dieses exakt konstant gehalten wird, sondern nehmen nur an, daß alle Elektroden exakt isoliert sind. Es ist dann

$$44) \quad \text{rot } m = 0 \quad \text{aber} \quad \partial \epsilon_0 / \partial t \neq 0.$$

In dem elektrischen Differentialgesetz I ist dann noch das Glied $\epsilon_0 \frac{\partial \epsilon_0}{\partial t}$ zu berücksichtigen, obgleich dasselbe von zweiter Ordnung klein sein wird. Es folgt aus I und 44):

$$\epsilon_0 \frac{\partial \epsilon_0}{\partial t} + \mathfrak{Q}_m = 0,$$

weil bei der Mittelbildung über eine ganze Schwingungsdauer des Strahles $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial t}$ als konstant anzusehen ist und das Mittel der Ströme erster Ordnung (Verschiebungsstrom, chemischer oder stofflicher Strom) Null ist. Hieraus folgt durch Multiplikation mit ϵ_0 :

$$45) \quad \mathfrak{Q}_m \cdot \epsilon_0 = - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{4} \epsilon_0 \epsilon_0^2 \right) = - \left(\frac{\partial}{\partial t} E_0 \right)_m.$$

Der gesamte mittlere Stromeffect des kohaerenten Ladungsstromes aller Strahlen meiner Theorie besteht bei isolierten Elektroden (für $\text{rot } m = 0$) nur darin, daß die elektrostatische Energie des Feldes eine lokale Fluxion erfährt. In (45) bedeutet

$$E_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_0^2 + \frac{3}{4} \epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon}$$

die Energie des durchstrahlten quasistatischen Feldes (vgl. § 20). Es ist nämlich

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{4} \epsilon_0 \cdot \bar{r} \bar{\epsilon} \right) \right)_m = 0, \quad \text{weil} \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} (\bar{r} \bar{\epsilon}) \right)_m = 0 \text{ ist.}$$

Letzteres folgt durch Addition von 35 a) und 35 b).

Der kohaerente Ladungsstrom \mathfrak{Q}_m , sowohl der Kathodenstrahlen als auch der Anoden- und Kanalstrahlen, hat stets die Richtung der positiven elektrostatischen Feldstärke ϵ_0 , oder schließt mit dieser einen spitzen Winkel ein, weil B nach § 11 für Kathodenstrahlen positiv, für Anoden- und Kanalstrahlen negativ ist. Es ist daher der Stromeffect $\mathfrak{Q}_m \cdot \epsilon_0$ stets positiv und daher wirken

diese (un elektrostatischen Felde emittierten) Longitudinalstrahlen stets entladend, sie verkleinern (nach (45)) die elektrostatische Energie des Feldes.

23. Beziehung zwischen der elektrischen Emission der Longitudinalstrahlen und ihrer entladenden Wirkung. Dieser Energieverlust des Feldes kann, wenn das durchstrahlte verdünnte Gas keine Absorptionfähigkeit hat, nicht durch eine Erwärmung desselben kompensiert werden, sondern die verlorene elektrostatische Energie muß als Erwärmung derjenigen dichteren Körper auftreten, auf welche die emittierten Strahlen auftreffen. Die Strahlen müssen also die von dem Felde verlorene Energie E_0 transportieren, dieselbe muß sich direkt in erhöhte Strahlungsenergie E_m^* umsetzen, das heißt die Amplituden der Variablen des Strahles müssen zunehmen, während dieser das elektrostatische Feld durchheilt, der Strahl muß negative Dämpfung α haben, er muß durch das elektrostatische Feld ~~emittiert~~ werden. Der Energieinhalt E_m^* des Strahles muß hierbei pro Volums- und Zeiteinheit um denselben Betrag zunehmen, um welchen die elektrostatische Energie E_0 abnimmt. Die totale Fluxion $\frac{dE_m^*}{dt}$ des Energieinhaltes des Strahles, das ist die Fluxion von E_m^* in einem mit der Strahlgeschwindigkeit c bewegten Punkte muß gleich und entgegengesetzt der lokalen Fluxion des Energie- und Wärmeinhalts des Feldes sein, genauer gilt:

$$(46) \quad \frac{dE_m^*}{dt} = \left(\frac{c}{c t} E_0 \right)_m + Q_m.$$

In einem ruhenden Punkt des stationär durchstrahlten Feldes ist aber E_m^* konstant. Es folgt also

$$(47) \quad \frac{dE_m^*}{dt} = c \cdot \nabla E_m^*.$$

Vernachlässigt man die Wärmeproduktion Q_m zufolge der natürlichen Absorption des Strahles in dem verdünnten Gase, so ergibt sich aus (45), (46) und (47) die Beziehung

$$(48) \quad \mathcal{Q}_m \cdot c_0 = c \cdot \nabla E_m^*.$$

Die Gleichung gestattet, den kohärenten Ladungsstrom \mathcal{Q}_m auf einem prinzipiell anderen Wege als dies weiter oben § 16 geschah, zu berechnen, nämlich aus dem Werte der Strahlungsenergie E_m^* . Es ist nach (43)

$$E_m^* = \frac{1}{4} e^{-2\alpha r} n^2 A (c_1^2 + c_2^2)$$

Hieraus folgt

$$(49) \quad c \cdot \nabla E_m^* = -e^{-2\alpha r} \alpha n^2 A (c_1^2 + c_2^2).$$

Nach der Grundgleichung (16) der Longitudinalwellen ist:

$$\alpha n^2 A = \frac{1}{4} B n c_0 \left(\frac{\Delta_0}{p} + \alpha \right).$$

Man erhält daher nach (48) und (49)

$$(50) \quad \mathcal{Q}_m = -\frac{1}{4} e^{-2\alpha r} n^2 B p \left(\frac{\Delta_0}{p} + \alpha \right) n (c_1^2 + c_2^2).$$

Dieser Wert des kohärenten Ladungsstromes, welcher hier durch Integration der Differentialgesetze I bis IV bis zur ersten Annäherung und unter Zuziehung des Energieprinzips gewonnen wurde, ist genau derselbe, welchen wir im § 16, Gleichung (28) ohne Zuziehung des Energieprinzips durch Integration der Differentialgesetze bis zur zweiten Annäherung gewonnen haben. Durch diese Überlegungen haben wir ein anschauliches Bild des Energietransportes durch den Strahl, der entladenden Wirkung desselben und der damit zusammenhängenden negativen Dämpfung oder Konvulsion des Strahles durch das elektrostatische Feld gewonnen.

24. Die Kanalstrahlen sind bei ihrem Auftreten vor der Kathode nichts anderes als Longitudinalstrahlen, deren Schwingungszahlen denen der Anodenstrahlen (oder des Lichtes im weitesten Sinne) entsprechen, solche dürften überall in der ganzen Entladungsröhre, allerdings nur mit äußerst geringer Energie ausgesendet werden. Die von der Grenzfläche des Kathodendunkelraumes (siehe v. unten § 35), gegen die Kathode gehenden Strahlen dieser Schwingungszahlen sind negativ gedämpft, das heißt, sie werden durch das elektrostatische Feld emittiert und treffen mit großer Energie auf die Kathodenfläche, welche sie, wenn sie perforiert ist, als Kanalstrahlen durchdringen.

25. Verhältnis der ladenden Wirkung zu der Wärmewirkung der Longitudinalstrahlen. Die mittlere Wärmewirkung W_m eines Strahles ist die Wärmemenge, welche eine den Strahl auffangende Fläche F pro Zeiteinheit und Flächeneinheit des senkrechten Querschnittes des Strahles empfängt. Dieselbe bildet das Maß der Intensität des Strahles und ist dem skalaren Werte des mittleren longitudinalen Energieflusses, bei Longitudinalstrahlen also des stofflichen Energieflusses \mathfrak{s}_{2m} , gleich.

$$W_m = (\mathfrak{s}_{2m})_s = \frac{1}{2} e^{-2a_2 \cdot r} n A (c_1^2 + c_2^2).$$

Die Elektrizitätsmenge, welche der Strahl an die Fläche F pro Zeit und Querschnittseinheit abgibt, ist dem skalaren Werte des Ladungsstromes \mathfrak{Q}_m gleich. Nach dem Austritt aus dem starken Elektrodengefälle hat der Strahl keine elektrische Dämpfung mehr ($\alpha = 0$) und ist nach (50)

$$(\mathfrak{Q}_m)_s = -\frac{1}{2} B s_0 n (c_1^2 + c_2^2)$$

und ferner nach (22) $A = \varepsilon_0/n^2$. Es folgt also

$$51) \quad \frac{1}{n^2} \left(\frac{\mathfrak{Q}_m}{\mathfrak{s}_{2m}} \right)_s = -\frac{B s_0}{\varepsilon_0} = \psi.$$

Das Verhältnis der ladenden Wirkung \mathfrak{Q}_m eines Longitudinalstrahles im unelektrischen Felde zu seiner Wärmewirkung \mathfrak{s}_{2m} ist dem Quadrate seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit verkehrt proportional¹. Das Verhältnis ψ ist eine charakteristische Strahlkonstante (von der Schwingungszahl p abhängende Konstante) der verschiedenen Gruppen der Longitudinalstrahlen und spielt in der Undulationstheorie dieser Strahlen dieselbe Rolle, wie das Verhältnis der doppelten Ladung zu der Masse eines Elektrons in der Elektronentheorie dieser Strahlen. Nach (15 a) nähert sich $B s_0$ und damit ψ für sehr hohe Schwingungszahlen asymptotisch dem Grenzwerte:

$$52) \quad \psi_0 = -\frac{1}{2 \varepsilon_0} \sum_i \left(\varepsilon_1 \frac{b r}{m e} + \varepsilon_2 \frac{a s}{c m} \right).$$

Die Kathodenstrahlen sehr hoher Schwingungszahl (das sind die gewöhnlichen Kathodenstrahlen) haben also sämtlich annähernd dieselbe Strahlkonstante ψ_0 . Bei Abnahme der Schwingungszahl steigt der numerische Wert von ψ nur wenig und erreicht in der Nähe der höheren Eigenschwingung p_{01} (für β -Strahlen) den größten Wert. Das Ansteigen von $B s_0$ bis unendlich bei $p = p_{02}$ findet in dem Gebiete $p_{01} > p > p_{02}$ der nicht emittierbaren Longitudinalstrahlen statt (vgl. § 12), ist also unbeobachtbar. Im Gebiete der positiven Strahlen ($p < p_{02}$) ist ψ positiv und sinkt bei Verkleinerung der Schwingungszahl bedeutend, wie dies den Beobachtungen entspricht.

4. Gekrümmte elektrische Longitudinalstrahlen. Elektrostatische und magnetische Ablenkung derselben.

26. Wir suchen nun Integrale des Systems I bis IV; (§ 8) der Differentialgesetze für den Fall, daß das elektrostatische Feld e_0 inhomogen und die Wellenflächen der Longitudinalwellen gekrümmt sind, und zwar gehen wir von dem reellen Integrale

¹ G. Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Sitzber. 117 (1908), p. 513.

480

G. Jaumann,

53)

$$\operatorname{div} \mathbf{e} = f \cdot \varphi' (\gamma - 1)$$

aus, wenn f und γ Funktionen des Ortes sind. Die Gleichung der Wellenflächen ist $\gamma = \text{const.}$ Die reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Wellen ist $\nabla \gamma$. Das Gefälle der Amplitudenfunktion f , genauer von $\log f$, nämlich $\nabla \log f = \frac{\nabla f}{f}$, entsteht einerseits durch die elektrische Dämpfung des Strahles, andererseits durch die Ausbreitung oder Konzentration der Strahllinien (Wellennormalen) bei nach vorn konvexen, beziehungsweise konkaven Wellenflächen. Die Funktion φ des Argumentes $(\gamma - 1)$ sei einfach periodisch, das soll heißen, sie erfülle die Bedingung:

54)

$$\varphi'' = -p^2 \varphi.$$

Hier ist p die Schwingungsfrequenz der Welle.

Durch Einsetzen dieses Integrals erhält man statt der Konstantenbedingungen (16), (17), welche n und α für die ebenen Longitudinalwellen bestimmen, nun folgende Bedingungen für die Vektoren $\nabla \gamma$ und $\frac{\nabla f}{f}$:

55)

$$B \left(\operatorname{div} \mathbf{e}_0 - \epsilon_0 \cdot \left(s_0 \nabla \gamma - \frac{\nabla f}{f} \right) \right) = A \left(2 \nabla \gamma \cdot \frac{\nabla f}{f} + \operatorname{div} \nabla \gamma \right)$$

56)

$$\epsilon_0 + B \left(\frac{s_0}{p^2} \operatorname{div} \mathbf{e}_0 + \epsilon_0 \cdot \left(\nabla \gamma + \frac{s_0}{p^2} \frac{\nabla f}{f} \right) \right) = A \left((\nabla \gamma)^2 - \frac{1}{p^2} \left(\frac{\nabla f}{f} \right)^2 - \frac{1}{p^2} \operatorname{div} \frac{\nabla f}{f} \right).$$

Für manche Fälle ist folgende Form dieser Differentialgleichungen bequemer:

56a)

$$\frac{\epsilon_0}{B} + \epsilon_0 \cdot \nabla \gamma \left(1 + \frac{s_0^2}{p^2} \right) - C (\nabla \gamma)^2 = - \frac{C}{p^2} \left[\operatorname{div} \left(s_0 \nabla \gamma + \frac{\nabla f}{f} \right) + \frac{\nabla f}{f} \cdot \left(2 s_0 \nabla \gamma + \frac{\nabla f}{f} \right) \right]$$

56a)

$$\epsilon_0 \cdot \left(\frac{\nabla f}{f} - s_0 \nabla \gamma \right) + \operatorname{div} (\epsilon_0 - C \nabla \gamma) = 2 C \nabla \gamma \cdot \frac{\nabla f}{f}$$

worm $C = A/B$ ist.

Falls die Verteilung des elektrostatischen Feldes \mathbf{e}_0 einfach ist und keine speziellen Grenzbedingungen vorgeschrieben sind, ist es nicht schwer, verwendbare Lösungen γ und f dieser Gleichungen zu finden.

27. Das elektrostatische Feld bestehe aus einem homogenen Felde $\epsilon_0 \mathbf{f}$, in welchem sich in der Richtung der Einheitsvektors \mathbf{f} ebene Longitudinalwellen fortpflanzen und wir berechnen die Wirkung eines hinzugefügten transversalen elektrostatischen Feldes, dessen Potential α sei, auf die Fortpflanzung dieser Wellen. Es ist $\mathbf{f} \cdot \nabla \alpha = 0$ und es sei $\operatorname{div} \mathbf{e}_0 = 0$, also $\operatorname{div} \nabla \alpha = 0$. Dann kann man setzen:

$$\alpha = \beta \times \mathbf{f},$$

worm β die konjugierte Funktion ist und dann ist auch

$$\operatorname{div} \nabla \beta = 0 \quad \text{und} \quad (\nabla \alpha)^2 = (\nabla \beta)^2.$$

Hierdurch haben wir ein dreifach orthogonales Koordinatensystem \mathbf{f} , α , β gegeben. Die allgemeinste in diesem inhomogenen elektrostatischen Felde

$$\mathbf{e}_0 = \epsilon_0 \mathbf{f} + \nabla \alpha$$

mögliche Longitudinalwelle ist durch

$$\frac{\nabla \gamma}{f} = u \mathbf{f} + f_1 \nabla \alpha + f_2 \nabla \beta$$

$$\frac{\nabla f}{f} = z u \mathbf{f} + f_3 \nabla \alpha + f_4 \nabla \beta$$

beschrieben, worin f_1, f_2, f_3 und f_4 Funktionen von α und β sind. Dieselben müssen vor allem die Bedingungen erfüllen

$$\frac{\partial f_1}{\partial \beta} = \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} \quad \text{und} \quad \frac{\partial f_3}{\partial \beta} = \frac{\partial f_4}{\partial \alpha}$$

und die Differentialbedingungen (56 a) und (56 b) nehmen für diesen Fall die Form an:

$$57) \quad f_1 \left(1 + \frac{s_0^2}{p^2} \right) - C (f_1^2 + f_2^2) = - \frac{C}{p^2} \left[s_0 \left(\frac{\partial f_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial f_3}{\partial \alpha} + \frac{\partial f_4}{\partial \beta} \right] - \\ - \frac{C}{p^2} [2 s_0 (f_1 f_3 + f_2 f_4) + f_3^2 + f_4^2].$$

$$58) \quad f_3 - s_0 f_1 - C \left(\frac{\partial f_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \right) = 2 C (f_1 f_3 + f_2 f_4).$$

Hierzu kommen noch die Konstantenbedingungen (16), (17), welche durch n und α erfüllt werden. Die longitudinale Fortpflanzung der Welle in der Richtung \mathfrak{k} ist unverändert, doch treten transversale Komponenten $f_1 \nabla \alpha + f_2 \nabla \beta$ der reziproken Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf und die Wellennormalen krümmen sich unter dem Einflusse des transversalen ablenkenden Feldes $\nabla \alpha$.

28. Für die gewöhnlichen Kathodenstrahlen kann mit hinreichender Annäherung $p = \infty$ gesetzt werden und ist die longitudinale reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit:

$$\frac{1}{n} = - \frac{1}{\epsilon_0} B \bar{e}_0$$

und die elektrische Dämpfung pro Längeneinheit:

$$\alpha p n = - \frac{\epsilon_0}{2 C} s_0 \bar{e}_0.$$

Gegen das ablenkende transversale Feld $\nabla \alpha$ verhalten sich diese Strahlen ganz anders. Für $p = \infty$ zerfällt die Bedingung (56 a) in die zwei Gleichungen:

$$59) \quad \frac{\epsilon_0}{B} + \bar{e}_0 n - C n^2 = 0$$

$$60) \quad \epsilon_0 \cdot \nabla \eta - C (\nabla \eta)^2 = 0 \quad \text{oder} \quad \nabla \eta = \frac{1}{C} \bar{e}_0,$$

worin \bar{e}_0 die in die Richtung der transversalen Komponente

$$\nabla \eta = f_1 \nabla \alpha + f_2 \nabla \beta$$

der reziproken Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\nabla \eta$ fallende Komponente der gesamten elektrostatischen Feldstärke ϵ_0 ist. Das konstante Glied ϵ_0/B von (56 a) ist gänzlich von (59) aufgenommen, deshalb hat die transversale Fortpflanzung einen ganz entgegengesetzten Charakter als die longitudinale. Die Fortpflanzung in transversaler Richtung ist der transversalen Feldstärke \bar{e}_0 verkehrt proportional und findet in der Richtung der positiven transversalen Feldstärke statt. Die gewöhnlichen Kathodenstrahlen hoher Schwingungszahl werden also, wenn sie parallelstrahlig im starken elektrostatischen Felde $\bar{e}_0 \mathfrak{k}$ in Richtung der negativen elektrostatischen Kraft fortschreiten, durch ein transversales Zusatzfeld $\nabla \alpha$ im Sinne der positiven transversalen Feldstärke abgelenkt, das heißt durch einen von der Seite her genäherten positiv elektrisierten Körper abgestoßen, beziehungsweise negativ elektrisierten Körper angezogen.

Damit kann die paradoxe Richtung der elektrostatischen Ablenkung parallelstrahliger Kathodenstrahlen im starken elektrostatischen Felde, welche der Verfasser¹ zuerst beobachtet hat.

¹ Vgl. weiter oben § 2, p. 6.

erklärt werden. In gleichem Sinne wirkt aber auch die nach vorn konvexe Krümmung der Wellenflächen (Divergenz der Wellennormalen) der Kathodenstrahlen, wie w. u. § 30 ausgeführt werden soll.

29. Für die gewöhnlichen Kathodenstrahlen ($p \equiv \infty$) nimmt die Gleichung (56a) die Form an:

$$\frac{\epsilon_0}{B} + \epsilon_0 \cdot \nabla \gamma - C (\nabla \gamma)^2 = 0.$$

Schreiben wir dies unter Einführung der Bezeichnungen $\nabla \gamma = n$ und $k = 1/C$ in der Form:

$$k \epsilon_0 \cdot n - n^2 + \frac{\epsilon_0}{A} = 0$$

und nehmen davon den Gradienten, so folgt:

$$(61) \quad k \nabla (\epsilon_0 \cdot n) - 2 n \cdot \nabla n = 0$$

Bezeichne $\frac{1}{r_3}$ die Krümmung der Wellennormalen, so ist

$$-\frac{n}{n} \cdot \nabla n = \frac{1}{r_3}$$

worin n der skalare Wert von $\nabla \gamma$, also die reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und n/n ein Einheitsvektor von der Richtung der Wellennormalen ist. Hieraus folgt:

$$\frac{1}{r_3} = -\frac{1}{n} \times (n \cdot \nabla n) \times \frac{1}{n}$$

und nach (61)

$$(62) \quad \frac{1}{r_3} = -\frac{k}{2} \frac{1}{n} \times (\nabla \cdot \epsilon_0 \cdot n + \nabla \cdot n \cdot \epsilon_0) \times \frac{1}{n}$$

Dies stellt das Elementargesetz der elektrostatischen Krümmung oder Ablenkung der Kathodenstrahlen dar. Die beiden Glieder des eingeklammerten Vektors $\nabla (\epsilon_0 \cdot n)$ stellen einerseits den Einfluß dar, welchen die Inhomogenität $\nabla \cdot \epsilon_0$ des elektrostatischen Feldes auf die Krümmung der Wellennormalen hat, andererseits den Einfluß, welchen die Krümmungsdjade $\nabla \cdot n$ der Wellenfläche (auch im homogenen elektrostatischen Felde) auf die Krümmung der Wellennormalen (Strahlkrümmung) besitzt.

30. Wenn die Wellenfläche in dem betrachteten Punkte sphärisch gekrümmt ist, so kann die Verteilung von n in dessen nächster Umgebung dargestellt werden durch $n = f(r) r$, worin r der vom Krümmungsmittelpunkte der Wellenfläche gezählte Ortsvektor ist. Hieraus folgt

$$\nabla \cdot n = \frac{1}{r} f'(r) r \cdot r + f(r) I.$$

Da r und n gleiche Richtung haben, folgt weiter (nach (62))

$$\frac{1}{n} \times \nabla \cdot n = f(r) \frac{1}{n} \times I = \frac{1}{r} \times I$$

$$(63) \quad \frac{1}{r_3} = -\frac{k}{2} \frac{1}{n} \times (\nabla \cdot \epsilon_0 \cdot n) \times \frac{1}{n} = -\frac{k}{2} \frac{1}{r} \times \epsilon_0 \times \frac{1}{n}.$$

Ist das elektrostatische Feld ϵ_0 hinreichend homogen ($\nabla \cdot \epsilon_0 = 0$) so folgt

$$(63a) \quad \frac{1}{r_3} = -\frac{k}{2} \frac{1}{r} \times \epsilon_0 \times \frac{1}{n} = -\frac{1}{2C} \frac{1}{r \cdot \nabla \gamma} \epsilon_0.$$

Hierin bedeutet r den Krümmungsradius der Wellenfläche und \bar{e}_0 die transversale (ablenkende) Komponente der Feldstärke e_0 . Der Krümmungsradius der Wellennormale r_3 hat also, da k positiv ist, wenn die Wellenfläche nach vorne konvex ist ($r \cdot \nabla \gamma > 0$) die entgegengesetzte Richtung, wie die ablenkende transversale Kraft \bar{e}_0 . Diese Kathodenstrahlen werden also wieder von einem von der Seite genäherten positiv geladenen Körper abgestoßen, von einem negativen Körper angezogen, wie dies von mir beobachtet wurde.

31. Die umgekehrte, sogenannte normale elektrostatische und die von Hittorf entdeckte magnetische Ablenkung der parallelstrahligen elektrischen Longitudinalstrahlen durch ein gegebenes homogenes transversales Feld wurde von mir schon früher¹ ausführlich behandelt, so daß ich mich hier sehr kurz fassen kann.

Eine andere Ursache der Krümmung parallelstrahliger Longitudinalstrahlen als die in (62) angegebene gibt es nicht. Nur die Inhomogenität $\nabla; e_0$ des elektrostatischen Feldes e_0 kann eine Krümmung dieser Strahlen bewirken. Es folgt:

$$64) \quad \frac{1}{r_3} = - \frac{B}{2\epsilon_0} e \times (\nabla; e_0 \cdot n) \times \frac{1}{n}.$$

Das ablenkende transversale elektrische oder magnetische Feld m_0 bewirkt zunächst nur das Auftreten von transversalen elektrischen und magnetischen Schwingungskomponenten in dem Longitudinalstrahl. Die Amplitude m' der letzteren bestimmt sich durch:

$$m' (-\epsilon_0 \mu_0 p^2 + c_0^2 q^2) = c_0 B \left(\frac{s_0}{p} - i \right) q \times e_0 + \epsilon_0 B' p \left(\frac{s'_0}{p} - i \right) m_0 + 2\epsilon_0 F \left(1 + i \frac{v_0}{p} \right) m_0.$$

Es ist dabei die Abhängigkeit des diamagnetischen Koeffizienten μ und der akzidentiellen Leitfähigkeit $\bar{\xi}$ von den stofflichen Variablen $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$ berücksichtigt.

$$\mu = \mu_0 + \sum_i (\mu_1 \bar{\sigma}_i + \mu_2 \bar{\tau}_i), \quad \bar{\xi} = \sum_i (\xi_1 \bar{\sigma}_i + \xi_2 \bar{\tau}_i).$$

Man erhält B' und s'_0 , beziehungsweise F und v_0 aus B und s_0 , indem man μ_1, μ_2 , beziehungsweise ξ_1, ξ_2 an die Stelle von ϵ_1, ϵ_2 in Gleichung (15), (15 a) setzt.

Nun muß die Integration des magnetischen Differentialgesetzes

$$II) \quad \mu \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{1}{2} m \frac{\partial \mu}{\partial t} + \bar{\xi} m = -c_0 \text{rot } e$$

bis zu der zweiten Approximation weitergeführt werden. Die Glieder zweiter Ordnung

$$\bar{\mu} \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{1}{2} m \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial t} + \bar{\xi} \bar{m} = \mathfrak{M} = -c_0 \text{rot } \bar{e},$$

deren Summe wir den magnetischen Strom \mathfrak{M} des Strahles nennen, haben den Mittelwert

$$65) \quad \mathfrak{M}_0 = -c_0 \text{rot } e_0.$$

Es tritt also eine Inhomogenität des elektrostatischen Feldes auf, nämlich der von der Zeit unabhängige elektrische Wirbel $\text{rot } e_0$. Es ist

$$\mathfrak{M}_0 = \frac{1}{4} e^{-2\alpha_0 x} \left| \frac{i}{2} p (\mu' m'' - \mu'' m') + (\xi' m'' - \xi'' m') \right|$$

¹ Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Sitzber. 117 (1908), p. 533–633.

und unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß $B' = B$ und $s'_0 = s_0$ ergibt sich

$$(66) \quad \mathfrak{M}_0 = P (c_0 \mathfrak{n} \times \mathfrak{e}_0 + 2 \varepsilon_0 m_0), \text{ worin}$$

$$(66a) \quad P = \frac{2 B F}{z_0} \left(1 + \frac{v_0 s_0}{p^2} \right) \frac{E_m}{(c_0^2 - \varepsilon_0 \mu_0 c^2)} \quad \text{und} \quad E_m = \varepsilon_0 (e_1^2 + e_2^2).$$

Die Strahlkonstante P hat dasselbe Vorzeichen wie B , daher hat die Strahlkonstante P für alle (positiven und negativen) Longitudinalstrahlen dasselbe positive Vorzeichen, solange die Wellengeschwindigkeit c derselben kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c_0 ist.

32. Damit durch die Hinzufügung des variablen magnetischen Stromes $c_0 \text{ rot } \mathfrak{f}$ zu dem in erster Annäherung geltenden Integrale dieses ohne weiters die Differentialgesetze in zweiter Annäherung erfüllt, müssen die Vektoren \mathfrak{f} dieses elektrischen Wirbels, der selbst von zweiter Ordnung ist, von dritter Ordnung klein sein. Daher muß \mathfrak{f} in der Mittellinie des betrachteten Strahlenbündels Null sein und dann ist umso mehr in derselben

$$(67) \quad \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{f} = 0$$

was nur aussagt, daß sich \mathfrak{f} in der Richtung $\mathfrak{n} = \mathfrak{e}_1$ nicht ändert. Ist das eventuell gegebene elektromagnetische Feld homogen, so ist $\mathfrak{f} = \nabla \cdot \mathfrak{e}_0$ und da $\mathfrak{n} \times \text{rot } \mathfrak{e}_0 = \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{e}_0 \cdot \nabla - \mathfrak{n} \cdot \nabla \cdot \mathfrak{e}_0$, so ergibt sich

$$(68) \quad \frac{1}{c_0} \mathfrak{n} \times \mathfrak{M}_0 = - \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{e}_0 \cdot \nabla. \text{ Nach (66) folgt}$$

$$(69) \quad \nabla \cdot \mathfrak{e}_0 \cdot \mathfrak{n} = \frac{1}{c^2} P \left(c_0 - \frac{2 \varepsilon_0}{c_0} c \times m_0 \right).$$

33. Nach (64) folgt nun

$$(70) \quad \frac{1}{r_0} = \frac{1}{c^2} B P \left(\frac{1}{c_0} c \times m_0 - \frac{1}{2 \varepsilon_0} \mathfrak{e}_0 \right).$$

Hierdurch ist die Krümmung, welche parallelstrahlige Kathoden- und β -Strahlen, sowie Anoden-, Kanal- und α -Strahlen durch homogene transversale elektrische und magnetische Felder erfahren, allgemein und in Übereinstimmung mit der Erfahrung bestimmt. Insbesondere folgt aus (70), daß durch gleichgerichtete transversale elektrische, beziehungsweise magnetische Felder \mathfrak{e}_0 , beziehungsweise m_0 Krümmungen, entstehen, welche auf einander senkrecht sind und deren Verhältnis der Strahlgeschwindigkeit c proportional ist. Die Kaufmann'sche Methode liefert also auch nach meiner Theorie richtige relative Werte der Geschwindigkeit c der Longitudinalstrahlen.

5. Strahlungsgleichgewicht und Strahlungsgesetz der elektrischen Longitudinalstrahlung.

34. Als Antikathodenstrahlen bezeichnen wir jene Longitudinalstrahlen, die sich im spitzen Winkel zu der positiven Feldstärke e_0 fortpflanzen, obwohl sie die hohen Schwingungszahlen ($p > p_{k1}$) der gewöhnlichen Kathodenstrahlen haben. Während die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der nachläufigen Kathodenstrahlen nach (21) der negativen Feldstärke $-e_0$ gerade proportional, also sehr groß ist, hat die Gegenstrahlung gleicher Schwingungszahl, das sind die gegenläufigen Antikathodenstrahlen im starken Felde sehr geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit, weil diese nach (21a) der positiven Feldstärke e_0 verkehrt proportional ist. Auch die Anodenstrahlen ($p < p_{k2}$)

können von einer Gegenstrahlung gleicher Schwingungszahl, den Antianodenstrahlen, überdeckt werden, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach (21a) im starken Felde viel geringer ist. Wenn diese Gegenstrahlungen mit gleicher Amplitude wie die rechtläufigen Kathoden-, beziehungsweise Anodenstrahlen auftreten würden, so daß ihr Energieinhalt E_m^* derselbe ist, so ist doch ihr Energietransport cE_m^* , also ihre Wärmewirkung \mathfrak{s}_m ihrer kleinen Fortpflanzungsgeschwindigkeit wegen sehr klein. Hingegen ist die ladende Wirkung dieser langsamen Gegenstrahlung im Verhältnis zu ihrer Intensität weit größer als jene der rechtläufigen Longitudinalstrahlung gleicher Schwingungszahl, denn der kohaerente Ladungsstrom \mathfrak{Q}_m ist nach (28) der reziproken Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional. Die Antikathodenstrahlen führen so wie die Kathodenstrahlen einen negativen Ladungsstrom mit sich, sind also als negative Strahlen zu bezeichnen. Die Antianodenstrahlen sind positive Strahlen. Die Gegenstrahlung hebt also die ladende Wirkung der rechtläufigen Strahlung gleicher Schwingungsdauer teilweise oder ganz auf, kann sie sogar umkehren, wofür die in § 2 erwähnte scheinbar positiv ladende Wirkung der Kathodenstrahlen ein Beispiel ist. Außerdem sind rechtläufige (elektrisch negativ gedämpfte) Gegenstrahlungen anderer Schwingungszahl zu berücksichtigen. Im Kathodenraume kommen rechtläufige positive Strahlen ($p < p_{02}$) vor, welche man nach ihrem Durchtritte durch die Kathode Kanalstrahlen nennt. Auch negative Kanalstrahlen wären im Anodenraum möglich.

35. Da die Longitudinalstrahlen ladende Wirkung haben, so gibt es kein Strahlungsgleichgewicht derselben im unelektrischen Felde. Der stationäre Strahlungszustand setzt nicht nur die Herstellung einer stationären Temperaturverteilung voraus, sondern es muß auch eine stationäre Verteilung der Ladungen, welche durch die Longitudinalstrahlen transportiert werden, erreicht sein. Wenn also auch anfänglich kein elektrostatisches Feld gegeben ist, aber die Anregungsbedingungen für Longitudinalstrahlen vorhanden sind, so schaffen sich diese selbst ihr dem stationären Strahlungsgleichgewichte entsprechendes elektrostatisches Feld. Hierdurch erklären sich die starken Ladungen, die an der Innenwand eines zugeschmolzenen Glasröhrchens auftreten, das ein Radiumsalz einschließt. Ferner gehören hierher die überaus charakteristischen Erscheinungen, welche das elektrische Anzünden der Kathodenstrahlen begleiten.¹⁾

Die gesetzmäßige Umschaffung des elektrostatischen Feldes durch die Kathodenstrahlung selbst ist augenscheinlich bei der Selbststreckung der Kathodenstrahlen (vergleiche weiter oben § 2).

Die stationären Ladungen der longitudinalen Hohlraumstrahlung haben ihren Sitz nicht nur auf den Elektroden und der Wand des Rezipienten, sondern können auch inmitten des verdünnten Gases auftreten. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die starke positive Ladung der Grenzfläche des Kathodendunkelraumes, deren Entstehen völlig durch meine Theorie erklärt werden kann.²⁾

Der kohaerente Ladungsstrom \mathfrak{Q}_m , welcher einen Longitudinalstrahl im inhomogenen Felde begleitet, ist vor Erreichung des Strahlungsgleichgewichtes keineswegs in der ganzen Längserstreckung desselben konstant, so daß Aufladungen inmitten des verdünnten Gases vorkommen. Nach Herstellung des Strahlungsgleichgewichtes unter Mitwirkung der Gegenstrahlung muß aber der resultierende Ladungsstrom \mathfrak{Q}_0 in der ganzen Längserstreckung der (eindimensionalen) Strahlung konstant sein.

Bezeichnet V das Emissionspotential, das ist die Potentialdifferenz der die Strahlung aussendenden, beziehungsweise auffangenden Elektrode, so ist der Energieaufwand $\mathfrak{Q}_0 V$ notwendig, um die Ladung der Elektroden während der Strahlung aufrecht zu erhalten, welcher der Wärmewirkung \mathfrak{s}_m der rechtläufigen Strahlung an der auffangenden Elektrode gleich ist, wenn wir von der geringen Wärmewirkung der Gegenstrahlung bei deren Auftreffen auf die die Hauptstrahlung aussendende Elektrode absehen. Es folgt also:

¹ Jaumann, Interferenz der Kathodenstrahlen, diese Sitzber. 107 (1898), p. 1002.

² Siehe Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Sitzber. 117 (1908), p. 519.

$$71) \quad \varrho_0 V = \xi_m.$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde von J. J. Thomson, Seitz¹ u. a. in vielen Fällen nachgewiesen.

36. Man kann die Geschwindigkeit v der im elektrischen Felde emittierten Longitudinalstrahlen nach ihrem Austritte in das unelektrische Felde nach der Kaufmann'schen Methode messen (vgl. §. 35). Ist das unelektrische Felde nach außen zu unbegrenzt, so kann der in dasselbe austretende Longitudinalstrahl nicht mehr von einer merklichen Gegenstrahlung überdeckt sein. Dann muß der kohärente Ladungsstrom ϱ_m dieses einfachen Strahles gleich sein dem resultierenden stationären Ladungsstrom ϱ_0 des Strahlungsgleichgewichtes in dem emittierenden elektrischen Felde $\varrho_m = \varrho_0$. Der Ladungsstrom ϱ_m steht aber zu der Wärmewirkung ξ_m des einfachen Strahles in der Beziehung (vgl. §. 2.)

$$72) \quad c^2 \varrho_m = \phi \xi_m. \text{ Aus 72) und 71) folgt:}$$

$$73) \quad c^2 = \phi V.$$

Das Quadrat der Strahlgeschwindigkeit des aus dem elektrischen Felde austretenden Strahles ist dem Emissionspotential proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist die charakteristische Strahlkonstante ϕ . Auch das Resultat der Versuche von Des Coudres und Liénard über eine angebliche Beschleunigung oder Verzögerung der Kathodenstrahlen durch ein longitudinal wirkendes elektrostatisches Felde erklärt sich durch Gl. 73). Die Beziehung (72) und daher das Strahlungsgesetz (73) gilt nur für homogene Strahlen. Tatsächlich sind die elektrisch emittierten Kathodenstrahlen sehr homogen, sie lassen sich auch durch starke magnetische Ablenkung nicht merklich dispergieren.

37. Verschiebungsgesetz der Kathodenstrahlung. Die Geschwindigkeit eines Longitudinalstrahles im unelektrischen Felde hängt ausschließlich von seiner Schwingungszahl p ab, und zwar ist nach (22)

$$v^2 = \frac{A}{\xi_0} = \frac{1}{\varepsilon_0} p^2 \frac{\sum \frac{a^2}{c} + \frac{b^2}{m}}{p^2 - p_0^2}.$$

Das gleiche gilt für die Strahlkonstante ϕ , und zwar ist nach (51)

$$74) \quad \phi = - \frac{B S_0}{\xi_0} = \frac{1}{2 \varepsilon_0} p^2 \frac{\sum \frac{\varepsilon_1 \frac{b_1}{m c} + \varepsilon_2 \frac{a_2}{c m}}{p^2 - p_0^2}}{p^2 - p_0^2}.$$

Das Strahlungsgesetz (73) gibt also eine Beziehung zwischen dem Emissionspotential V und der Schwingungszahl p der elektrisch emittierten Longitudinalstrahlen, und zwar in der Form

$$75) \quad V = - \frac{A}{B S_0}.$$

Bei gegebenem Emissionspotential V ist durch (75) die Schwingungszahl p des emittierten Kathodenstrahles eindeutig oder mehrdeutig bestimmt. Higgins erklärt sich die Homogenität der elektrisch emittierten Kathodenstrahlen.

38. Diffuse Kathodenstrahlung. Obige Ableitungen gelten für eindimensionale (parallelstrahlige) Strahlungen. Bei gegebenem Emissionspotential V und gegebener Anregung von Kathodenstrahlen aller Schwingungszahlen an der Kathode, werden nur jene Kathodenstrahlen, deren Schwingungszahl p dem Verschiebungsgesetze (75) entspricht, parallelstrahlig aus dem elek-

¹ Seitz, *Ann. d. Phys.* 8, 399 (1902).

trischen Felde austreten, alle anderen Schwingungszahlen können von der Kathode im Strahlungsgleichgewichte nur diffus oder gar nicht emittiert werden.

39. Größe des normalen Kathodengefälles. Für sehr hohe Werte der Schwingungszahl p (gewöhnliche Kathodenstrahlen) nähern sich c^2 und ψ asymptotisch den Werten

$$c_0^2 = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i \left(\frac{a^2}{e} + \frac{b^2}{m} \right) \text{ bzw. } \psi = \psi_0 = \frac{1}{2\varepsilon_0} \sum_i \left(\varepsilon_1 \frac{br}{me} + \varepsilon_2 \frac{as}{em} \right).$$

Nach dem Strahlungsgesetze (74) ist das Emissionspotential V für $p = p_{01}$ gleich $-\infty$, nimmt mit wachsender Schwingungszahl numerisch ab und nähert sich dem Grenzwerte

$$76) \quad V_0 = \frac{c_0^2}{\psi_0},$$

unter welchen es nicht sinken kann. Unterhalb dieser Spannung (des sogenannten normalen Kathodengefälles) können keine Kathodenstrahlen emittiert werden. In einem Gase, in welchem das normale Kathodengefälle 0.5 (c.g.s.) beträgt und in welchem $\frac{1}{2} \psi_0 = 5.7 \times 10^{17}$ (c.g.s.) ist, folgt als untere Grenze c_0 der Strahlgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen: $c_0 = 7.5 \times 10^8$ cm/sec. = 0.025 der Lichtgeschwindigkeit. Selbstverständlich bieten obige Beziehungen auch die Möglichkeit, die Schwingungszahlen p der Longitudinalstrahlen annähernd zu bestimmen.

40. Das zweite Wien'sche Gesetz der Wärmestrahlung gibt den Zusammenhang zwischen dem Maximum des Emissionsvermögens und der Temperatur des schwarzen Körpers. Das analoge Gesetz für ein strahlendes Gas könnte durch bolometrische Messungen nicht festgestellt werden, denn der Bolometerstreifen nimmt die ganze Spektrallinie auf, deren Wärmewirkung aber nicht nur von dem Maximum der Lichtintensität, sondern auch von der Breite der Spektrallinie abhängt. Dieselbe Schwierigkeit besteht bezüglich der direkten experimentellen Bestimmung des analogen Strahlungsgesetzes für die sehr homogene elektrisch emittierte Kathodenstrahlung. Doch steht ein indirektes Mittel zur Verfügung, die Intensität ξ_m oder den Energieinhalt $E_m = \xi_m \cdot \eta$ der Longitudinalstrahlen zu bestimmen, und zwar aus der magnetischen Ablenkbarkeit derselben nach Gl. (70). Die Strahlkonstante BP ist nämlich nach (66a) dem Energieinhalte E_m des Strahles proportional und da die magnetische Ablenkbarkeit nur von der Schwingungszahl p des Strahles abhängen dürfte, so ist damit die Abhängigkeit der Intensität des nahezu monochromatischen Strahles von der Schwingungszahl desselben bestimmt. Nach der Elektronentheorie soll die Beziehung

$$77) \quad BP = \frac{1}{2} \psi$$

bestehen, in welcher vom Standpunkte meiner Theorie das Gesetz für die maximale Intensität der negativen Strahlung implizit enthalten wäre.

41. Integralgesetz der negativen Strahlung. Während die nur aus der magnetischen Ablenkbarkeit der Strahlen bestimmbare maximale Intensität ξ_m (also die maximale Ordinate der Emissionskurve) von den Emissionsbedingungen nur insofern abhängt, als diese die Schwingungszahl p des ausgesendeten Kathodenstrahls (der wenig verbreiterten Spektrallinie im Spektrum der negativen Strahlung) bestimmen, hängt die mit dem Bolometer meßbare Gesamtintensität W der emittierten Strahlen (die Fläche der Emissionskurve) in so hohem Maße von den Anregungsbedingungen dieser Strahlen ab, daß Gesetzmäßigkeiten nach Art des Stephan-Boltzmann'schen Gesetzes der Wärmestrahlung noch nicht aufgefunden wurden. Während die Geschwindigkeit c der Kathodenstrahlen bei steigendem Emissionspotential V stets steigt und ihre Schwingungszahl p und die maximale Intensität ξ_m derselben stets sinkt, verbreitert sich zunächst die Emissionskurve so stark, daß die Gesamtintensität W der emittierten Strahlen mit steigendem Emissionspotential V zunächst steigt. Nach Überschreitung eines Maximums sinkt aber die Gesamtintensität W , wenn das Emis-

auspotential weiter steigt so stark, daß es nicht möglich ist, durch Erhöhung des Emissionspotentials elektrisch emittierte Kathodenstrahlen von der hohen Geschwindigkeit, der niedrigen wenig über der Eigenschwingungszahl p_0 liegenden Schwingungszahl und den anderen Eigenschaften der β -Strahlen zu erhalten.

6. Die stofflichen Eigenschwingungen. Ionisierung der Gase.

42. Der Kathodendunkelraum. Die Stärke der Lumineszenzwirkung eines elektrischen Longitudinalstrahles hängt von der Amplitude der Schwingungen der stofflichen Variablen σ_1 und τ_1 ab, welche derselbe erregt und daher von der Amplitude D der elektrischen Divergenzwelle (vgl. § 15) des Strahles, welche durch

$$D^2 = p^2 n^2 (1 + z^2) (e_1^2 + e_2^2).$$

$$\text{Nun ist nach (16) und (17) } n^2 (1 + z^2) = \frac{\epsilon_0}{A - \frac{B\epsilon_0}{n}} = \frac{\epsilon_0}{A} \frac{s_0 + pz}{s_0 - pz}.$$

Im unelektrischen Felde ist $z = 0$ und daher $D^2 = \epsilon_0 p^2 (e_1^2 + e_2^2) A$.

Im elektrischen Felde ist $z < 0$ und erreicht im sehr starken elektrostatischen Felde wo $y = -\frac{1}{2}$ den Grenzwert (vgl. § 11) $z = -s_0/p$. Im elektrischen Felde ist also die Amplitude D der Divergenzwelle und der stofflichen Schwingungen *et. par.* kleiner und im sehr starken elektrischen Felde verschwindend klein. Hieraus erklärt sich, daß die Kathodenstrahlen nur in dem fast unelektrischen Kathodenernen Felde die blaue Lumineszenz der verdünnten Luft erregen, während der Kathodenraum, der das starke elektrische Feld enthält, dunkel bleibt.

43. Der Stark'sche Dopplereffekt. Die kohärenten stofflichen Schwingungen, welche die elektrischen Longitudinalstrahlen mit sich führen, wirken als mit der Strahlgeschwindigkeit sich fortplantzende Licht- (Lumineszenz-)quellen, woraus sich der von Stark beobachtete Dopplereffekt im Lumineszenzlicht der Kanalstrahlen und Anodenstrahlen erklärt.¹

44. Ionisierung der Gase. Ionisierte Gase sind vom Standpunkte meiner Theorie Gase, in welchen sich lebhaft stehende (räumlich ziemlich homogen verteilte) stoffliche Eigenschwingungen etabliert haben:

$$\sigma = \sigma_1 e^{i p t}, \quad \tau = i \tau_2 e^{i p t}$$

Hierin bedeuten σ_1 und τ_2 die reellen Amplituden und p_0 die reelle Schwingungsdauer dieser Schwingung. Die Dämpfung dieser Schwingungen, welche das sehr gesetzmäßige Abklingen der Ionisierung bewirkt, ist so klein, daß sie zunächst nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Es ist nach den Differentialgesetzen III, IV,

$$\tau_2 = -p_0 \frac{\gamma}{\gamma'} \sigma_1.$$

Die elektrische Grundgleichung lautet für ein starkes elektrostatisches Feld ϵ_0

$$D) \quad \epsilon_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{\partial \tau}{\partial t} + \gamma \epsilon_0 = 0.$$

Hierin ist $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ die akkidentielle Leitfähigkeit, welche Sinusschwingungen mit der komplexen Amplitude γ' um Null ausführt und also einen reinen Wechselstrom $\gamma \epsilon_0$ bewirkt, der

¹ Vgl. Jaumann, Elektromagnetische Theorie S. 106f. (17. 1908), p. 473.

sich der Beobachtung völlig entzieht. Direkt beobachtbar sind nur die Wirkungen zweiter Ordnung. Auf diese hat aber, wie man sich leicht überzeugt, das Glied $\frac{1}{2} c \partial \varepsilon / \partial t$ keinen Einfluß, wir lassen dasselbe daher im folgenden konsequent außer acht. Der erwähnte Wechselstrom ist ein Verschiebungsstrom. Es tritt die elektrische Schwingung

$$e = e' e^{i p_0 t}$$

auf, deren Amplitude e' sich nach I) durch

$$i p_0 \varepsilon_0 e' + \gamma' e_0 = 0$$

bestimmt. Es ist daher die elektrische Schwingung gerade um eine Viertelschwingungsdauer gegen die Schwingung von $\bar{\gamma}$ verschoben und es ist deshalb der Mittelwert des echten Leitungsstromes $\bar{\gamma} \bar{e}$ gleich Null. Die Amplituden der übrigen Variablen bestimmen sich aus der Amplitude σ_1 :

$$78) \quad \gamma' = \left(\gamma_1 - i p_0 \frac{e}{r} \gamma_2 \right) \sigma_1, \quad \varepsilon' = \left(\varepsilon_1 - i p_0 \frac{e}{r} \varepsilon_2 \right) \sigma_1$$

$$e' = \frac{i}{\varepsilon_0 p_0} \gamma' e_0, \quad \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right)' = + \frac{1}{\varepsilon_0} \gamma' e_0 = - \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\gamma_1 - i p_0 \frac{e}{r} \gamma_2 \right) \sigma_1 e_0.$$

Nun berücksichtigen wir die Glieder zweiter Ordnung des elektrischen Differentialgesetzes I)

$$\left(\text{mit Weglassung von } \frac{1}{2} \bar{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right): \quad \bar{\varepsilon} \frac{\partial e}{\partial t} + \bar{\gamma} \bar{e} = c_0 \operatorname{rot} m = \mathfrak{Q}^*.$$

Dieser Strom \mathfrak{Q}^* ist der Entladungsstrom, sein Mittelwert \mathfrak{Q}_0^* ist der konstante Entladungsstrom pro Querschnittseinheit des Feldes e_0 , der in dem ionisierten, d. i. in stehender stofflicher Eigenschwingung befindlichen Gase eintritt, so lange das Feld e_0 vorhanden ist. Das ionisierte Gas hat deshalb eine scheinbare Leitfähigkeit.

Da der Mittelwert des echten Leitungsstromes $\bar{\gamma} \bar{e}$ gleich Null ist, so ist der Mittelwert des Entladungsstromes \mathfrak{Q}_0^* gleich dem Mittelwerte des dielektrischen Verschiebungsstromes $\bar{\varepsilon} \partial e / \partial t$.

$$\mathfrak{Q}_0^* = \frac{1}{i} \left(\varepsilon' \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right)'' + \varepsilon'' \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right)' \right),$$

also ergibt sich

$$\mathfrak{Q}_0^* = h \sigma_1^2 e_0, \text{ worin}$$

$$79) \quad h = \frac{1}{2 \varepsilon_0} \left(\frac{e}{m} \varepsilon_2 \gamma_2 - \varepsilon_1 \gamma_1 \right).$$

Die scheinbare Leitfähigkeit $h \sigma_1^2$ des homogen ionisierten Gases ist dem Quadrate der Amplitude σ_1 der stofflichen Eigenschwingung desselben proportional.

45. Elektrische Dämpfung der Ionisierung. Die Amplitude σ_1 wird aus den jetzt zu erörternden Gründen von der Zeit nicht unabhängig, sondern langsam veränderlich und auch räumlich nicht völlig homogen verteilt sein. Es ist $\sigma_1 = \sigma_0 f(t)$, worin σ_0 eine Funktion des Ortes ist, deren Gradient $\nabla \sigma_0$ also ein Maß der Stärke der Inhomogenität der räumlichen Verteilung der Ionisierung ist. Ferner müssen wir jetzt die Koppelung des elektrischen Differentialgesetzes I) an die stofflichen Differentialgesetze III, IV durch die Glieder $\nabla(a\sigma + b\tau)$ berücksichtigen. Letztere sind zufolge der Ionisierung periodisch veränderlich und bewirken daher aufgezwungene elektrische Schwingungen, welche als Strahlungsquellen wirken. Diese Aussendung von Strahlen geschieht auf Kosten der Energie der stofflichen Eigenschwingung, es entsteht hierdurch eine Dämpfung der Eigenschwingung, also ein Absinken der Ionisierung des Gases. Die Energie E der stofflichen Schwingung ist proportional σ_1^2 . Der Energieinhalt E_m der ausgesendeten Strahlen ist ebenfalls σ_1^2 , also auch E

proportional, andererseits aber auch durch τ_0 bestimmt, weil die Gefälle $\nabla a \tau$ die Emissionsursache sind. Der Energietransport oder Energiefluß der ausgesendeten Strahlen ist aber $c E_m$, worin c die Strahlgeschwindigkeit ist und dieser Energietransport ist es, welcher die Fluxion der Energie E der stofflichen Eigenschwingung bewirkt. Man erhält also die Beziehung:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -k E \nabla \tau_0 \cdot c,$$

worin k eine positive Materialkonstante ist. Die ausgesendeten Strahlen werden Schwingungszahlen haben, welche der Eigenschwingungszahl p_{e_1} oder p_{e_2} nahelegen, sie werden also ξ - und α -Strahlen sein. Die Geschwindigkeit dieser Longitudinalstrahlen ist aber im elektrischen Felde der Feldstärke e_0 proportional. Daher erhalten wir

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -k_1 E \nabla \tau_0 \cdot e_0,$$

worin k_1 eine andere Materialkonstante ist. Da E proportional τ_1^2 ist, so folgt hieraus

$$80) \quad \tau_1 = \tau_0 e^{-\frac{1}{2} k_1 \nabla \tau_0 \cdot e_0 t}.$$

Das elektrostatische Feld bewirkt daher eine Dämpfung der stofflichen Eigenschwingung welche der Feldstärke e_0 proportional und desto größer ist, je stärker die räumliche Inhomogenität $\nabla \tau_0$ der Eigenschwingung ist. Hierdurch erklärt sich das rasche Absinken der Ionisierung eines Gases beim Anlegen eines elektrostatischen Feldes e_0 .

46. Der Sättigungsstrom. Wenn durch eine vorhergehende kurze Bestrahlung des Feldes mit α -Strahlen eine Ionisierung τ_0 anfänglich gegeben ist und es wird nun das elektrostatische Feld e_0 darübergelagert, so tritt der Entladungsstrom \mathcal{Q}_0^* auf. Wenn man das Feld e_0 konstant hält, so wird doch durch dasselbe die Ionisierung gedämpft und es hat daher die ganze durch die Querschnittsfläche f fließende Elektrizitätsmenge I einen endlichen Grenzwert. Es ist nach (79)

$$I = f \int_0^{\infty} \mathcal{Q}_0^* dt = h f \cdot e_0 \int_0^{\infty} \tau_1^2 dt \quad \text{Nach 80) ist weiter:}$$

$$81) \quad I = h \tau_0^2 f \cdot e_0 \int_0^{\infty} e^{-k_1 \nabla \tau_0 \cdot e_0 t} dt = h \tau_0 \frac{1}{k_1 \nabla \tau_0} \cdot f.$$

Bei anfänglich gegebener Ionisierung τ_0 hängt also die durch ein elektrostatisches Feld überhaupt überführbare Elektrizitätsmenge I nicht von der Stärke e_0 dieses Feldes ab. Wir betrachten nun eine periodisch wieder einsetzende Ionisierungsursache (kurze Bestrahlung) im konstanten Felde e_0 . Das Zeitintervall zwischen je zwei Exzitationen der Ionisierung sei τ , und diese Exzitationszeit τ sei wesentlich kleiner als die Schwungsdauer der Drehspule des Amperimeters, so daß dieses den konstanten Mittelwert \mathcal{Q}_0^* des mittleren Entladungsstromes \mathcal{Q}_0^* anzeigt. Es ist nach (79) und (80)

$$82) \quad \mathcal{Q}_0^* = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \mathcal{Q}_0^* dt = \frac{h \tau_0^2}{k_1 \nabla \tau_0 \cdot \tau} (1 - e^{-k_1 \nabla \tau_0 \cdot \tau}).$$

Der Dauerstrom \mathcal{Q}_0^* steigt für kleine Feldstärken e_0 proportional derselben.

$$\mathcal{Q}_0^* = h \tau_0^2 e_0.$$

Für große Feldstärken steigt der Strom langsamer als die Feldstärke und erreicht für hohe Feldstärken e_0 asymptotisch den Maximalwert

$$83) \quad \mathcal{Q}_{\text{max}}^* = \frac{h \tau_0^2}{k_1 \nabla \tau_0 \cdot \tau},$$

welcher nur von der Ionisierungsursache abhängt und welchen man den Sättigungsstrom nennt.

47. Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Elektrodendistanz. Die Aussendung von Longitudinalstrahlen durch die Inhomogenitäten $\nabla\sigma_0$ der Ionisierung hat nicht nur das Abklingen der Ionisierung im elektrostatischen Felde zur Folge, sondern es kommt auch die bisher nicht berücksichtigte entladende Wirkung dieser Strahlen, also ihr kohäerenter Ladungsstrom \mathfrak{Q}_m in Betracht. Diese Longitudinalstrahlen werden rechtläufig in dem Felde e_0 fortschreitend von demselben emittiert, das heißt negativ gedämpft und je länger ihr Weg in dem Felde ist, desto größer wird ihre Amplitude, mit deren Quadrat der kohäerente Ladungsstrom \mathfrak{Q}_m wächst, so daß letzterer desto größeren Anteil zu der Ausladung der Elektroden (zu dem in das Amperemeter fließenden Strom) beiträgt, je größer die Elektrodendistanz ist. Der kohäerente Ladungsstrom $d\mathfrak{Q}_{m0}$ der Strahlen, welche pro Querschnittseinheit aus einer Schicht von der Dicke $d\tau$ in der rechtläufigen Richtung im Felde ausgesendet werden, ist

$$d\mathfrak{Q}_{m0} = c\sigma_1^2 d\tau,$$

worin c eine Konstante ist, die von der Stärke der Inhomogenitäten $\nabla\sigma_0$ in dem Gebiete $d\tau$ abhängt. Die elektrische Dämpfung dieser Strahlen ist nach § 42): $\alpha = -s_0/p$, sie langen also bei der Elektrode, von welcher wir die Distanz r messen, mit dem Ladungsstrom:

$$d\mathfrak{Q}_m = d\mathfrak{Q}_{m0} e^{+2s_0 n \cdot r}.$$

Ist r_0 die Distanz der beiden Elektroden, so ist der gesamte kohäerente Ladungsstrom \mathfrak{Q}_m aller Strahlen, welche auf eine derselben treffen

$$84) \quad \mathfrak{Q}_m = \int_0^{r_0} d\mathfrak{Q}_m = C\sigma_1^2 \int_0^{r_0} e^{2s_0 n r} dr = \frac{C\sigma_1^2}{2s_0 n} (e^{2s_0 n r_0} - 1).$$

Hierin ist C eine Konstante, die außer von c auch von dem Gesamtquerschnitt des Feldes in leicht berechenbarer Weise abhängt. Bei sehr kleiner Elektrodendistanz r_0 ist also dieser Entladungsstrom der Elektrodendistanz proportional

$$\mathfrak{Q}_m \doteq C\sigma_1^2 r_0.$$

Bei Vergrößerung der Elektrodendistanz wächst nach (84) der Entladungsstrom \mathfrak{Q}_m mit einer Exponentialfunktion der Elektrodendistanz r_0 , wie dies Townsend beobachtet hat.

II. Die höheren optischen Erscheinungen.

7. Dyadische Natur der stofflichen Variablen.

48. Als eine reale physikalische Variable soll eine Variable bezeichnet werden, deren Fluxion durch ein besonderes Naturgesetz bestimmt wird. Man kann auch eine Variable, welche durch eine Zustandsgleichung als Funktion mehrerer realer physikalischer Variablen gegeben ist, selbst eine reale physikalische Variable nennen, wenn sie in den Differentialgesetzen explizit auftritt. Die Erkenntnis, daß viele reale physikalische Variable Dyaden sind, hat die Bedeutung eines physikalischen Prinzips, das ist einer heuristisch wirksamen Voraussage über die Form der noch zu findenden Naturgesetze. Viele Naturgesetze haben die Form dyadischer Gleichungen.¹ Die heuristische Wirkung dieses Prinzips der Realität der Dyaden ist eine sehr große. Unmittelbar aus demselben ergab sich die folgende Theorie der höheren optischen Erscheinungen.

¹ Jaumann, Sitzber. dieser Akademie, 116 (1907), p. 398 und 406.

49. Die erste Form meiner Theorie beruht auf der Erkenntnis, daß der dielektrische und diamagnetische Koeffizient ϵ und μ Variable sind, deren Fluxionen durch Differentialgesetze von der Form III, § 1

$$e \frac{d\epsilon}{dt} + a \operatorname{div} e = 0$$

bestimmt werden. Aus der Form I, § 1 der Maxwell'schen Gleichungen ergibt sich ein starker Einfluß der statischen Feldstärken e_0 und m_0 auf longitudinale elektrische Wellen, aber nicht auf das transversale Licht, es blieb also die elektrische Doppelbrechung und magnetische Polarisationsdrehung unerklärt. Die Ursache liegt in der skalaren Form der Gleichung III, da die skalare Derivation $\operatorname{div} e$ in transversalen Strahlen Null ist. Eine physikalische Variable, deren Anisotropie unter besonderen Bedingungen deutlich konstatiert werden kann, ist stets anisotrop, also eine reelle Dyade oder Tetrade. Da die Elastizitätsmoduln der Kristalle Tetraden sind, sind auch die Elastizitätsmoduln der isotropen Medien (nahezu isotrope) Tetraden. Da der dielektrische Koeffizient der Kristalle eine Dyade ist, so ist der dielektrische Koeffizient aller, auch der isotropen Medien, niemals ein Skalar, sondern stets eine (nahezu isotrope) Dyade.

50. Die Differentialgesetze III, und IV, sind also dyadische Gesetze und haben die Form

$$\text{III)} \quad c_i \frac{d\tau_i}{dt} + c_i \tau_i + r_i \tau_i + a_i \tau_i \cdot e + a'_i \tau_i \cdot m = 0$$

$$\text{IV)} \quad m_i \frac{d\tau_i}{dt} + r_i \tau_i + s_i \tau_i + b_i \tau_i \cdot e + b'_i \tau_i \cdot m = 0.$$

Hierin bedeutet zum Beispiel $a_i \tau_i \cdot e = a_{1i} \tau_i \cdot e + a_{2i} e \cdot \tau_i + a_{3i} \tau_i \cdot e I$

die allgemeine derivierte Dyade der elektrischen Vektorverteilung, worin a_{1i} , a_{2i} und a_{3i} skalare Materialkoeffizienten sind. Bei der Bildung der Energiegleichung werden die Differentialgesetze III, beziehungsweise IV, durch doppelte Multiplikation mit den Dyaden τ_i , beziehungsweise τ_i : skalar gemischt. Die stoffliche Energie hat den Wert

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i (\tau_i \cdot e \cdot \tau_i + \tau_i \cdot m \cdot \tau_i).$$

Eine allgemeinere Annahme über die Energielaktoren der dyadischen stofflichen Differentialgesetze und also über den Wert der stofflichen Energie geben wir weiter unten § 109, an.

51. Die allgemeinste Form des Systems von Differentialgesetzen, welches die höheren elektromagnetischen Erscheinungen in ruhenden nichtleitenden Medien darstellt, ist folgende:

$$\text{I)} \quad \epsilon \cdot \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \cdot e + \sum_i (\alpha_i \tau_i \cdot a_i \tau_i + \beta_i \tau_i \cdot b_i \tau_i) = c_0 \operatorname{rot} m$$

$$\text{II)} \quad \mu \cdot \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial \mu}{\partial t} \cdot m + \sum_i (\alpha'_i \tau_i \cdot a'_i \tau_i + \beta'_i \tau_i \cdot b'_i \tau_i) = -c_0 \operatorname{rot} e$$

$$\text{III)} \quad c_i \frac{d\tau_i}{dt} + c_i \tau_i + r_i \tau_i + a_i \tau_i \cdot \alpha_i \cdot e + a'_i \tau_i \cdot \alpha'_i \cdot m = \tau_i \times \varphi_i$$

$$\text{IV)} \quad m_i \frac{d\tau_i}{dt} + r_i \tau_i + s_i \tau_i + b_i \tau_i \cdot \beta_i \cdot e + b'_i \tau_i \cdot \beta'_i \cdot m = -\tau_i \times \varphi'_i.$$

Hierin ist

$$[\varepsilon] = \frac{1}{2}(\varepsilon + \varepsilon_c) \quad , \quad [\mu] = \frac{1}{2}(\mu + \mu_c)$$

$$85) \quad \bar{\varepsilon} = \sum_i (\varepsilon_{1i} \bar{\sigma}_i + \varepsilon_{2i} \bar{\tau}_i) \quad , \quad \bar{\mu} = \sum_i (\mu_{1i} \bar{\sigma}_i + \mu_{2i} \bar{\tau}_i)$$

$$a_i \nabla \cdot \alpha_i \cdot e = a_{1i} \nabla \cdot (\alpha_{1i} \cdot e) + a_{2i} (\alpha_{2i} \cdot e) \cdot \nabla + a_{3i} \nabla \cdot (\alpha_{3i} \cdot e)$$

$$\alpha_i \cdot \nabla \cdot a_i \bar{\sigma}_i = \alpha_{1i} \cdot \nabla \cdot a_{1i} \cdot \bar{\sigma}_i + \alpha_{2i} \cdot \nabla \cdot a_{2i} \bar{\sigma}_{ic} + \alpha_{3i} \cdot \nabla \cdot a_{3i} \bar{\sigma}_{is}$$

52. Die Energiefaktoren der Gleichungen I, II, III_i, IV_i sind beziehungsweise

$$e \cdot \quad , \quad m \cdot \quad , \quad \bar{\sigma}_i \cdot \quad , \quad \bar{\tau}_i \cdot$$

Die Fluxionsglieder ergeben die Fluxion der Energie pro Volumseinheit

$$E = E_1 + E_2, \text{ worin } E_1 = \frac{1}{2} (e \cdot \varepsilon \cdot e + m \cdot \mu \cdot m)$$

die elektromagnetische Energie ist. Die Verwandlungsglieder (Schwingungs- und Dämpfungsglieder) der stofflichen Differentialgesetze III_i IV_i geben den Wert

$$Q = \sum_i (c_i \bar{\sigma}_i \cdot \bar{\sigma}_i + x_i \bar{\tau}_i \cdot \bar{\tau}_i + (r_i + s_i) \bar{\sigma}_i \cdot \bar{\tau}_i)$$

an die Energiegleichung ab, welcher die Wärmeproduktion pro Volums- und Zeiteinheit darstellt. Die räumlichen Derivationen des Gleichungssystems geben zusammen die Divergenz des Energieflusses $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_2 + \mathfrak{s}_3$ an die Energiegleichung ab. Hierin ist $\mathfrak{s}_1 = c_0 e \times m$ der Poynting'sche elektromagnetische Energiefluß. Ferner ist

$$\mathfrak{s}_2 = \sum_i ((a_i \bar{\sigma}_i \cdot \alpha_i + b_i \bar{\tau}_i \cdot \beta_i) \cdot e + (a'_i \bar{\sigma}_i \cdot \alpha'_i + b'_i \bar{\tau}_i \cdot \beta'_i) \cdot m)$$

der elektrostoffliche Energiefluß, hierin bedeutet $a_i \bar{\sigma}_i \cdot \alpha_i = a_{1i} \bar{\sigma}_i \cdot \alpha_{1i} + a_{2i} \bar{\sigma}_{ic} \cdot \alpha_{2i} + a_{3i} \bar{\sigma}_{is} \cdot \alpha_{3i}$.

53. Die rotorisch-dyadischen Derivationen der rechten Seite von III_i und IV_i

$$\nabla \times \varphi_i \quad \text{und} \quad -\nabla \times \varphi'_i$$

spielen in der Theorie der höheren optischen Erscheinungen keine Rolle. Dieselben bestimmen aber alle diffusionsartigen Erscheinungen (eigentliche Diffusion, Wärmeleitung, Diffusion der Ionisation, diffusionsartiger Ausgleich von Anomalien des Gravitationsfeldes) und werden deshalb weiter unten im Abschnitt IV und VI, § 102, 121, 154—157 eingehend berücksichtigt werden. Es sind φ_i und φ'_i lineare homogene Funktionen der Abweichungen $\bar{\sigma}_i \bar{\tau}_i$ der stofflichen Variablen und anderer dyadischer Variablen von ihren Ruhewerten. Im einfachsten Falle haben dieselben die Form

$$\nabla \times \varphi_i = \nabla \times n_i \bar{\tau}_i \quad \text{und} \quad -\nabla \times \varphi'_i = -n_i \nabla \times \bar{\sigma}_i.$$

Dann bestimmen diese rotorischen Derivationen die diffusionsartige Ausbreitung und Ausgleichung der räumlichen Inhomogenitäten der Ionisation (der stofflichen Eigenschwingungen)¹. Nach Multiplikation mit den Energiefaktoren geben diese rotorischen Glieder den Betrag

$$\bar{\sigma}_i \cdot \nabla \times n_i \bar{\tau}_i - n_i \bar{\tau}_i \cdot \nabla \times \bar{\sigma}_i = \text{div } n_i \bar{\sigma}_i \times \bar{\tau}_i$$

an die Energiegleichung ab, welcher die Divergenz des rein stofflichen Energieflusses \mathfrak{s}_3 bildet:

$$\mathfrak{s}_3 = -n_i \bar{\sigma}_i \times \bar{\tau}_i$$

¹ Genaueres hierüber siehe Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Sitzber. 117 (1908), p. 383.

54. Allgemeine elektrostoffliche Wellen. Wir gehen im folgenden wieder von dem komplexen Integrale

$$e = e' e^{i\varphi}, \quad m = m' e^{i\varphi}, \quad \tau = \tau' e^{i\varphi}, \quad \varepsilon = \varepsilon' e^{i\varphi} \\ e' = e_1 + i e_2, \quad m' = m_1 + i m_2, \quad \tau' = \tau_1 + i \tau_2, \quad \varepsilon' = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2$$

Aus, worin $\varphi = q \cdot r - p t$ die komplexe Phase der Welle, p die reelle Schwingungszahl und $q = q_1 + i q_2$ ist. Der reelle Vektor q_1 soll die Hemmung der Welle genannt werden, derselbe fällt in die Richtung der Fortpflanzung oder Wellennormale. Der reelle Vektor q_2 soll die Dämpfung der Welle genannt werden, derselbe fällt in die mit der Fortpflanzungsrichtung im allgemeinen nicht zusammenfallende Dämpfungsrichtung oder Normale der Amplitudenebenen. Wir berücksichtigen in der Rechnung meist nur eines der Paare III_i, IV_i der stofflichen Differentialgesetze und lassen den Index i weg. Die Verallgemeinerung ergibt sich ohneweiters und wird an geeigneter Stelle durch Summen über den Index i eingeführt werden. Durch Einsetzen dieses Integrals in die Gleichungen III_i, IV_i ergeben sich die Amplituden der stofflichen Ströme

$$e^{-i\varphi} D^{-1} \cdot (\alpha \tau + \beta \varepsilon) = -i p q; q \cdot (u_1 e' + u_1' m') - i p q^2 (u_2 e' + u_2' m') + \\ + q; q \cdot (v_1 e' + v_1' m') + q^2 (v_2 e' + v_2' m'). \\ e^{-i\varphi} D^{-1} \cdot (\alpha' \tau + \beta' \varepsilon) = -i p q; q \cdot (u_1'' m' + u_1' e') - i p q^2 (u_2'' m' + u_2' e') + \\ + q; q \cdot (v_1'' m' + v_1' e') + q^2 (v_2'' m' + v_2' e').$$

Die Werte der Konstanten u und v wurden anderen Ortes¹ ausführlich angegeben. Es wurden hierbei der Einfachheit wegen die skalare Konstante a und die dyadische Konstante α der Derivation $a \nabla$, $\alpha \cdot e$, beziehungsweise $\alpha \cdot \nabla \cdot a \tau$ in eine skalare Konstante α zusammengezogen, so daß diese Derivationen die Form $\alpha \cdot e$ und $\nabla \cdot \alpha \tau$ haben und ebenso die analogen Derivationen. Die Determinante $D = D_1 + i D_2$ bestimmt sich durch

$$D_1 = -c m p_0 - r s + c \alpha = c m (p_0^2 - p^2) + c \alpha, \quad D_2 = -p (c \alpha + m c). \quad \text{Hierin ist } p_0^2 = \frac{r_1 s_1}{c_1 m_1},$$

die zu dem Paare III_i, IV_i von stofflichen Differentialgesetzen gehörende Eigenschwingungszahl des Mediums. Die Maxwell'schen Komponenten der Verschiebungsströme haben die Amplituden $\varepsilon_0 \cdot (\partial e \partial t)' = -i p \varepsilon_0 e'$ und $\mu_0 (\partial m \partial t)' = -i p \mu_0 m'$. Die Amplituden der von den Fluxionen der stofflichen Variablen abhängenden Komponenten der Verschiebungsströme, welche nur im starken elektrostatischen Felde e_0 , beziehungsweise magnetostatischen Felde m_0 merklich sind, haben den Wert:

$$e^{-i\varphi} D \frac{1}{2} \frac{\partial e_0}{\partial t} \cdot e_0 = q (g_1 e' \cdot e_0 + g_1' m' \cdot e_0) + q \cdot e_0 (g_2 e' + g_2' m') + e_0 (g_3 q \cdot e' + g_3' q \cdot m') \\ e^{-i\varphi} D \frac{1}{2} \frac{\partial m_0}{\partial t} \cdot m_0 = q (h_1 e' \cdot m_0 + h_1' m' \cdot m_0) + q \cdot m_0 (h_2 e' + h_2' m') + m_0 (h_3 q \cdot e' + h_3' q \cdot m').$$

Hierin ist nach (85) ($\nu = 1, 2, 3$)

$$g_1 = \frac{r_1}{2} g + \frac{r_2}{2} g', \quad g_1' = \frac{r_1}{2} g' + \frac{r_2}{2} g, \quad h_1 = \frac{r_1}{2} h + \frac{r_2}{2} h', \quad h_1' = \frac{r_1}{2} h' + \frac{r_2}{2} h \\ g_2 = i \alpha_1 m p^2 + (\beta_1 r - \alpha_1 s) p, \quad g_2' = i \alpha_1' m p^2 + (\beta_1' r - \alpha_1' s) p \\ g_3 = i \beta_1 e p^2 + (\alpha_1 s - \beta_1 c) p, \quad g_3' = i \beta_1' e p^2 + (\alpha_1' s - \beta_1' c) p.$$

¹ Diese Schriften 317, p. 134.

55. Verallgemeinerung für mehrere Eigenschwingungen. In diesem Falle treten statt der

Faktoren $\frac{n_1}{D}$, $\frac{n'_1}{D}$ und $\frac{g_1}{D}$, $\frac{g'_1}{D}$ die Faktoren $\sum_i \frac{n_{1i}}{D_i}$, $\sum_i \frac{n'_{1i}}{D_i}$ und $\sum_i \frac{g_{1i}}{D_i}$, $\sum_i \frac{g'_{1i}}{D_i}$ etc.

(und ebenso die analogen Faktoren) in obigen Amplitudengleichungen auf.

8. Theorie der Dispersion und Absorption des Lichtes und der natürlichen Drehung der Polarisationssebene.

56. Transversale Wellen bei Abwesenheit starker elektromagnetischer Felder. Transversal (im weitesten Sinne) nennen wir die Welle, wenn die skalaren Produkte der komplexen Vektoren $\mathbf{q} \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{e}' = 0$ und $\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{m}' = 0$ sind. ϵ_0 ist in Krystallen dyadisch, μ_0 soll aber isotrop sein. Die Konstanten n_1, n_2, v_1, v_2 sollen von Null verschieden und in Krystallen dyadisch sein, sich aber in jedem Kristalle voneinander nur durch skalare Faktoren unterscheiden. Jedoch braucht ϵ_0 in monoklinen und triklinen Krystallen nicht dieselben Hauptrichtungen wie n_1 zu haben. In isotropen Medien können wir alle Konstanten u und v als von Null verschieden ansehen und ist für transversale Wellen $\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}' = 0$, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' = 0$. Durch Einsetzen des komplexen Integrals in die Differentialgesetze I und II und Elimination der magnetischen Amplitude \mathbf{m}' erhält man folgende Bedingungsgleichung für die elektrische Amplitude \mathbf{e}' :

$$86) \quad [D^2 (p^2 \epsilon_0 \mu_0 + c_0^2 \mathbf{q} \times \mathbf{q}) + D \mathbf{q}^2 (p^2 U_2 + i p V_2) + i D \mathbf{q}^2 (\mathbf{q} \times \mathbf{I}) V'_2 + q^4 (U''_2 - V''_2 + i p W_2)] \cdot \mathbf{e}' = 0$$

Hierin können die sechs Konstanten:

$$\frac{U_2}{D} = \sum_i \frac{1}{D_i} (\epsilon_0 n''_{2i} + \mu_0 n_{2i}), \quad \frac{V_2}{D} = \sum_i \frac{1}{D_i} (\epsilon_0 v''_{2i} + \mu_0 v_{2i}), \quad \frac{V'_2}{D} = \sum_i \frac{c_0}{D_i} (v'_{2i} - v^*_{2i})$$

$$\frac{U''_2}{D^2} = \sum_i \frac{1}{D_i^2} (n_{2i} n''_{2i} - n_{2i}^2), \quad \frac{V''_2}{D^2} = \sum_i \frac{1}{D_i^2} (v_{2i} v''_{2i} - v_{2i}^2), \quad \frac{W_2}{D^2} = \sum_i \frac{1}{D_i^2} (n_{2i} v'_{2i} + v_{2i} n''_{2i} - n'_{2i} (v'_{2i} + v^*_{2i}))$$

als 6 frei verfügbare Materialkonstante betrachtet werden, welche die höheren optischen Erscheinungen bestimmen. Es soll jedoch der Einfachheit wegen angenommen werden, daß in allen Medien $U''_2 = V''_2 = W_2 = 0$ ist.

57. Optisch inaktive und nicht absorbierende isotrope Medien. Wir betrachten zunächst Medien, für welche $V_2 = 0$, $V'_2 = 0$ und $D_{2i} = 0$. Dann ist die Lichtwelle ungedämpft und es ist $\mathbf{q} = p \mathbf{n}$, worin n die reelle reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist.

Die Bedingung (86) nimmt die einfache Form an: $D (\epsilon_0 \mu_0 - c_0^2 n^2) + p^2 n^2 U_2 = 0$.

Hieraus ergibt sich das Dispensionsgesetz:

$$87) \quad \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} = \sum_i \frac{1}{e_i m_i} \left(\frac{n''_{2i}}{\mu_0} + \frac{n_{2i}}{\epsilon_0} \right) \frac{p^2}{p_{0i}^2 - p^2} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} = \sum_i \frac{k_i}{\lambda_{0i}^2 - \lambda^2},$$

worin die k_i Materialkonstante sind. Es ist n der Brechungsindex für die Schwingungszahl p , n_0 der Brechungsindex oder die reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit für $p = 0$, also für die langwelligsten Hertz'schen Strahlen. Das Dispensionsgesetz von Ketteler, Helmholtz und Drude lautet hingegen:

$$88) \quad n_0^2 - n^2 = \sum_i \frac{k_i}{\lambda_{0i}^2 - \lambda^2}.$$

In beiden Gesetzen bedeutet $\lambda_{0i} = 1/p_{0i}$, $\lambda = 1/p$. Die Dispersionsgesetze (87) und (88) widersprechen sich. Der Unterschied tritt besonders in der Nähe der Eigenwellenlänge λ_{0i} hervor, bei welcher nach meiner Theorie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unendlich ($u = 0$) ist, während sie nach den älteren Theorien Null ($u = \infty$) sein sollte. Ich habe¹ gezeigt, daß meine Dispersionsformel (87) die Dispersion des Sylvins im sichtbaren und dem ganzen ultraroten Spektrum bis zu den Rubensschen Reststrahlen ($\lambda_{01} = 61\mu$) vorzüglich darstellt, wenn man für die Eigenwellenlänge den Wert $\lambda_{01}^* = 3743\mu^2$ statt des von Rubens für die Reststrahlen des Sylvins direkt beobachteten Wertes $\lambda_{01}^* = 3733\mu^2$ annimmt. Drude² erreicht den Anschluß der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel an die Dispersionsbeobachtungen mit Sylvins im Ultrarot nur dadurch einigermaßen, daß er statt des direkt von Rubens beobachteten Wertes $\lambda_{01}^* = 3733\mu^2$ den ganz falschen Wert für die Wellenlänge λ_{01} der Reststrahlen des Sylvins $\lambda_{01}^* = 4517\mu^2$ annimmt. Hieraus ist zu ersehen, daß die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel unrichtig und meine Dispersionsformel richtig ist. Der Sylvin hat, wie alle anderen Medien, noch eine zweite Eigenschwingung im Ultraviolett ($\lambda_{02} = 0,17\mu$). Die dadurch bewirkte Aufbiegung der Dispersionskurve im Ultraviolett habe ich in meiner ersten Mitteilung mich mit Unrecht bemüht, anders zu erklären. Damals hielt ich noch ϵ und μ für reale physikalische Variable und mußte deshalb mit einer einzigen stofflichen Eigenschwingung auszukommen trachten, während jetzt nach Einführung der realen Variablen σ_i , τ_i eine beliebige Anzahl von Eigenschwingungen mit den Schwingungszahlen p_{0i} für jedes Medium angenommen werden kann.

58. Optisch aktive und nicht absorbierende Medien. Wir betrachten nun Medien, für welche nur $V_2 = 0$ und $D_2 = 0$ ist, während V_2' von Null verschieden ist. Setzt man

$$c_0'^2 = c_0^2 - \frac{p^2}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{U_2}{D} \quad \text{worin } c_0^2 = \frac{c_0'^2}{\epsilon_0 \mu_0},$$

so nimmt die Amplitudengleichung (86) die Form an:

$$(89) \quad \left[c^2 - c_0'^2 + i q \times I \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{V_2'}{D} \right] \cdot e' = 0.$$

Hierin ist c die Wellengeschwindigkeit in dem betrachteten Medium, c_0' die Wellengeschwindigkeit in demselben Medium mit Berücksichtigung der Dispersion jedoch ohne Berücksichtigung der optischen Aktivität, die durch V_2' bestimmt ist. Aus (89) ersieht man zunächst, daß die elektrische Amplitude e' komplex sein muß, also ist in diesem Medium linear polarisiertes Licht nicht möglich. Der dritte Skalar der in eckige Klammern eingeschlossenen Dyade muß Null sein, denn diese Dyade muß planar sein, da sie durch e' annulliert wird. Dies gibt die Bedingung:

$$(90) \quad c^2 - (c^2 - c_0'^2)^2 - \frac{p^2}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{V_2'^2}{D^2} = 0.$$

Wenn V_2'/D klein ist, das heißt wenn die Schwingungszahl p keiner Eigenschwingungszahl sehr nahe liegt, hat die Gleichung (90) drei reelle Wurzeln für c^2 . Es gibt also in jeder Richtung drei ungedämpfte Strahlen verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit, beim Eintritt in die optisch aktiven Medien wird das Licht nicht doppelt, sondern dreifach gebrochen.

Eine dieser drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ist sehr klein (nahezu Null), dieser Strahl wird fast völlig in das Einfallslot gebrochen. Die andern zwei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bestimmen sich mit hinreichender Annäherung durch:

$$(91) \quad c^2 = c_0'^2 \pm \delta c_0', \quad \text{worin } \delta = \frac{p n^2}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{V_2'}{D},$$

¹ Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Sitzber. 117 (1908), p. 445.

² Drude, Lehrbuch der Optik (1900), p. 361.

und n dem Brechungsexponenten für die betreffende Lichtfarbe proportional ist. Zerlegt man (89) in den reellen und imaginären Teil:

$$\varepsilon_0 \mu_0 (c^2 - c_0'^2) c_1 = \frac{V_2'}{D} q \times c_2 \quad \text{bezw.} \quad \varepsilon_0 \mu_0 (c^2 - c_0'^2) c_2 = -\frac{V_2'}{D} q \times c_1,$$

so erkennt man, daß die um eine Viertelwellenlänge versetzten Wellen gleiche Amplitude c_1 und c_2 haben und diese Amplituden aufeinander senkrecht stehen. Der Strahl ist rechts zirkular, wenn $c^2 > c_0'^2$ und links zirkular, wenn $c^2 < c_0'^2$. Hieraus ergibt sich für die Drehung der Polarisationssebene pro Einheit des Lichtweges

$$92) \quad d = \frac{n^4}{\lambda^2} \sum_i \frac{k_i'}{\lambda_{0i}^2 - \lambda^2}.$$

Diese Formel für die Dispersion der Drehung der Polarisationssebene stimmt im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Lichtes bis $\lambda = 0.25 \mu$. Im ultraroten Lichte liegen leider keine Beobachtungen vor.¹

59. Absorbierende optisch inaktive isotrope Medien. Wir betrachten nun ein Medium, dessen Materialkonstanten nur die Bedingung: $V_2' = 0$ erfüllen, während V_2 , D_{2i} und U_2 von Null verschieden sind. Die Amplitudengleichung nimmt die Form an

$$93) \quad c^2 = c_0^2 - p^2 \frac{U_2}{D} - ip \frac{V_2}{D}.$$

Ferner untersuchen wir der einfacheren Schreibweise wegen das Verhalten des Mediums nur im Gebiete einer einzigen Eigenschwingung, indem wir U_2 und V_2 als reelle Materialkonstante und $D = D_1 + iD_2$

$$D_1 = em(p_0^2 - p^2) + cx, \quad D_2 = -p(ex + mc)$$

annehmen. Setzt man

$$94) \quad z = c_0^2 (D_1^2 + D_2^2) - p^2 U_2 D_1 + p V_2 D_2 \quad \text{und} \quad 95) \quad y = -p^2 U_2 D_2 + p V_2 D_1, \text{ so ist}$$

$$96) \quad q^2 = k^2 (z + iy), \text{ worin } k^2 = p^2 \frac{D_1^2 + D_2^2}{z^2 + y^2}.$$

Die Wurzel aus (96) ist $q = q_1 (1 + i\kappa)$. Hierin ist κ die Dämpfung des Lichtes pro Wellenlänge. Der Extinktionskoeffizient h des Mediums für die betreffende Lichtfarbe p ist: $h = 4\pi \kappa / \lambda = 4\pi q_1 \kappa$. Wir können festsetzen, daß q_1 stets reell sein soll. Dann folgt aus (96) eindeutig:

$$97) \quad \kappa = + \frac{1}{y} (-z + \sqrt{z^2 + y^2})$$

und die reziproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$98) \quad q_1^2 = \frac{1}{2} k^2 (z + \sqrt{z^2 + y^2}).$$

z kann auch negativ sein, dann ist aber $\kappa^2 > 1$, also die Absorption enorm stark. Das Vorzeichen von y ist wesentlich positiv, wenn die Dämpfungs- und Schwingungskonstanten die Bedingungen erfüllen $c > 0$, $x > 0$, $4cx > (r+s)^2$. Dann ist nach (97) auch $\kappa > 0$ und nach § 52 die Wärme-Produktion Q zufolge der Absorption positiv. Für die langwelligsten Hertz'schen Strahlen ($p \rightarrow 0$) ist nach (93) $c = c_0$, nach (94) $z > 0$ und daher die Absorption κ gleich Null. Für ins Unendliche zunehmende Schwingungszahlen ($p \rightarrow \infty$) (Röntgenstrahlen) ist nach (94), (95) und (96) q^2 reell und

¹ Vgl. die Zahlentabellen Jaumann, Elektromagnetische Theorie, diese Sitzber. 117 (1908), p. 458.

damit z wieder gleich Null. Die Dämpfung hat also mindestens ein Maximum (in der Nähe der Eigenschwingungszahl p_0).

Differenziert man (97) nach p , so erhält man:

$$(98) \quad 2N \sqrt{z^2 + y^2} \frac{dz}{dp} = z z^2 \frac{d}{dp} \left(\frac{y}{z} \right).$$

Die Maxima und Minima der Dämpfung z fallen also auf genau dieselben Schwingungszahlen p wie die Maxima und Minima von y/z , welche sich aus (94) und (95) berechnen lassen. Dies führt auf eine Gleichung dritten Grades in p^2 . Die Absorption zufolge einer einzigen Eigenschwingung p_0 hat also eventuell auch zwei Maxima im Spektrum, von welchen aber meist nur das eine in der Nähe von p_0 hervorrage, während das zweite kaum merklich (sehr flach) oder nicht vorhanden ist.

60. Selektive Absorption der Gase. In diesen sind die Dämpfungskonstanten c und x und damit auch y sehr klein, und dann ist nach (97) mit hinreichender Annäherung

$$(99) \quad z = \frac{1}{2} y z \quad ((p - p_0) \text{ endlich}).$$

Dies gilt jedoch nur für Schwingungszahlen p , welche den Eigenschwingungszahlen p_0 des Mediums nicht sehr nahe liegen, für welche daher D_1^2 und damit z großen Wert hat. In der Nähe der Eigenschwingungszahlen p_0 verschwindet jedoch D_1 und enthält z nur Glieder, welche in c und x von höherem Grade sind. Dort ist also umgekehrt z viel kleiner als y und gilt nach (97)

$$(100) \quad z = 1 - z y \quad ((p - p_0) \text{ sehr klein}).$$

Dort erreicht die Absorption der sonst nach (100) sehr durchsichtigen Gase enorme bis nahe an $z = 1$ heranreichende Werte. Das Gas hat also scharfe Absorptionslinien in der Nähe aller Eigenschwingungszahlen p_0 . Zur Berechnung der Schwingungszahl p der Absorptionslinie (des Maximums der Absorption) vernachlässigen wir alle Glieder, welche in bezug auf die sehr kleinen Absorptionskonstanten c und x und in bezug auf die sehr kleine Dispersionskonstante $\nu = U_2/c m c_0^2$ von höherem Grade sind. Dann ist nach (94) und (95)

$$\frac{z}{c m c_0^2} = (1 + \nu) p^4 - (2 + \nu) p_0^2 p^2 + p_0^4 \quad \text{und} \quad \frac{y}{c m V_2} = X p^3 + p_0^2 p \quad \text{wobei} \quad X = \frac{U_2}{V_2} \left(\frac{x}{m} + \frac{c}{c} \right) - 1.$$

$$\text{Die Bedingung} \quad \frac{d}{dp} \left(\frac{y}{z} \right) = 0 \quad \text{ergibt nach (99)} \quad (102) \quad \frac{p - p_0}{p_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda^*}{\lambda_0} = - \frac{\nu}{4}.$$

Man ersieht, daß die Verschiebung der Wellenlänge λ^* der Absorptionslinie gegen die Eigenwellenlänge in erster Annäherung nur durch die Dispersionskonstante ν des Mediums bestimmt wird.

61. Pleochroismus der Kristalle. Für absorbierende Kristalle nimmt die Amplitudengleichung (86) die Form an

$$(103) \quad (D) p^3 \epsilon_0 \mu_0 + \epsilon_0^2 q^2 \eta + q^2 (p^2 V_2 + 1 p V_2) \cdot e' = 0.$$

Es tritt also an Stelle des dielektrischen Koeffizienten ϵ_0 für die nicht absorbierenden und nicht dispergierenden Kristalle in allgemeinen Kristallen die komplexe Dyade:

$$(104) \quad \tau = \epsilon_0 \cdot \left(I - \frac{p^2 V_2}{\epsilon_0^2 D} - 1 \frac{p V_2}{\epsilon_0^2 D} \right)^{-1}$$

und es ist dafür q durch die Gleichung bestimmt

$$(105) \quad \left[\frac{\mu_0 p^3}{\epsilon_0^2} \tau + q^2 \eta \right] = 0.$$

welche sichert, daß die eckig eingeklammerte Dyade planar ist. Diese Bedingung ergibt einen komplexen Wert von q und daher nach (103) einen komplexen Wert der Amplitude e' , also kann in einem absorbierenden Kristall im allgemeinen nur elliptisch polarisiertes Licht sich fortpflanzen.

Bei geringer Absorption nimmt (105) mit hinreichender Annäherung die Form an:

$$106) \quad [\eta_0 + i(\zeta - 2\kappa\eta_0) + q_1 \times q_1]_3 = 0.$$

Hierin wurde gesetzt $\mu_0 p^2 \eta = c_0^2 (\eta_0 + i\zeta)$ und $q = q_1 (1 + i\kappa)$.

Streng genommen fällt aber die Fortpflanzungsrichtung q_1 mit der Dämpfungsrichtung q_2 nicht genau zusammen. Den dritten Skalar φ_3 einer Dyade φ kann man nach Gibbs¹ in der Form

$$6\varphi_3 = \varphi \times \varphi : \varphi$$

darstellen, welches Tripelprodukt alle Kommutationen erlaubt. Der dritte Skalar ist also eine dritte Potenz der Dyade und so ergibt sich der dritte Skalar einer Summe von Dyaden:

$$6(\varphi + \alpha)_3 = \varphi \times \varphi : \varphi + 3\varphi \times \varphi : \alpha + 3\varphi : \alpha \times \alpha + \alpha \times \alpha : \alpha$$

$$107) \quad (\varphi + \alpha)_3 = \varphi_3 + \varphi_2 : \alpha + \varphi : \alpha_2 + \alpha_3.$$

Die Gleichung (106) zerfällt also, wenn man die höheren Potenzen des imaginären Teils vernachlässigt, in die zwei Gleichungen:

$$108) \quad [\eta_0 + q_1 \times q_1]_3 = 0 \quad \text{und} \quad 109) \quad [\eta_0 + q_1 \times q_1]_2 : (\zeta - 2\kappa\eta_0) = 0.$$

Die Gleichung (108) ergibt das durch die angenommene geringe Absorption nicht merklich veränderte Fresnel'sche Gesetz der Doppelbrechung mit Berücksichtigung der Dispersion²

Wenn η_1, η_2, η_3 , beziehungsweise $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ die drei Hauptkoeffizienten der Dyaden η_0 , beziehungsweise ζ sind und q_1 die Komponenten u, v, w nach diesen Hauptrichtungen des Kristalls hat, so haben die Diagonalkoeffizienten der Dyade $(\eta_0 + q_1 \times q_1)$ die Werte

$$\eta_1' = \eta_1 - v^2 - w^2, \quad \eta_1'' = \eta_2 - w^2 - u^2, \quad \eta_1''' = \eta_3 - u^2 - v^2$$

und es ist daher nach (109)

$$2\kappa = \frac{\zeta_1 (\eta_1'' \eta_1''' - v^2 w^2) + \zeta_2 (\eta_1''' \eta_1' - w^2 u^2) + \zeta_3 (\eta_1' \eta_1'' - u^2 v^2)}{\eta_1 (\eta_1'' \eta_1''' - v^2 w^2) + \eta_2 (\eta_1''' \eta_1' - w^2 u^2) + \eta_3 (\eta_1' \eta_1'' - u^2 v^2)}.$$

Ist z. B. $v = w = 0$, d. h. wird der Kristall in einer Hauptrichtung durchleuchtet, so lautet (108)

$$\eta_1'' \eta_1''' = (\eta_2 - u^2)(\eta_3 - u^2) = 0$$

$u^2 = q_1^2$, hat also die zwei Wurzeln η_2 und η_3 und es ist $2\kappa = \zeta_2/\eta_2$, beziehungsweise $2\kappa = \zeta_3/\eta_3$. Die sechs paarweise aufeinander senkrecht polarisierten, in den drei orthogonalen Hauptrichtungen des Kristalls fortschreitenden Strahlen haben also nur drei voneinander verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und zeigen nur drei voneinander verschiedene Absorptionen in der dichroskopischen Lupe, und zwar zeigen je zwei (senkrecht zueinander fortschreitende) Strahlen, welche gleiche elektrische Schwingungsrichtung haben, gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit und gleiche Absorption.

9. Elektrooptische und magnetooptische Erscheinungen.

62. Die Strahlungen in starken elektromagnetischen Feldern erfahren deshalb einen Einfluß erster Ordnung von seiten der statischen Feldstärken e_0 und m_0 , weil zufolge der Variabilität der

¹ Gibbs, Vektoranalysis, p. 328.

² Vgl. auch Lohr, diese Sitzber. 121 (1912), p. 664.

dielektrischen und diamagnetischen Koeffizienten Komponenten der Verschiebungsströme auftreten, welchen aus energetischen Gründen (vgl. weiter oben § 7) der Wert $\frac{1}{2} \partial \epsilon_3 / \partial t \cdot c_0$, bzw. $\frac{1}{2} \partial \mu_3 / \partial t \cdot m_0$, zuzuschreiben werden muß. Die Amplituden dieser Verschiebungsströme sind im § 54 angegeben. Wir betrachten hier nur optisch inaktive Medien und setzen daher $\alpha' = \beta' = 0$. Es ergeben sich dann, wie am angegebenen Orte¹ ausführlich berechnet wurde, folgende Bedingungsgleichungen für die longitudinale, beziehungsweise transversale Komponente der Amplitude e' :

$$(10) \quad n \cdot e' (\epsilon_0 D(c^2 - t^2) + i(g_1 + g_2) c \cdot e_0) + i g_1 c_0 \cdot e' = 0$$

$$(11) \quad n \times e' (\epsilon_0 D(c^2 - t^2) + i g_2 c \cdot e_0) + i n \cdot e' \left(g_3 c \times e_0 + \frac{c_0}{\mu_0} h_3 c \times m_0 \times n \right) + i \frac{c_0}{\mu_0} h_2 n \cdot m_0 c \times e' \times n = 0.$$

Hierin ist $c = 1/n = p/q$ die komplexe Fortpflanzungsgeschwindigkeit (beziehungsweise Dämpfung), ferner t die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der transversalen Strahlen ($n \cdot e = 0$) gleicher Schwingungsdauer bei Abwesenheit eines statischen Feldes und l die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Strahlen ($n \times e' = 0$), welche gleiche Schwingungszahl wie der betrachtete allgemeine Strahl haben und sich im unelektrischen und unmagnetischen Felde fortpflanzen.

63. Die elektrische Doppelbrechung und der elektrische Dichroismus ergeben sich aus (10) und (11), wenn man $m_0 = 0$ und $c \cdot e_0 = 0$ setzt (vgl. die ausführliche Darstellung am angegebenen Orte). Diese Bedingungsgleichungen können nur erfüllt werden:

1. Wenn $e_0 \cdot e' = 0$ ist, das heißt wenn die elektrischen Schwingungen e' auf der transversalen Feldstärke e_0 senkrecht stehen. Dann ist $n \cdot e' =$ gleich Null, das heißt der Strahl bleibt exakt transversal und es ist $c^2 = t^2$, dieser linear polarisierte Strahl erfährt von seiten des Feldes e_0 keinerlei Beeinflussung in bezug auf seine Fortpflanzung und Dämpfung.

2. Wenn $e_0 \cdot e'$ nicht gleich Null, so ist nach (10) auch $n \cdot e'$ nicht Null, der Strahl enthält also eine longitudinale Schwingungskomponente. Dann müssen nach (11) $n \times e'$ und $c \times e'$ gleich gerichtet sein, das heißt die elektrischen Schwingungen fallen in die Ebene von c und e_0 . Aus (10) folgt

$$n \cdot e' = -i \alpha \frac{z_0 D}{g_1} c_0 \cdot e', \quad \text{warin } \alpha = \frac{g_1 g_3}{\epsilon_0^2 D^2 (c^2 - t^2)} \quad \text{und es folgt aus (11)}$$

$$(12) \quad c = t - \frac{1}{2} \alpha c_0^2.$$

Dieser senkrecht zu dem vorher betrachteten Strahle polarisierte Strahl erfährt also eine von dem Quadrate der Feldstärke abhängende Beeinflussung seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Dämpfung, womit die elektrische Doppelbrechung und der elektrische Dichroismus, auf welchem das elektrische Analogon zu dem Zeemann'schen Transversaleffekt beruht, erklärt ist. Genaueres hierüber folgt w. u. bei Berechnung des magnetischen Zeemaneffektes.

64. Die longitudinale elektrische Dämpfung des Lichtes. Wenn die Strahlkonstante g_2 (§ 54) eine reelle Komponente hat, so ergibt sich eine elektrische Dämpfung z_1 des Lichtes im (statischem) Felde. Für $c \times e_0 = 0$, also wenn die Fortpflanzung in der Richtung der Feldstärke erfolgt, fordert (11)

$$\epsilon_0 D(c^2 - t^2) + i g_2 c \cdot e_0 = 0,$$

woraus sich der imaginäre Anteil von c^2 , also die Absorption des Lichtes im elektrischen Felde ergibt. Dasselbe hängt mit der entladenden Wirkung des Lichtes zusammen.

65. Der kohärente Ladungsstrom des Lichtes ist bereits durch Gleichung (25), § 14, bestimmt. Der Mittelwert desselben kann auch aus der elektrischen Dämpfung des Lichtes (§ 64) unter Zuziehung des Energieprinzips berechnet werden. Der kohärente Ladungsstrom ist in rein trans-

versalen Strahlen rein longitudinal gerichtet. Auf die bedeutenden kosmischen Wirkungen, welche der kohärente Ladungsstrom der Sonnenstrahlung ausübt, wurde schon¹ hingewiesen. Abgesehen von dieser entladenden Wirkung des kohärenten Ladungsstromes des Lichtes kann nach meinem Entladungsgesetze (vgl. § 1) nur die in die Elektrodennormale fallende Komponente der elektrischen Schwingungen des Lichtes Einfluß auf die elektrische Entladung haben. Hieraus folgt der Einfluß der Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes auf dessen entladende Wirkung, welchen ich (1892) vorausgesagt habe und welchen Elster und Geitel (1894) nachgewiesen haben.²

66. Magnetische Drehung der Polarisationssebene. Die Gleichungen (110) und (111) nehmen für $\epsilon_0 = 0$ und $c^2 \neq t^2$ die Form an:

$$113) \quad n \cdot e' = 0 \quad 114) \quad \epsilon_0 D (c^2 - t^2) e' - i \frac{c_0}{\mu_0} h_2 n \cdot m_0 c \times e' = 0.$$

Wenn das Medium nicht absorbiert, also c reell ist, und wenn auch die Strahlkonstante h_2 reell ist, so folgt durch Trennung der reellen und imaginären Glieder:

$$\epsilon_0 D (c^2 - t^2) e_1 + \frac{c_0}{\mu_0} h_2 n \cdot m_0 c \times e_2 = 0 \quad \text{und} \quad \epsilon_0 D (c^2 - t^2) e_2 - \frac{c_0}{\mu_0} h_2 n \cdot m_0 c \times e_1 = 0.$$

Es kann sich also im magnetischen Felde m_0 nur zirkularpolarisiertes Licht fortpflanzen und die beiden entgegengesetzt zirkularen Strahlen haben die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten:

$$115) \quad c^2 = t^2 \pm \alpha \bar{m}_0, \quad \text{wobei } \alpha = \frac{c_0}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{h_2}{D}$$

und \bar{m}_0 die in die Fortpflanzungsrichtung fallende Komponente von m_0 ist. Damit ist das Faraday'sche Phänomen erklärt. Es ergibt sich hieraus.

$$c = t \pm \frac{1}{2} \alpha n \cdot m_0$$

und für die magnetische Drehung D der Polarisationssebene:

$$d = k \frac{n^2}{\lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2)} \bar{m}_0,$$

wobei k eine Materialkonstante ist. In der Nähe der Eigenschwingungszahlen wird die magnetische Drehung sehr groß, aber auch stark von der Absorption des Mediums abhängig.

67. Dichroismus der magnetischen Zirkularpolarisation. Wir wiederholen nun die obige Rechnung in allgemeinerer Form für ein absorbierendes Medium, in welchem auch die Strahlkonstante h_2 nach § 54 komplex ist:

$$c_0 h_2 = \epsilon_0 \mu_0 (p \eta + i p \zeta),$$

wobei η und ζ reelle Materialkonstanten sind, und gehen von der Gleichung 114) aus, welche mit hinreichender Annäherung die Form hat:

$$[D (c^2 - t^2) - i h_2 m_0 c_0 \times I] \cdot e' = 0.$$

Der dritte Skalar der in eckige Klammern eingeschlossenen Dyade muß Null sein, dies ergibt:

$$D^2 (c^2 - t^2)^2 = h_2^2 c_0^2 m_0^2.$$

Setzt man hierin für t^2 den durch (93) angegebenen Wert, so erhält man eine Gleichung von derselben Form wie (93), in welcher aber

$$116) \quad U_2 \mp \frac{1}{p} \eta \bar{m}_0 \quad \text{statt} \quad U_2 \quad \text{und} \quad V_2 \mp p \zeta \bar{m}_0 \quad \text{statt} \quad V_2$$

¹ Jaumann, Elektromagn. Theorie, Sitzber. 117 (1908), p. 529.

² Ibid., p. 530. Vgl. Jaumann, Wied. Ann. 55, p. 658, und Elster und Geitel, Berl. Akad. 6.

steht. Es sind jetzt beide Strahlen elliptisch polarisiert, die oberen Vorzeichen gelten für den rechts elliptisch polarisierten, die unteren Vorzeichen für den links elliptisch polarisierten Strahl. Führt man die Substitution (116) in (94) und (95) aus, so erhält man geänderte Werte von z und y , und zwar haben diese Strahlkonstanten für den rechts, beziehungsweise links elliptisch-polarisierten Strahl verschiedene Werte. Unter Verwendung dieser magnetisch veränderten Werte von z und y gelten aber alle weiteren Ausführungen in § 59 und 60. Die reziproken Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der entgegengesetzt elliptisch polarisierten Strahlen ergeben sich also aus (98), die Dämpfung α derselben ergibt sich nach (97) durch $\alpha = + \frac{1}{y} (z + \sqrt{z^2 + y^2})$.

Setzt man die für die beiden Strahlen in entgegengesetztem Sinne magnetisch veränderten Werte z und y ein, so ergibt sich, daß beide Strahlen im magnetischen Felde verschieden stark absorbiert werden. Es tritt daher Dichroismus der magnetischen Zirkularpolarisation ein.

Setzen wir $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1$, worin α_0 die natürliche und α_1 die magnetische Absorption ist, so folgt mit hinreichender Annäherung

$$c^2 = c^2 (1 + 2i\alpha_1) \quad , \quad t^2 = c_1^2 (1 + 2i\alpha_0) \quad \text{also} \quad c^2 = c_1^2 (1 + 2i(\alpha_0 + \alpha_1))$$

wenn $c_1 = p a_1$ ist. Nach Analogie von (115) folgt:

$$c^2 - t^2 = \pm \frac{c_1}{z_0, y_0} \frac{h_1}{D} m_0. \quad \text{Die imaginären Glieder ergeben: } \alpha_1 = \pm \frac{q_1^2}{2} \frac{\zeta D_1 - \frac{\gamma_1}{p} D_2}{D_1^2 + D_2^2} m_0,$$

wodurch die entgegengesetzte magnetische Dämpfung beider Strahlen bestimmt ist.

68. Der Zeeman'sche Longitudinaleffekt. Wir berechnen nun die magnetische Dämpfung des Lichtes in sehr durchsichtigen Medien (in Gasen), dieseiben haben auch im magnetischen Felde Linienpektren. Der magnetisch veränderte Wert von y , welchen wir durch die Substitution (116) gewonnen haben, ist in größerer Entfernung im Spektrum von der Eigenschwingungszahl p_0 des Gases gegen z sehr klein. In unmittelbarer Nähe von p_0 verschwindet jedoch D_1 und es enthält dann z nur Glieder, welche entweder von höherer Ordnung in den kleinen Dämpfungskonstanten c und α sind oder welche m_0 enthalten. Auch letztere Glieder sind sehr klein, so daß hier z gegen y verschwindet. Es gilt daher in der Nähe der Eigenschwingung nach Analogie von (101)

$$\alpha = 1 - z/y.$$

Wir wollen nun die Lage der Absorptionslinie (des Absorptionsmaximums) im magnetischen Felde berechnen. Führen wir die Substitution (116) in (94) und (95) aus, so ergeben sich die folgenden magnetisch veränderten Werte von z und y

$$\frac{z}{cm v_2^2} = A p^4 \mp \gamma' p_0 p^3 - 2 B p_0^2 p^2 \pm \gamma'' p_0^3 p + C p_0^4 \quad \text{und} \quad \frac{y}{cm v_2^2} = \pm \mu' \frac{p^4}{p_0} + X p^3 \mp \mu'' p_0 p^2 + p_0^2 p.$$

Hierin hängt A , B und C nur von der natürlichen Dispersion und Absorption des Mediums ab. Vernachlässigen wir wieder die Glieder, die in den Dämpfungskonstanten c und α sowie in den Dispersionskonstanten γ von zweiter Ordnung klein sind, so ist $A = 1 + \gamma$, $B = 1 + \gamma/2$, $C = 1$.

Ferner hat X die weiter oben angegebene Bedeutung und es ist

$$\gamma' = \frac{1}{p_0} \frac{\gamma_1}{cm v_2^2} m_0 \quad \text{ferner} \quad \mu' = p_0 \frac{\gamma_1}{cm v_2^2} m_0 \quad \text{und} \quad \mu'' = \mu' \quad (\text{bei Vernachlässigung von } \gamma_1 \text{ und } \gamma_2).$$

Die Lage der Absorptionslinie im magnetischen Felde fällt nach § 59 exakt zusammen mit der Lage des Maximums von α . Die Schwingungszahl p der Absorptionslinie bestimmt sich also durch

$$z \frac{dy}{dp} - y \frac{dz}{dp} = 0$$

Dies führt bei konsequenter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung auf die Gleichung sechsten Grades für p :

$$AXp^6 \pm 6\mu' p_0 p^5 + (2BX + 3A) p_0^2 p^4 \mp \\ \mp (4\mu + 2(X+1)\nu') p_0^3 p^3 - (2B + 3CX) p_0^4 p^2 \pm 2\mu' p_0^5 p - Cp_0^6 = 0.$$

Nur eine der sechs Wurzeln dieser Gleichung liegt in der Nähe von p_0 . Wir setzen wieder $p = p_0(1+\rho')$ und erhalten bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung:

$$117) \quad \rho' - \rho = \pm \frac{1}{4} (\nu' - 2\mu'/(X+1)).$$

Es ist $p_0(\rho' - \rho)$ die Verschiebung der Schwingungszahl der Absorptionslinie durch das magnetische Feld, wobei das obere Vorzeichen für den rechts-, das untere für den links-zirkularen Strahl gilt. Damit ist der Zeeman'sche magnetische Longitudinaleffekt erklärt.

69. Magnetische Doppelbrechung und Zeeman'scher Transversaleffekt. W. Voigt hat erkannt, daß der Zeeman'sche Transversaleffekt auf den Dichroismus der magnetischen Doppelbrechung zurückzuführen ist und hieraus die magnetische Doppelbrechung (des Natriumdampfes) für das der Eigenschwingung benachbarte Licht vorausgesagt. Eine Einwirkung von seiten des transversalen magnetischen Feldes m_0 erfährt nur der linearpolarisierte Strahl, dessen magnetische Schwingungen zu m_0 parallel sind, und es gilt dual analog wie bei der elektrischen Doppelbrechung

$$c^2 = t^2 - \frac{g_1' g_3'}{\epsilon_0^2 D^2} \frac{c^2}{c^2 - t'^2} m_0^2.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit t' der magnetischen Longitudinalstrahlen (Righi'sche Strahlen) setzen wir als verschwindend klein voraus. Bei gleichem Rechnungsgange wie für die magnetischen Longitudinaleffekte erhalten wir jetzt für die Verschiebung der Absorptionslinie durch das transversale magnetische Feld:

$$\rho' - \rho = - \frac{k}{D} m_0^2,$$

worin k eine von den Materialkonstanten abhängende Konstante ist. Falls die Dämpfungskonstanten c und x sehr klein sind, ist $\rho = 0$ und $D = em(p_0^2 - p^2) = -2em p_0 \rho'$. Man erhält sonach

$$\rho'^2 = + \frac{k}{2em p_0^2} m_0^2 \quad \text{oder} \quad \rho' = \pm \frac{m_0}{p_0} \sqrt{\frac{k}{2em}}.$$

Der parallel zu der transversalen Feldstärke magnetisch schwingende Strahl hat also zwei Absorptionslinien, die in entgegengesetzter Richtung um den Betrag $\pm p_0 \rho'$ aus der der Eigenschwingung p_0 entsprechenden Linie verschoben sind. Dieser Betrag ist, in Schwingungszahlen gemessen, von der Größe der Eigenschwingung p_0 unabhängig. Das senkrecht zur transversalen Feldstärke m_0 magnetisch schwingende Licht erfährt von derselben keinerlei Beeinflussung und bildet die mittlere unverschobene Linie des Zeeman'schen Triplets.

70. Rationale Zahlenbeziehungen bei dem Zeemaneffekt. Runge hat zuerst nachgewiesen, daß für viele (die sogenannten normalen) Spektrallinien verschiedener Gase

$$\rho' = \frac{\lambda_0 - \lambda'}{\lambda_0} = \pm C \lambda_0 m_0.$$

Hierin hat C den universellen Wert $C = 4.7 \times 10^{-5} c \cdot g \cdot s$ oder ist ein rationales Vielfaches dieses Wertes. Es hat also die Materialkonstante k/em universellen Wert.

Ferner besteht zwischen dem Zeeman'schen Transversaleffekt und dem Longitudinaleffekt quantitative Gleichheit. Hieraus folgt, daß zwischen den Materialkonstanten $\alpha' \beta'$ und den dual entsprechenden Materialkonstanten $\alpha \beta$ der stofflichen Differentialgesetze die Beziehung

$$118) \quad \frac{\alpha_1'}{\alpha_1} = \frac{\alpha_2'}{\alpha_2} = \frac{\beta_1'}{\beta_1} = \frac{\beta_2'}{\beta_2} = M$$

besteht, wenn M für viele sehr durchsichtige Stoffe eine universelle Konstante ist. Wir werden wohl auch im nächsten Kapitel eine hiervon gänzlich unabhängige Bestätigung dieser universellen Beziehung mitteln können.

10. Die Grenzbedingungen für dispergierende und absorbierende Medien. Höhere Reflexionserscheinungen.

71. E. Lohr¹ hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Tatsache, daß die Fresnel'schen Reflexionsformeln auch in dispergierenden Medien für monochromatisches Licht jeder Farbe gelten, ein heuristisch wichtiges Problem für meine Theorie bildet, denn diese erklärt die Dispersion durch die räumlichen Derivationen $\nabla \cdot (\alpha \mathfrak{z} + \beta \mathfrak{z})$, beziehungsweise $\nabla \cdot (\alpha' \mathfrak{z} + \beta' \mathfrak{z})$. Räumliche Derivationen eines Differentialgesetzes bestimmen aber die inhaerente Grenzbedingung, welche aus demselben folgt. Man sollte also erwarten, daß andere Grenzbedingungen und daher andere Reflexionsformeln aus meiner Theorie folgen als aus der Maxwell'schen Theorie und es bedarf einer besonderen Untersuchung der Bedingungen, unter welchen die Fresnel'schen Reflexionsformeln auch aus meiner Theorie folgen. Es soll hier ein Rechnungsgang eingeschlagen werden, welcher erkennen läßt, welches die hinreichenden Bedingungen dieser Übereinstimmung sind. Es gelingt dabei, die Lohr'sche Lösung des Problems autrecht zu erhalten, ohne zu der weitgehenden Annahme greifen zu müssen, daß die skalartreien Teile der stofflichen Variablen rein antisymmetrisch sind.

72. Allgemeines über inhaerente Grenzbedingungen. Man kann aus einem Differential- und Nebenringengesetze, welches die Fluxion einer realen physikalischen Variablen als Funktion anderer Variablen und räumlicher Derivationen derselben darstellt, eine inhaerente Grenzbedingung gewinnen, wenn man von der Arbeitshypothese ausgeht, daß diese Fluxion niemals, auch in der unendlich inhomogenen Grenzschicht zwischen zwei aneinander grenzenden Medien nicht, unendlich werden darf. Dann muß das Raumintegral der Summe der sämtlichen räumlichen Derivationen dieses Differentialgesetzes für ein nach zwei Dimensionen endliches Stück dieser Grenzschicht mit der Dicke dieser Schicht verschwinden. Diese Raumintegrale lassen sich in Oberflächenintegrale verwandeln und diese brauchen nur über die beiden ebenen Grenzflächenstücke des betrachteten Stückes der Grenzschicht erstreckt zu werden, deren Flächenvektoren \mathbf{f} , beziehungsweise $-\mathbf{f}$ seien. Die ungemein schmale Rändfläche wäre nur bei unreinen (dickeren) Oberflächenschichten oder für äußerst kurzwellige elektrische Strahlen (Röntgenstrahlen) mit zu berücksichtigen. Wir können die Integraloperatoren² des Raumintegrals, beziehungsweise Oberflächenintegrals hier ersetzen durch den einfachen vektorischen Operator

$$\mathbf{L}_s = \mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_2.$$

Hierbei setzen wir fest, daß das (skalare, vektorische, dyadische etc.) Produkt von \mathbf{L}_1 , beziehungsweise \mathbf{L}_2 , mit einer Variablen gleich sein soll dem gleichartigen Produkt von \mathbf{f} mit dem Werte dieser Variablen in dem Medium (1), beziehungsweise (2) unmittelbar an der Grenzschicht. Die so erhaltene invariante Grenzbedingung ist eine skalare, vektorische, beziehungsweise dyadische Gleichung, je nachdem das Differentialgesetz skalar, vektorisch oder dyadisch ist. Enthält das Differentialgesetz die Summe mehrerer Glieder, welche räumliche Derivationen erster Ordnung sind, so erhält man die inhaerente Grenzbedingung desselben, indem man in diesen Gliedern den Operator ∇ durch den Operator \mathbf{L} ersetzt und die erhaltene Summe gleich Null setzt. Wenn die verschiedenen räumlichen Derivationen dieses Differentialgesetzes jedoch noch mit verschiedenen Faktoren behaftet sind, so müssen diese räumlichen Derivationen entweder voneinander unabhängig

¹ E. Lohr, Die Forderung der Grenzbedingungen in G. Jaumann's elektromagnetischer Theorie. I. Mitteilung, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, 121 (1912), p. 634.

² G. Jaumann, Über Gradienten und Differentialrechnung, Archiv d. Math. u. Phys. 25 (1910), p. 41.

(heterogen) sein, wie zum Beispiel skalare und rotorische Derivationen, oder es müssen zwischen diesen Faktoren universelle Verhältnisse bestehen, damit es überhaupt möglich ist, eine inhaerente Grenzbedingung aus dem Differentialgesetze zu folgern, was also überhaupt nur ausnahmsweise in speziellen Fällen möglich ist.

73. Inhaerente Grenzbedingungen der elektromagnetischen Differentialgesetze. So wie in der Maxwell'schen Theorie gehen wir von der Annahme aus, daß der elektrische und der magnetische Vektor niemals, auch in der unendlich dünnen Grenzschicht nicht, unendlich werden darf. Dann ergeben die elektromagnetischen Differentialgesetze I und II die zwei inhaerenten vektorischen Grenzbedingungen:

$$119) \quad \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) = c_0 \mathfrak{f}_v \times \mathfrak{m} \quad \text{und} \quad 120) \quad \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i) = -c_0 \mathfrak{f}_v \times \mathfrak{e}$$

74. Divergenz des Energieflusses in der Grenzschicht. Aus diesen elektromagnetischen Grenzbedingungen kann man eine Grenzbedingung für den Energiefluß \mathfrak{s} ableiten, welcher nach § 52 den Wert hat:

$$\mathfrak{s} = c_0 \mathfrak{e} \times \mathfrak{m} + \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{e} + \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}'_i + \beta'_i \bar{\tau}'_i) \cdot \mathfrak{m}$$

Durch rotorische Multiplikation der elektromagnetischen Grenzbedingungen (119) und (120) miteinander erhält man die Gleichung:

$$\mathfrak{f}_v \cdot \mathfrak{s} + \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) \times \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{e} = \mathfrak{e} \cdot \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{f} + \mathfrak{m} \cdot \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{f}$$

Multipliziert man (119), beziehungsweise (120) skalar mit \mathfrak{f} so folgt

$$\mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{f} = 0, \quad \text{beziehungsweise} \quad \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{f} = 0.$$

Aus den elektromagnetischen Grenzbedingungen (119) und (120) folgt also folgende Grenzbedingung für den Energiefluß:

$$121) \quad \mathfrak{f}_v \cdot \mathfrak{s} = \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) \times \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{f}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung muß verschwinden, wenn die in die Normale der Grenzschicht fallenden Komponenten des Energieflusses auf beiden Seiten derselben gleich groß sein soll, das heißt in der Grenzschicht keine unendliche Divergenz haben sollen, was wir voraussetzen wollen. Es müssen deshalb den Materialkonstanten die Bedingungen auferlegt werden

$$122) \quad \frac{\alpha'_{i1}}{\alpha_{i1}} = \frac{\alpha'_{i2}}{\alpha_{i2}} = \frac{\alpha'_{i3}}{\alpha_{i3}} = \frac{\beta'_{i1}}{\beta_{i1}} = \frac{\beta'_{i2}}{\beta_{i2}} = \frac{\beta'_{i3}}{\beta_{i3}} = M$$

welche mit der Bedingung (118) übereinstimmen. Diese Konstantenbedingung schließt aber die optische Aktivität der Medien aus, da nach derselben V'_2 (§ 58 und 56) gleich Null wäre.

An der Grenzschicht optisch aktiver Medien muß außer den rotorischen Grenzbedingungen (119) und (120), welche durch die reflektierten und zwei eindringenden Strahlen erfüllt werden, noch die skalare Grenzbedingung

$$123) \quad \mathfrak{f}_v \cdot \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i \times \beta'_i \bar{\tau}_i) \times \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) \cdot \mathfrak{f} = 0$$

erfüllt werden. Tatsächlich steht in optisch aktiven Medien noch ein dritter zirkularpolarisierter Strahl (vgl. § 58) zur Erfüllung dieser Grenzbedingung zur Verfügung.

75. Bedingungen für das Verschwinden der Energieproduktion in der Grenzschicht. Die Erfüllung von Grenzbedingungen irgendwelcher Art durch die beiden Lösungen der Differentialgleichung, welche einzeln in je einem der aneinanderstoßenden Medien gelten, bietet keine Gewähr dafür, daß sich diese zwei Integrale zu einem Integral verbinden lassen, welches auch im Innern der Grenzschicht gilt. Wir haben durch die Erfüllung der Grenzbedingung (123) oder durch die Konstantenbedingungen (122) dafür gesorgt, daß der Energiefluß gegen die Grenzschicht in dem für das eine Medium geltenden Integrale gleich dem Energiefluß von der Grenzschicht in dem für das andere Medium geltenden Integral ist. In jenen Fällen, in welchen diese zwei Integrale einen einheitlichen physikalischen Vorgang darstellen, wird auch die Energieproduktion in der Grenzschicht mit der Dicke derselben verschwinden müssen. Dies können wir aber nur durch die Erfüllung einer weiteren völlig unabhängigen skalaren Grenzbedingung sichern. Eine unendlich hohe elektromagnetische Energiedichte kann in der Grenzschicht nicht auftreten, da durch die Erfüllung der rotorischen Grenzbedingungen (119) und (120) dafür gesorgt ist, daß der elektrische und magnetische Vektor in der Grenzschicht endlich bleibt. Es muß also noch gefordert werden, daß die Summe der Fluxion der stofflichen Energie E_s und der Wärmeproduktion Q pro Volums- und Zeiteinheit in der Grenzschicht nicht unendlich wird. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall, daß die dyadische Derivation $\alpha^{\cdot\cdot}, \epsilon$ und $\beta^{\cdot\cdot}, \epsilon$ skalarfrei ist, daß also die Konstantenbedingungen erfüllt sind:

$$\alpha_{11} + \alpha_{22} + 3\alpha_{33} = 0, \quad \beta_{11} + \beta_{22} + 3\beta_{33} = 0.$$

Dann folgt aus den Differentialgesetzen III₁ und IV₁ durch Multiplikation τ_i , beziehungsweise $\bar{\tau}_i$:

$$(124) \quad 2 \left(\frac{dE_s}{dt} + Q \right) = \sum_i \left((\alpha_{11} - \alpha_{22}) \tau_i + (\beta_{11} - \beta_{22}) \bar{\tau}_i \right) : \left((\nabla : \epsilon - \epsilon; \nabla) + M(\nabla : m - m; \nabla) \right) + \\ + \sum_i (\alpha_i \bar{\tau}_i + \beta_i \tau_i) : \left((\nabla : \epsilon + \epsilon; \nabla) + M(\nabla : m + m; \nabla) \right).$$

Das Differentialgesetz III₁—III₁), welches die Fluxion der antisymmetrischen Dyade $(\tau_i - \tau_{2i})$ bestimmt, enthält nur die räumliche Derivation

$$(\tau_{11} - \tau_{22}) : (\nabla : \epsilon - \epsilon; \nabla) + M(\nabla : m - m; \nabla),$$

welche nicht unendlich wird, da nach (119) und (120) $\mathbf{f} \times \epsilon + M(\mathbf{f} \times \mathbf{m}) = 0$ ist. Die erste Zeile der rechten Seite von (124) bewirkt also keinesfalls eine unendliche Energieproduktion in der Grenzschicht.

76. Antisymmetrie der Dyade $\sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \bar{\tau}_i)$. Da die symmetrische Derivation

$$(\nabla : \epsilon + \epsilon; \nabla) + M(\nabla : m + m; \nabla)$$

in der dünnen Grenzschicht fast immer ungemein hohe Werte annehmen wird, wird die zweite Zeile der rechten Seite von (124) nur dann identisch verschwinden, wenn die Dyade $\sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \bar{\tau}_i)$ stets reell antisymmetrisch ist. Die Konstantenbedingungen, welche dies sichern, werden wir weiter unten im § 78 feststellen. Infolge dieser von dem Energieprinzip geforderten Antisymmetrie lassen sich diese Dyade und die dual analoge in der Form darstellen

$$(125) \quad \sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \bar{\tau}_i) = \epsilon_0 \mathbf{w} \times \mathbf{I}, \quad \sum_i (\alpha_i' \tau_i + \beta_i' \bar{\tau}_i) = \epsilon_0' \mathbf{w}' \times \mathbf{I}$$

77. Die experimentellen Reflexionskoeffizienten für dispergierende und absorbierende Medien. Die elektromagnetischen Differentialgleichungen I und II lassen sich nach (125) in einer Form darstellen, welche nur die räumlichen Derivationen

$$\epsilon_0 \nabla \times (\mathbf{m} - \mathbf{w}), \quad \text{beziehungsweise} \quad \epsilon_0' \nabla \times (\mathbf{e} + \mathbf{w}')$$

enthält und die rotorischen Grenzbedingungen (119) und (120) lauten daher:

$$126) \mathfrak{f}_v \times (\mathfrak{m} - \mathfrak{w}) = 0, \text{ bzw. } 127) \mathfrak{f}_v \times (\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*) = 0.$$

Der Energiefluß hat den Wert $\mathfrak{s} = c_0 \mathfrak{e} \times \mathfrak{m} + c_0 \mathfrak{w} \times \mathfrak{e} + c_0 \mathfrak{w}^* \times \mathfrak{m}$
oder da $\mathfrak{w}^* = M\mathfrak{w}$, also $\mathfrak{w} \times \mathfrak{w}^* = 0$ ist

$$128) \quad \mathfrak{s} = c_0 (\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*) \times (\mathfrak{m} - \mathfrak{w}).$$

Durch rotorische Multiplikation von (126) und (127) folgt, daß die Grenzbedingung

$$\mathfrak{f}_v \cdot \mathfrak{s} = \mathfrak{f} \cdot (\mathfrak{s}_{(1)} - \mathfrak{s}_{(2)}) = 0$$

erfüllt ist. Diese Grenzbedingungen haben dieselbe Form, wie die Grenzbedingungen der Maxwell'schen Theorie, nur treten in dispergierenden und absorbierenden Medien die Vektoren $(\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*)$, beziehungsweise $(\mathfrak{m} - \mathfrak{w}^*)$ an die Stelle von \mathfrak{e} , beziehungsweise \mathfrak{m} , doch gilt dies nicht für die Fluxionsglieder der elektromagnetischen Differentialgesetze. Aus diesen erhält man die Amplitudengleichungen:

$$129) \quad -p \frac{\varepsilon_0}{c_0} \mathfrak{e}' = \mathfrak{q} \times (\mathfrak{m}' - \mathfrak{w}'), \text{ bzw. } 130) \quad -p \frac{\mu_0}{c_0} \mathfrak{m}' = -\mathfrak{q} - (\mathfrak{e}' + \mathfrak{w}'^*).$$

Man braucht aber nur die Gleichung (130) heranzuziehen, um mit ihr \mathfrak{m} aus der Grenzbedingung (126) zu eliminieren. So erhält man folgende zwei Grenzbedingungen für die Amplituden des Lichtvektors $(\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*)$ bei der Reflexion und Brechung ebener transversaler Wellen:

$$131) \quad \sum \pm \mathfrak{f} \times (\mathfrak{q} \times (\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*) - p \frac{\mu_0}{c_0} \mathfrak{w}) = 0, \text{ bzw. } 132) \quad \sum \pm \mathfrak{f} \times (\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*) = 0.$$

Diese algebraischen Summen $\sum \pm$ sind über die einfallenden, reflektierten und gebrochenen Strahlen zu erstrecken, wobei für die von der Grenzfläche weggehenden Wellen \mathfrak{f} mit umgekehrten Vorzeichen als für die einfallenden Wellen zu nehmen ist. Diese Grenzbedingungen sind analog zu den Grenzbedingungen der Maxwell-Fresnel'schen Theorie, wenn

$$133) \quad \mathfrak{w} = 0 \quad \text{oder} \quad 134) \quad \sum_i (\alpha_i \bar{\alpha}_i + \beta_i \bar{\beta}_i) = 0$$

ist. Damit verschwindet auch die rechte Seite von (121) und entfällt die Konstantenbedingung (122). Lohr nimmt sogar an, daß die Konstanten α_i und β_i sämtlich Null sind und nur die Konstanten α'_i und β'_i von Null verschieden sind. Er kann jedoch zeigen, daß selbst diese radikale Annahme auf die Theorie der Dispersion und Absorption ohne Einfluß ist. Wenn $\mathfrak{w} = 0$ ist, so vertritt in meiner Theorie der Lichtvektor $(\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*)$ sowohl in den Grenzbedingungen als in dem Energiefluß den Lichtvektor \mathfrak{e} der Maxwell'schen Theorie, während der zweite Lichtvektor in beiden Theorien der magnetische Vektor \mathfrak{m} ist. Ferner ist \mathfrak{w}^* transversal, denn die Amplitude dieses Vektors wird durch α'_r und β'_r bestimmt, welche lineare homogene Funktionen der transversalen Vektoren $\mathfrak{q} \times \mathfrak{m}$ und $\mathfrak{q} \times \mathfrak{e}$ sind. Daher ist auch der Lichtvektor $(\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*)$ rein transversal, ferner zu \mathfrak{m} senkrecht und beide Lichtvektoren haben das Größenverhältnis $\mu_0 c/c_0$, wobei aber c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der betreffenden Lichtfarbe in dem dispergierenden und absorbierenden Medium ist. Auch die Phasenverschiebung beider Lichtvektoren ist bei gegebener Absorption dieselbe wie in der Maxwell'schen Theorie. Daher folgen aus den Grenzbedingungen (131) und (132) für $\mathfrak{w} = 0$ für die Amplituden des Lichtvektors $(\mathfrak{e} + \mathfrak{w}^*)$ und damit des Lichtvektors \mathfrak{m} der reflektierten und gebrochenen Strahlen und ebenso für den Energiefluß, also die Intensität derselben, die Fresnel'schen Reflexions- und Brechungformeln auch für dispergierende und absorbierende Medien exakt aus meiner Theorie. Lohr gelangt zu diesem Resultate (l. c. II. Mitt., p. 658) durch dieselben (und weitergehende) Voraussetzungen und erreicht damit das Hauptziel seiner Untersuchung. Falls die

Konstanten α und β nicht verschwinden, und w nicht Null ist, können höhere Reflexions- und Brechungserscheinungen eintreten.

78. Bedingungen für die Antisymmetrie der Dyade $\sum_i (\alpha'_i \tau_i + \beta'_i \tau_i)$ und für das Verschwinden der Dyade $\sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \tau_i)$. Die komplexen Amplituden α' und β' sind im § 54 angegeben. Hieraus folgt, wenn wir beispielshalber nur die elektrischen Derivationen ausführlich berücksichtigen:

$$\alpha \alpha' + \beta \beta' = A q; e + B e; q + A' q; m + B' m; q$$

$$\text{womit } A = \frac{P}{D} \left(m(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + c(\beta_1^2 + \beta_2^2) \right) - \frac{i}{D} \left(r(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + c(\beta_1^2 + \beta_2^2) - (r+s)(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \right)$$

$$B = -\frac{P}{D} (2m \alpha_1 \alpha_2 + 2c \beta_1 \beta_2) - \frac{i}{D} (2r \alpha_1 \alpha_2 + 2c \beta_1 \beta_2 - (r+s)(\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)).$$

Die komplexen Bedingungen, daß die Dyade $\sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \tau_i)$ antisymmetrisch ist, lauten

$$\sum_i (A_i + B_i) = 0 \quad \text{und} \quad \sum_i (A'_i + B'_i) = 0$$

und haben die reelle Form:

$$(135) \quad \sum_i \frac{1}{D_i} \left(m_i (\alpha_{1i} + \alpha_{2i})^2 + c_i (\beta_{1i} + \beta_{2i})^2 \right) = 0$$

$$(136) \quad \sum_i \frac{1}{D_i} \left(r_i (\alpha_{1i} + \alpha_{2i})^2 + c_i (\beta_{1i} + \beta_{2i})^2 - (r_i + s_i) (\alpha_{1i} + \alpha_{2i}) (\beta_{1i} + \beta_{2i}) \right) = 0.$$

Damit die Dyade $\sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \tau_i)$ stets völlig verschwindet, wie dies nach (134) gefordert wird, müssen auch die komplexen Bedingungen erfüllt sein:

$$\sum_i (A_i - B_i) = 0 \quad \text{und} \quad \sum_i (A'_i - B'_i) = 0.$$

Im ganzen sind also nur acht reelle Konstantenbedingungen von der Art (135), (136) zu erfüllen. Die Bedingung (135) läßt sich allerdings nur dann erfüllen, wenn die energetischen Konstanten c_i und m_i nicht alle dasselbe Vorzeichen haben.

Damit der Energiestrom ebener Lichtwellen ihrem Energietransport gleich ist, muß nach (38) $r_i = c_i$ sein. Da die Eigenschwingungszahlen durch $p_{0i}^2 = -r_i s_i c_i m_i$ bestimmt werden, folgt somit daß c_i und m_i stets entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen, so daß die Bedingung (135) bei beliebigen Werten von $\alpha_{1i}, \alpha_{2i}, \beta_{1i}, \beta_{2i}$ stets leicht erfüllt werden kann. Es ist also nicht nötig, mit Lohr anzunehmen, das $\alpha_{1i} + \alpha_{2i} = 0$ und $\beta_{1i} + \beta_{2i} = 0$, das heißt, daß die anisotropen Anteile der dyadischen Variablen rein antisymmetrisch sind. Immerhin muß eine geringe Unsymmetrie einer oder mehrerer dieser dyadischen Variablen vorhanden sein, da sonst die Dyade $\sum_i (\alpha_i \tau_i + \beta_i \tau_i)$ nicht antisymmetrisch sein könnte.

79. Die skalaren Grenzbedingungen. Wir haben bisher vorausgesetzt, daß die dyadischen Derivationen α^{∇}, e und β^{∇}, e skalarfrei sind. Damit wäre die elektrische Doppelbrechung und der Zeeman'sche Transversaleffekt nicht von der Betrachtung ausgeschlossen, wohl aber würden isotropen Medien die longitudinalen elektrischen Strahlen (Kathoden-, Anoden- und Kanalstrahlen, α - und β -Strahlen) nicht fortpflanzen können. Im allgemeinen Falle kommen zu den zwei rotorischen Grenzbedingungen (126) und (127) noch zwei skalare Grenzbedingungen hinzu, deren Erfüllung dadurch möglich ist, daß nun außer dem reflektierten und gebrochenen elliptisch polarisierten Lichtstrahl noch ein reflektierter und gebrochener Longitudinalstrahl auftreten muß. Wir geben den dyadischen skalaren Derivationen im allgemeinen Falle die Form:

$$(137) \quad \alpha^{\nabla}, e = \alpha_1 \nabla; e + \alpha_2 e; \nabla = \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2) \nabla \cdot e + a_3 \nabla \cdot \epsilon_0 e$$

$$\beta^{\nabla}, e = \beta_1 \nabla; e + \beta_2 e; \nabla = \frac{1}{3} (\beta_1 + \beta_2) \nabla \cdot e + b_3 \nabla \cdot \epsilon_0 e.$$

Es sind jetzt noch die skalaren Grenzbedingungen zu erfüllen:

$$138) \quad \mathfrak{f}_c \cdot \sum_i (a_{3i} \bar{\sigma}_{is} + b_{3i} \bar{\tau}_{is}) = 0, \quad \text{und} \quad 139) \quad \mathfrak{f}_c \cdot \epsilon_0 \mathfrak{e} = 0.$$

Letztere Grenzbedingung ist dann und nur dann von selbst erfüllt, wenn die Derivationen $\alpha \nabla, \mathfrak{e}$ und $\beta \nabla, \mathfrak{e}$ skalarfrei sind. Im allgemeinen Falle bildet sie eine inhaerente Grenzbedingung, welche aus der Energiegleichung folgt. Kehren wir zu der Energiegleichung 124) zurück, indem wir jetzt die skalaren Anteile von $\alpha \nabla, \mathfrak{e}$ und $\beta \nabla, \mathfrak{e}$, also die skalaren Anteile $\bar{\sigma}_{is}$ und $\bar{\tau}_{is}$ der stofflichen Variablen berücksichtigen. Diese sind nach der Annahme 137) der Divergenz von $\epsilon_0 \mathfrak{e}$, also der räumlichen Ladungsdichte proportional. Damit die Energieproduktion in der Grenzschicht niemals unendlich wird, muß also nach 124) dafür gesorgt werden, daß die Ladungsdichte $\text{div } \epsilon_0 \mathfrak{e}$ in der Grenzschicht niemals unendlich wird, und dies fordert eben die skalare Grenzbedingung (139).

80. Anregung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht. Bei der Reflexion an Nichtleitern sind die transversalen und longitudinalen Strahlen voneinander unabhängig. Lohr faßt die von Lenard nachgewiesene Anregung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht als eine höhere Reflexionserscheinung auf, welche dadurch zustande kommt, daß bei der Reflexion eines Transversalstrahles an einem metallisch leitenden Spiegel die Grenzbedingung 139) nicht mehr von selbst erfüllt ist, also ein reflektierter und gebrochener Longitudinalstrahl (Kathodenstrahl) gleicher Schwingungszahl auftreten muß, damit nicht unendlich starke Ladungsschwingungen in der Grenzfläche auftreten. Da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen viel kleiner ist als die des Lichtes, muß der reflektierte Kathodenstrahl nach dem Sinusgesetze der Reflexion sehr stark zum Lote reflektiert werden, das heißt nahezu senkrecht von der Kathode ausgehen.

81. Anregung von gerichteten polarisierten Röntgenstrahlen durch Kathodenstrahlen. Die auf die Antikathode auftreffenden Kathodenstrahlen regen eine transversale polarisierte Röntgenstrahlung an, welche gerichtet ist, das heißt annähernd unter gleichem Reflexionswinkel in größter Intensität auftritt. Bevor man mit Lohr auch diese Erscheinung als eine einfache (höhere) Reflexion auffaßt, wäre zu erwägen, daß dabei das Sinusgesetz der Reflexion schwerlich erfüllt ist, denn da die Röntgenstrahlen meist eine viel größere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als die einfallenden Kathodenstrahlen haben, so müßte nach dem Sinusgesetze ihr Reflexionswinkel imaginär sein. Es müßte also noch angenommen werden, daß jene Kathodenstrahlen, welche die polarisierten Röntgenstrahlen anregen, eine an die Lichtgeschwindigkeit heranreichende Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben.

82. Die diffuse Reflexion der Kathodenstrahlen kann man nicht durch ihre kleinen Wellenlängen und eine ultramikroskopische Rauheit der reflektierenden Flächen erklären, denn die Kathodenstrahlen werden auch von frischen Kristallspaltflächen diffus reflektiert, welche die transversalen Röntgenstrahlen, die ebenfalls sehr kleine Wellenlängen haben, sehr regelmäßig reflektieren¹. Es dürfte also eine regelmäßige Reflexion der Kathodenstrahlen wesentlich unmöglich sein, das heißt die Arbeitshypothese der inhaerenten Grenzbedingungen in diesem Falle versagen. Tatsächlich kann man das Auftreten physikalisch unendlich hoher Werte der physikalischen Variablen

¹ Daß es sich bei den Laue'schen Kristallröntgenogrammen wirklich um eine Reflexion der Röntgenstrahlen an ultramikroskopischen Spaltflächen der Kristalle handelt, hat Bragg dadurch endgültig nachgewiesen, daß er zeigte, daß eine stark aufgeblätterte Glimmerplatte die Röntgenstrahlen stärker reflektiert als eine unversehrte Glimmerplatte. Eine wesentlich periodische Struktur der (kontinuierlichen) kristallinen Medien von außerordentlicher Feinheit und Regelmäßigkeit wird durch die selektive Reflexion der Röntgenstrahlen an manchen (ausgewählten) Kristallspaltflächen unzweifelhaft gemacht, auf welcher die Bragg'sche Röntgenspektroskopie beruht. Aber auch diese fundamentale Erscheinung ist kein Beweis für die (punktgitterartige) Diskontinuität der Kristallmaterie, sondern nur für die (sinusgitterartige) periodische Struktur derselben, denn sie steht in Analogie mit dem bekannten Labradorisieren mancher (ausgewählter) Kristallflächen im sichtbaren Licht, welches ebenfalls eine selektive Reflexion des Lichtes darstellt, und auf eine sehr feine und regelmäßige Lamellierung des Labradors zurückzuführen ist, so daß man eine Lippmann'sche Farbenphotographie eine künstlich labradorisierende Platte nennen kann.

monomale der physikalisch unendlich dünnen Grenzschicht zwischen zwei verschiedenen Medien nicht prinzipiell ausschließen. Es haben doch zum Beispiel die Spannungsdyade der Oberflächenspannung (siehe wie unten Abschnitt VI) und damit die realen dyadischen Variablen in der Oberflächenschicht physikalisch unendliche Werte. Ferner hat in den Oberflächen geladener Leiter die Ladungsdichte und damit haben nach (37) und nach den Differentialgesetzen III, IV, die skalaren Variablen τ_0 und τ_1 in diesen Oberflächenschichten physikalisch unendliche Werte.

83. Höhere optische Reflexionserscheinungen. Das wichtigste Ziel der Untersuchung Lohrs mütte der Nachweis sein, daß es nach meiner Theorie Medien geben kann, welche dispergieren, absorbieren, optisch aktiv sind, elektrische Doppelbrechung und magnetische Drehung der Polarisationsene zeigen und für welche dennoch für monochromatisches Licht jeder Farbe exakt nur die Fresnel'schen elementaren Reflexionserscheinungen eintreten: Aber die Konstantenbeziehungen, insbesondere (134), welche ein derartiges ideales Medium erfüllen müßte, sind sicher für allgemeine Medien nicht oder nur mit Annäherung erfüllt. Man hat hiernach Abweichungen von den Fresnel'schen Reflexionserscheinungen, welche wir als höhere Reflexionserscheinungen bezeichnen wollen, zu erwarten, welche freilich meist nur gering sein werden. Zunächst wäre es ausreicht, Reflexionsbeobachtungen an anomal dispergierenden Spiegeln (zum Beispiel Flächen von Fuchsin) für Licht, dessen Schwingungszahl in der Nähe der Eigenschwingungszahl des reflektierenden Mediums liegt, zu machen. Linear polarisiertes Licht muß nach der Reflexion an optisch aktiven Medien (etwas elliptisch polarisiert sein und) eine Drehung der Polarisationsene aufweisen. Dies ist im wesentlichen eine elementare Reflexionserscheinung, welche schon aus den Maxwell'schen Grenzbedingungen folgt (wegen der Zerlegung des gebrochenen Strahles in zwei entgegengesetzt zirkularpolarisierte Strahlen), doch sind dabei höhere Reflexionserscheinungen zu erwarten. Ferner dürfte die elliptische Polarisation des reflektierten Lichtes, die an nicht völlig frischen reflektierenden Flächen eintritt, zum Teil als höhere Reflexionserscheinung aufzufassen sein. Das Kerr'sche Phänomen ist ebenfalls größtenteils eine elementare Reflexionserscheinung, welche als Folge des Auftretens der überaus starken magnetischen Drehung der Polarisationsene im Eisen wenn das magnetische Feld m_0 senkrecht zur Oberfläche des Eisenspiegels steht, beziehungsweise der magnetischen Doppelbrechung des Eisens (wenn m_0 parallel zur Eisenoberfläche ist) betrachtet werden kann. Im letzteren Falle wurden aber von Zeeman bereits einige höhere Reflexionserscheinungen nachgewiesen. Auch bei der Reflexion an der Oberfläche elektrisch doppelbrechender Medien (Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff) im starken elektrostatischen Felde müßten nach meiner Theorie höhere Reflexionserscheinungen (Reflexion von Longitudinalstrahlen) auftreten, weil das Licht in solchen Medien und im starken Felde nicht rein transversal ist.

III. Wirkungen der raschen Deformation des Mediums.

11. Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien.

84. Das Kundt'sche Phänomen, das ist die Doppelbrechung rasch deformierter Medien, läßt erkennen, daß die dielektrische Variable ϵ der Deformationsgeschwindigkeit proportional ist. Da diese eine lineare Funktion der stofflichen Variablen τ_1 und τ_2 ist, gilt ein gleiches auch von diesen und die dyadischen Differentialgesetze haben daher in einem rasch deformierten Medium (ohne höhere optische Eigenschaften) die Form

$$(84) \quad \epsilon: \frac{d\tau_1}{dt} + \tau_1 \tau_1 + \tau_2 \tau_2 + \left(\nabla \cdot v \cdot \tau_1'' \right) = 0$$

$$(85) \quad m: \frac{d\tau_2}{dt} + \tau_1 \tau_1 + \tau_2 \tau_2 + \left(\nabla \cdot v \cdot \tau_2'' \right) = 0.$$

Die eckigen Klammern deuten an, daß von der betreffenden Dyade der symmetrische Teil zu nehmen ist. Obgleich die Materialkoeffizienten α_i'' und β_i'' in anisotropen Medien dyadische Konstante sein können, ist durch diesen Ansatz doch die Symmetrie der dyadischen Variablen σ_i und τ_i gesichert. d/dt ist der Operator der materiellen Fluxion, welche so definiert wird, daß sie für einen starren Raumteil der Materie die Fluxion in bezug auf ein in demselben festgelegtes Koordinatensystem ist. Es ist also

$$140) \quad \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla; \sigma + \frac{1}{2} \sigma \times \text{rot } \mathbf{v} - \frac{1}{2} \text{rot } \times \sigma.$$

85. Wir betrachten zunächst isotrope Medien, in welche s_i , m_i , α_i'' und β_i'' als skalare Koeffizienten angesehen werden können. Für diese gilt:

$$141) \quad \bar{\sigma}_i = \frac{1}{r_i s_i - c_i x_i} \left((\alpha_i'' x_i - \beta_i'' r_i) [\nabla \times \mathbf{v}] + e_i x_i \frac{d\sigma_i}{dt} - m_i r_i \frac{d\tau_i}{dt} \right)$$

$$142) \quad \bar{\tau}_i = \frac{1}{r_i s_i - c_i x_i} \left((\beta_i'' c_i - \alpha_i'' s_i) [\nabla \times \mathbf{v}] + e_i s_i \frac{d\sigma_i}{dt} - m_i c_i \frac{d\tau_i}{dt} \right).$$

Da sowohl der dielektrische und diamagnetische Koeffizient ε und μ als die elektrische und magnetische Leitfähigkeit γ und ξ linear von den $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$ abhängen

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon - \varepsilon_0 = \sum_i (\varepsilon_{1i} \bar{\sigma}_i + \varepsilon_{2i} \bar{\tau}_i) \quad , \quad \bar{\mu} = \mu - \mu_0 = \sum_i (\mu_{1i} \bar{\sigma}_i + \mu_{2i} \bar{\tau}_i)$$

$$\bar{\gamma} = \gamma - \gamma_0 = \sum_i (\gamma_{1i} \bar{\sigma}_i + \gamma_{2i} \bar{\tau}_i) \quad , \quad \bar{\xi} = \sum_i (\xi_{1i} \bar{\sigma}_i + \xi_{2i} \bar{\tau}_i)$$

so ist es leicht, den zahlreichen Materialkonstanten ε_{1i} , ε_{2i} , μ_{1i} , μ_{2i} , γ_{1i} , γ_{2i} , ξ_{1i} und ξ_{2i} jene vier Bedingungen aufzuerlegen, aus welchen nach 141) und 142) folgende Werte der akzidentiellen Leitfähigkeiten sich ergeben:

$$143) \quad \bar{\gamma} = - [\nabla \times \mathbf{v}] \cdot \varepsilon + \bar{\omega} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$144) \quad \bar{\xi} = - [\nabla \times \mathbf{v}] \cdot \mu + \frac{1}{2} \frac{d\mu}{dt}$$

Hieren ist $\bar{\omega}$ eine Materialkonstante, über deren Wert wir uns die Verfügung noch vorbehalten. Zu beachten ist, daß als Faktoren von $[\nabla \times \mathbf{v}]$ die variablen Koeffizienten ε und μ erscheinen. Es wird damit vorausgesetzt, daß die Koeffizienten α_i'' und β_i'' in demselben Maße variabel sind als die Koeffizienten ε und μ , also ebenfalls von den Variablen σ_i und τ_i abhängen. Wir kommen darauf bei der Elastizitätstheorie (Kapitel 14) zurück.

86. Die elektromagnetischen Differentialgesetze für ein relativ ruhendes (das heißt sich in der ganzen Ausdehnung des elektromagnetischen Feldes wie ein starres bewegendes) Medium lauten

$$I) \quad [\varepsilon] \cdot \frac{d\mathbf{e}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \mathbf{e} + \gamma \cdot \mathbf{e} = c_0 \text{rot } \mathbf{m}$$

$$II) \quad [\mu] \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d\mu}{dt} \cdot \mathbf{m} + \xi \cdot \mathbf{m} = -c_0 \text{rot } \mathbf{e}.$$

Für ein relativ ruhendes Medium ist nämlich zwischen den materiellen Fluxionen d/dt und den auf ein in diesem Medium festgelegten Koordinationsystem bezogenen lokalen Fluxionen $\partial/\partial t$ kein Unterschied. Meiner Theorie der elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Medien liegt die Annahme zugrunde, daß diese für ruhende Medien geltenden Differentialgesetze unverändert auch für allgemein bewegte, also beliebig rasch deformierte Medien gelten.

In diesem allgemeinen Falle haben die aus energetischen Gründen (vgl. § 7) eingeführten Glieder $\frac{1}{2} \frac{d\epsilon}{dt} \cdot \epsilon$ und $\frac{1}{2} \frac{d\mu}{dt} \cdot m$ einen sehr großen, nicht selten ungemein großen Einfluß¹⁾. Denn die Koeffizienten ϵ und μ hängen, wenn auch nur im geringen Maße so doch merklich, von der Deformationsgeschwindigkeit $(\nabla \times \mathbf{v})$ ab, diese ist aber in den Gleitschichten (Schmierschichten) zwischen zwei starren, sich in einer physikalischen Fläche berührenden, verschieden bewegten Körpern ungemein groß. Es ist bekannt, daß die exakte Berücksichtigung des großen Einflusses dieser Gleitschichten schon für die Maxwell-Hertz'sche Theorie von entscheidender Bedeutung ist, noch vielmehr gilt dies für meine Theorie. Setzt man die Werte der Leitfähigkeiten $\gamma = \gamma_0 + \bar{\gamma}$ und $\xi = \xi_0$ nach (143) und (144) in die elektromagnetischen Differentialgesetze ein, so nehmen dieselben die Form an:

$$I') \quad \epsilon \cdot \frac{d\epsilon}{dt} + \left(\frac{1}{2} + \bar{\omega} \right) \frac{d\epsilon}{dt} \cdot \epsilon + \gamma_0 \cdot \epsilon - (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \epsilon \cdot \epsilon = c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}$$

$$II') \quad \mu \cdot \frac{d\mu}{dt} + \frac{d\mu}{dt} \cdot m - (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \mu \cdot m = -c_0 \operatorname{rot} \epsilon.$$

Nimmt man $\bar{\omega} = \frac{1}{2}$ und berücksichtigt, daß nach III₁) IV₁) τ_i und τ_n , also auch ϵ und μ stets symmetrisch sind, so ist

$$\begin{aligned} \epsilon \cdot \frac{d\epsilon}{dt} &= \epsilon \cdot \frac{d'\epsilon}{dt} + \frac{1}{2} \epsilon \cdot (\epsilon \times \operatorname{rot} \mathbf{v}), \text{ ferner, } \frac{d\epsilon}{dt} \cdot \epsilon = \frac{d'\epsilon}{dt} \cdot \epsilon + \frac{1}{2} (\epsilon \times \operatorname{rot} \mathbf{v}) \cdot \epsilon - \frac{1}{2} (\operatorname{rot} \mathbf{v} \times \epsilon) \cdot \epsilon \\ &= \frac{1}{2} (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \epsilon \cdot \epsilon = -(\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \epsilon \cdot \epsilon + \frac{1}{2} (\operatorname{rot} \mathbf{v} \times \epsilon) \cdot \epsilon. \end{aligned}$$

Hierin ist $d'/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$; der Operator der totalen Fluxion, das ist die Fluxion in bezug auf ein Koordinatensystem, welches die Geschwindigkeit \mathbf{v} hat, aber sich nicht mit dem materiellen Teile dreht. Die Glieder, welche $\operatorname{rot} \mathbf{v}$ enthalten, heben sich auf und man erkennt daher, daß die Gleichungen I') und II') exakt die Form der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen haben:

$$\epsilon \cdot \frac{d'\epsilon}{dt} + \frac{d'\epsilon}{dt} \cdot \epsilon + \gamma_0 \cdot \epsilon - (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \epsilon \cdot \epsilon = c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}$$

$$\mu \cdot \frac{d'\mu}{dt} + \frac{d'\mu}{dt} \cdot m - (\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \mu \cdot m = -c_0 \operatorname{rot} \epsilon$$

§7. Die Differentialgesetze I und II sind über den Maxwell-Hertz'schen noch dadurch überlegen, daß sie die Reibungselektrisierung darstellen, und zwar gibt es zwei Ursachen derselben. Die erste liegt in dem arbiträren Werte der Materialkonstanten ω , dieser Anteil des reibungselektrischen Stromes hat den Wert

$$\left(\omega - \frac{1}{2} \right) \frac{d\epsilon}{dt} \cdot \epsilon,$$

welcher in den Gleitschichten (Reibungsschichten, Schmierschichten) beträchtlich ist. In einer ebenen Gleitschicht, in welcher auf die Dicke n der Geschwindigkeitsabfall v_0 besteht, ist der Wirbel $\operatorname{rot} \mathbf{v} = \frac{1}{n} \times v_0$ vorhanden, und ist zufolge der Kundt'schen Doppelbrechung ϵ anisotrop

$$(145) \quad \epsilon = \epsilon_0 + n (\nabla \times \mathbf{v})$$

wenn n eine Materialkonstante ist. In der ebenen Gleitschicht ist

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{1}{2} n \left(v_0 \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \cdot v_0 \right) \text{ und } \frac{d'\epsilon}{dt} = 0, \text{ also:}$$

¹⁾ Das bekannte Gesetz (Wied. Ann. 121 (1903), p. 1490), welches diese Glieder vernachlässigen zu dürfen glaubt.

$$\left(\bar{\omega} - \frac{1}{2}\right) \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \mathbf{e} = \frac{1}{2} \left(\bar{\omega} - \frac{1}{2}\right) u \frac{v_0^2}{n^2} \left(\mathbf{n}; \frac{1}{n} - v_0; \frac{1}{v_0}\right) \cdot \mathbf{e}.$$

Wenn also ein elektrisches Feld \mathbf{e} von der Richtung der Normale \mathbf{n} der Reibungsschicht gegeben ist (anfänglich vielleicht durch kontaktelektrische Wirkung), so tritt ein reibungselektrischer Strom auf, welcher das gegebene elektrische Feld fortschreitend verstärkt, wenn $(\bar{\omega} - \frac{1}{2})u$ negativ ist.

Die zweite Ursache der Reibungselektrisierung ist darin zu suchen, daß in dem Deformationsstrom $-\nabla \times \mathbf{v} \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{e}$ der Koeffizient ε zufolge 145) selbst von der Deformationsgeschwindigkeit linear abhängt. Hiernach zerfällt der Deformationsstrom in zwei Teile:

$$-\nabla \times \mathbf{v} \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{e} = -\nabla \times \mathbf{v} \cdot \varepsilon_0 \cdot \mathbf{e} - u \nabla \times \mathbf{v} \cdot \nabla \times \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}.$$

Der erste Teil, welcher der Deformationsgeschwindigkeit $[\nabla \times \mathbf{v}]$ proportional ist, ist der Rowlandstrom, der zweite Teil, welcher dem Quadrate der Deformationsgeschwindigkeit proportional ist, ist ein reibungselektrischer Strom, welcher das gegebene elektrische Feld fortschreitend verstärkt, wenn u positiv ist.

88. Damit das Gleichungssystem auch die höheren Strahlungserscheinungen (Dispersion, Drehung der Polarisationsebene, Absorption des Lichtes, elektrooptische und magnetooptische Erscheinungen, Kathodenstrahlung und andere Longitudinalstrahlungen) in bewegten Medien darstellt, müssen die elektromagnetischen Gleichungen I) II) mit den stofflichen Gleichungen III_i) IV_i) durch jene räumlichen Derivationen verknüpft werden, welche wir im ersten Teile dieser Abhandlung angegeben haben. Im allgemeinen Falle hat also das Gleichungssystem die Form:

$$I) \quad [\varepsilon] \cdot \frac{d\mathbf{e}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \mathbf{e} + \gamma \cdot \mathbf{e} + \sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i) = c_0 \nabla \times \mathbf{m}$$

$$II) \quad [\mu] \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d\mu}{dt} \cdot \mathbf{m} + \xi \cdot \mathbf{m} + \sum_i (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i) = -c_0 \nabla \times \mathbf{e}$$

$$III_i) \quad e_i \cdot \frac{d\sigma_i}{dt} + r_i \bar{\tau}_i + c_i \bar{\sigma}_i + \alpha_i \nabla \cdot \mathbf{e} + \alpha'_i \nabla \cdot \mathbf{m} + \left[\nabla \times \mathbf{v} \cdot \alpha_i'' \right] = 0$$

$$IV_i) \quad m_i \cdot \frac{d\tau_i}{dt} + s_i \bar{\sigma}_i + x_i \bar{\tau}_i + \beta_i \nabla \cdot \mathbf{e} + \beta'_i \nabla \cdot \mathbf{m} + \left[\nabla \times \mathbf{v} \cdot \beta_i'' \right] = 0.$$

89. Dieses Gleichungssystem stellt jedoch die Phänomene von Röntgen, Wilson und Eichenwald, die Aberration des Lichtes und die Fizeau'sche Mitführung des Lichtes nicht richtig dar. Meine Versuche, auch diese Relativitätsphänomene in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, ohne die Einfachheit des Gleichungssystems zu opfern, führten zu (vielleicht nach gewissen Richtungen bemerkenswerten aber im ganzen) vollkommen unbefriedigenden Resultaten.

Hingegen hat E. Lohr¹ folgende Lösung gegeben: Damit das Gleichungssystem die Relativitätsphänomene (Aberration, Doppler'sches Phänomen, Fizeau'sche Mitführung, Michelson'schen Versuch, Phänomene von Röntgen, Wilson und Eichenwald) richtig, und zwar in derselben Weise wie die Cohn'sche Theorie darstellt, muß in allen räumlichen Derivationen der elektromagnetischen und der stofflichen Variablen statt des Operators ∇ der Operator

$$\nabla' = \nabla + \frac{1}{c_0^2} \left(\mathbf{v} \frac{d}{dt} + \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right)$$

eingesetzt werden. Die räumlichen Derivationen der Geschwindigkeitsverteilung behalten aber unverändert den Operator ∇ . Ferner muß in den akzidentiellen Leitungsgliedern $\bar{\gamma} \cdot \mathbf{e}$ und $\xi \cdot \mathbf{m}$ an Stelle von ε , beziehungsweise μ die elektrische, beziehungsweise magnetische Erregung

¹ E. Lohr, Zu G. Jaumann's elektromagnetischer Theorie für bewegte Medien, Wien. Akad. 122 (1913), p. 1508.

$$\mathfrak{D} = \epsilon \cdot \epsilon + \frac{1}{c} \mathfrak{m} \times \mathfrak{v}, \quad \mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{m} - \frac{1}{c} \epsilon \times \mathfrak{v}$$

gesetzt werden. Diese Lohr'sche Lösung ist in bezug auf die Gleitschichten noch nicht exakt und gilt nur für ein Medium, welches keine Kundt'sche Doppelbrechung zeigt, doch enthält sie einen bedeutenden Fortschritt, da sie die Relativitätsphänomene in dispergierenden und absorbierenden Medien richtig darstellt. Dafür mußte man die Einfachheit des Gleichungssystems opfern. Im folgenden werden daher die Relativitätsphänomene von der Betrachtung ausgeschaltet.

12. Theorie der Zähigkeit.

90. Wie glücklich die Annahme ist, daß die rasche Deformation des Mediums keine anderen elektromagnetischen Wirkungen hat, als daß die Materialkoeffizienten ϵ , μ , γ und ξ des Mediums akzidentielle anisotrope Änderungen erfahren, geht daraus hervor, daß unmittelbar aus dieser Annahme also aus den dyadischen Differentialgesetzen III₁) und IV₁) die Erscheinungen der Zähigkeit und Elastizität folgen. Die neuen Glieder $[\nabla_i \cdot \mathfrak{v} \cdot \alpha''_i]$ dieser neuen Differentialgesetze, welche die Wirkung der Deformationsgeschwindigkeit $[\nabla \times \mathfrak{v}]$ auf die dyadischen Variablen α_i und ξ_i angeben, müssen nur noch mit dem Energieprinzip in Übereinstimmung gebracht werden.

Da sie eine räumliche Derivation enthalten, tragen dieselben zu der Divergenz des Energieflusses bei, und zwar tragen sie (nach Multiplikation von III₁ und IV₁ mit den Energiefaktoren α_i , beziehungsweise ξ_i) folgenden Wert zu der Energiegleichung bei:

$$\sum_i \alpha_i \left([\nabla_i \cdot \mathfrak{v} \cdot \alpha''_i] + \xi_i \left[[\nabla_i \cdot \mathfrak{v} \cdot \xi''_i] \right] \right) = \sum_i \left(\left[\alpha''_i \cdot \alpha_i \right] : [\nabla \times \mathfrak{v}] + \left[\xi''_i \cdot \xi_i \right] : [\nabla \times \mathfrak{v}] \right).$$

Derselbe bedarf zu seiner Ergänzung zu der Divergenz des dynamischen Energieflusses $\mathfrak{g}_1 = \mathfrak{g}_1 \cdot \mathfrak{v}$ des Betrages $\mathfrak{v} \cdot \nabla \cdot \mathfrak{g}_1$, worin

$$(146) \quad \mathfrak{g}_1 = \sum_i \left(\left[\alpha''_i \cdot \alpha_i + \xi''_i \cdot \xi_i \right] - (\alpha''_i \cdot \alpha_i + \xi''_i \cdot \xi_i)_s \right).$$

91. Der Betrag $\mathfrak{v} \cdot \nabla \cdot \mathfrak{g}_1$ kann nur aus der Bewegungsgleichung stammen, welche bei Bildung der Energiegleichung mit \mathfrak{v} multipliziert wird und die Form hat:

$$(147) \quad \rho \frac{d^2 \mathfrak{v}}{dt^2} + \nabla \cdot \mathfrak{g} = 0,$$

wobei ρ die Dichte, $\frac{d^2 \mathfrak{v}}{dt^2}$ die Beschleunigung und \mathfrak{g} die Spannungsdyade ist. Es ist also durch (146) eine Spannungsdyade bestimmt, welche eine stoffliche Eigenschaft des Mediums ist, da sie nur von Materialkonstanten und von den stofflichen Variablen α_i und ξ_i abhängt. Früher war nur eine stoffliche Spannungsdyade bekannt, nämlich der nur von Dichte und Temperatur abhängende isotrope Druck p in idealen Flüssigkeiten und in Gasen. Die anisotrope stoffliche Spannungsdyade \mathfrak{g}_1 bestimmt aber alle Kraftwirkungen mit Ausschluß der Gravitationswirkungen, doch kommt zu derselben außer dem Druck p noch der Energiedruck $(-E + \rho \delta E \delta \rho)$, so daß die gesamte Spannungsdyade den Wert hat

$$(147) \quad \mathfrak{g} = p + \mathfrak{g}_1 - (E - \rho \delta E \delta \rho),$$

wobei E der gesamte Energieinhalt pro Volumeneinheit ist. Die Bewegungsgleichung (147) gibt also noch den Beitrag

$$- \mathfrak{v} \cdot \nabla \cdot (E - \rho \delta E \delta \rho)$$

an die Energiegleichung ab, welcher zu der Divergenz des dynamischen Energieflusses $\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\theta}$ ergänzt wird: 1. durch den Fehlbetrag $-E \operatorname{div} \mathbf{v}$, welcher die totale Fluxion dE/dt der Energie zu der materiellen Fluxion $\delta E/\delta t = dE/dt + E \operatorname{div} \mathbf{v}$ ergänzt und 2) durch das aus der Kontinuitätsgleichung

$$\text{VI.} \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0,$$

welche bei der Bildung der Energiegleichung mit $\partial \bar{E}/\partial \rho$ multipliziert wird, stammende Glied $\rho \partial \bar{E}/\partial \rho \operatorname{div} \mathbf{v}$. Es ist \bar{E} die gesamte Energie pro Volumseinheit, jedoch mit Ausschluß der elektromagnetischen Energie, deren Abhängigkeit von der Dichte in anderer Weise berücksichtigt werden kann.

92. Hier vereinfachen wir die Voraussetzungen zunächst so weit, daß die allgemeine stoffliche Spannungsdyade θ_1 [Gleichung (146)] nur die Zähigkeitsspannungen in einer isotropen Flüssigkeit bei Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes darstellt.

Nehmen wir zunächst an, daß die Deformationsgeschwindigkeit $[\nabla \times \mathbf{v}]$ der Flüssigkeit von der Zeit unabhängig ist und anfänglich die Abweichungen $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$ der stofflichen Variablen von dem normalen Zustand Null sind. Dann erfolgt nach III_i und IV_i zunächst keine Wärmeproduktion, sondern eine Produktion stofflicher Energie, nämlich eine rasche Fluxion der stofflichen Variablen $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$, so daß dieselben die Werte erreichen

$$148) \quad \bar{\sigma}_i = \frac{\alpha_i'' x_i - \beta_i'' r_i}{r_i s_i - c_i x_i} [\nabla \times \mathbf{v}] \quad \bar{\tau}_i = \frac{\beta_i'' c_i - \alpha_i'' s_i}{r_i s_i - c_i x_i} [\nabla \times \mathbf{v}]$$

Diese Proportionalität zwischen den Abweichungen $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$ und der Deformationsgeschwindigkeit wird (der Kleinheit der energetischen Konstanten e_i und m_i , also der Raschheit der Fluxionen wegen) auch dann mit großer Annäherung vorhanden bleiben, wenn sich die Deformationsgeschwindigkeit langsam mit der Zeit ändert. Da das Energieprinzip das Auftreten der stofflichen Spannungsdyade θ_1 (146) fordert, so müssen in rasch deformierten Medien Spannungen auftreten, welche der Deformationsgeschwindigkeit $[\nabla \times \mathbf{v}]$ proportional sind, und dies sind die Zähigkeitsspannungen. Ferner fordert das Energieprinzip das Auftreten der stofflichen Wärmeproduktion

$$149) \quad Q = \sum_i \left(c_i \bar{\sigma}_i : \bar{\sigma}_i + x_i \bar{\tau}_i : \bar{\tau}_i + (r_i + s_i) \bar{\sigma}_i : \bar{\tau}_i \right),$$

welche zum Beispiel bei der Absorption elektrischer Strahlen (vgl. §§ 6 und 52) auftritt. Von gleicher Natur ist nach meiner Theorie die Reibungswärme oder Wärmeproduktion in zähen, rasch deformierten Flüssigkeiten. Setzt man den Wert (148) von $\bar{\sigma}_i$ und $\bar{\tau}_i$ in (146) und (149) ein, so ergibt sich:

$$\theta_1 = K[\nabla \times \mathbf{v}] \quad \text{und} \quad Q = K[\nabla \times \mathbf{v}] : [\nabla \times \mathbf{v}]$$

in Übereinstimmung mit den Stokes'schen Gesetzen, worin der Zähigkeitsmodul K als Funktion der Materialkonstanten von III_i und IV_i erscheint.

13. Akzidentielle Leitungsströme im homogenen elektromagnetischen Felde. Die elektromagnetische Spannungsdyade.

93. Die Leitungsströme $\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{e}$ und $\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{m}$ geben an die Energiegleichung die Beträge $\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{e}$, beziehungsweise $\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{m}$ ab, welche durch aus anderen Differentialgesetzen stammende gleiche und entgegengesetzte Energiebeträge kompensiert werden müssen, da sie nicht explizit in der Energiegleichung auftreten. Der durch die normale Leitfähigkeit γ_0 bestimmte gewöhnliche Leitungsstrom $\gamma_0 \cdot \mathbf{e}$ erzeugt als Stromeffekt die wesentlich positive Wärmeproduktion $\mathbf{e} \cdot \gamma_0 \cdot \mathbf{e}$. Die akzidentiellen Stromeffekte $\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{e} + \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{m}$ sind jedoch ebenso wie $\boldsymbol{\gamma}$ und $\boldsymbol{\xi}$ nicht stets positiv und können daher

mit Rücksicht auf das Entropieprinzip nicht in der Wärmegleichung kompensiert werden. Hingegen bietet sich die Kompensation des akzidentiellen Stromeffektes

$$e \cdot \dot{\gamma} \cdot e = e \cdot \sum_i (\dot{\gamma}_{1i} \dot{\gamma}_i + \dot{\gamma}_{2i} \dot{\gamma}_i) \cdot e = \sum_i (\dot{\gamma}_{1i} \dot{\gamma}_i + \dot{\gamma}_{2i} \dot{\gamma}_i) : e : e$$

in den dyadischen Differentialgesetzen III_i und IV_i ganz natürlich an. Es müssen folgende Glieder

$$\text{zu III)} \quad - \dot{\gamma}_{1i} : e : e - \dot{\xi}_{1i} : m : m$$

beziehungsweise zu IV)

$$- \dot{\gamma}_{2i} : e : e - \dot{\xi}_{2i} : m : m$$

hinzugefügt werden. Es ist damit eine Abhängigkeit der dyadischen Variablen $\dot{\gamma}_i$ und $\dot{\xi}_i$ von den dyadischen Quadraten $e:e$, beziehungsweise $m:m$ der Feldstärken erkannt, welche insbesondere in statischen und homogenen elektrischen oder magnetischen Feldern ganz rein in Erscheinung treten muß.

94. Da die Materialeigenschaften des Mediums von den Variablen $\dot{\gamma}_i$ und $\dot{\xi}_i$ abhängen, so ist im allgemeinen eine Beeinflussung aller Materialkoeffizienten durch die Quadrate der Feldstärken zu erwarten, wenn nicht besondere Konstantenbedingungen erfüllt sind, welche diesen Einfluß unterdrücken. So ist zum Beispiel die Annahme einer akzidentiellen magnetischen Leitfähigkeit $\dot{\xi}$, welche dem Quadrate der magnetischen Feldstärke proportional ist, unzulässig. Das Auftreten derselben wird ausgeschlossen durch die Konstantenbedingung:

$$\sum_i (\dot{\xi}_{1i} x_i + \dot{\xi}_{2i} c_i - \dot{\xi}_{1i} \dot{\xi}_{2i} (r_i + s_i)) = 0.$$

In anderen Fällen ist aber die Abhängigkeit der Materialkoeffizienten des Mediums von dem Quadrate der Feldstärken tatsächlich beobachtet worden. Es ist hier insbesondere die Abhängigkeit des diamagnetischen Koeffizienten μ von dem Quadrate der magnetischen Feldstärke hervorzuheben, welche die Form der Magnetisierungskurve der ferromagnetischen Medien bestimmt. Aus der Magnetisierungsweise der Magnetitkristalle, die von Voigt¹ ausführlich diskutiert wurde, erkennt man, daß die Konstanten $\dot{\xi}_{1i}$ und $\dot{\xi}_{2i}$ nicht Skalare, sondern zweifach symmetrische Tetraden sind. Das gleiche ergibt sich aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Wismutkristalle von dem Quadrate der magnetischen Feldstärke.

95. Weitens am wichtigsten ist aber die Abhängigkeit der stofflichen Spannungsdyade θ_1 von den dyadischen Quadraten der Feldstärken, worauf nach meiner Auffassung alle ponderomaterische Wirkungen im elektromagnetischen Felde beruhen. Dieselben Konstantenbedingungen, zufolge welcher in (113) (114) die Deformationsgeschwindigkeiten $[\dot{\gamma} \otimes v]$ gerade mit den Faktoren $- \epsilon$, beziehungsweise $- \mu$ behaftet erscheinen, bewirken, daß die stoffliche Spannungsdyade θ_1 [Gleichung (140)] in folgender Weise von den dyadischen Quadraten der Feldstärken abhängt:

$$(156) \quad \theta_1 = - \frac{1}{2} (e \otimes (e \cdot e) + (e \cdot e) \otimes e + m \otimes (\mu \cdot m) + (\mu \cdot m) \otimes m).$$

Hierzu kommt noch der Energiedruck (vgl. § 91)

$$- \frac{1}{2} e \cdot e \cdot e - \frac{1}{2} m \cdot \mu \cdot m,$$

so daß die gesamte elektromagnetische Spannungsdyade den Wert

$$(157) \quad \theta = - \frac{1}{2} (\mu \cdot e) \cdot e + (e \cdot e) \otimes e + (\mu \cdot m) \otimes m + (\mu \cdot m) \otimes m$$

hat. Es ist dies exakt die Maxwell-Hertz'sche Spannungsdyade.

In den Gleichschichten, in welchen die materiellen Fluxionen $d\dot{\gamma}_i/dt$ und $d\dot{\xi}_i/dt$ beträchtliche Werte haben, sowie in beträchtlich inhomogenen Feldern, in welchen die stofflich wirksamen Derivationen $\nabla \cdot e$ und $\nabla \cdot m$ große Werte haben, beeinflussen dieselben die Werte der Variablen $\dot{\gamma}_i$ und $\dot{\xi}_i$, welche

¹ Voigt-Gesamte Werke (1900) S. 461

dann nicht mehr ausschließlich von den dyadischen Quadraten der Feldstärken abhängen. In diesen Fällen, in welchen höhere elektromagnetische Erscheinungen (Reibungselektrisierung, höhere optische Erscheinungen) auftreten, hat also auch die Spannungsdyade nicht mehr genau die Maxwell'sche Form und treten daher höhere ponderomotorische Wirkungen im elektromagnetischen Felde auf.

14. Theorie der Elastizität.

96. Nach der klassischen Elastizitätstheorie ist die elastische Spannungsdyade eine Funktion der Deformationsdyade ψ . Diese ist in erster Annäherung der symmetrische Teil der derivierten Dyade

$$152) \quad \varphi = \nabla; u$$

der Verschiebungsverteilung u , streng genommen¹ aber ist

$$153) \quad \psi = \frac{1}{2}(\varphi + \varphi_c - \varphi \cdot \varphi_c).$$

Die Verschiebungen u der Punkte des Mediums sind aber rein geometrische Größen und keineswegs reale physikalische Vektoren. Die klassische Elastizitätstheorie hat also denselben Fehler wie die Newton'sche Gravitationstheorie, sie nimmt einen direkten naturgesetzlichen Zusammenhang zwischen physikalischen Wirkungen und geometrischen Abmessungen an. Ein Nahwirkungsgesetz muß aber die Fluxion einer physikalischen Variablen als Funktion der an dem gleichen Orte gegebenen realen physikalischen Variablen und deren räumlichen Derivationen darstellen. Nach meiner Theorie ist nicht die Spannungsdyade θ_1 eine Funktion der Deformationsdyade ψ , sondern der stofflichen Variablen $\bar{\sigma}$ und $\bar{\tau}$, diese sind nicht direkt von der Deformationsdyade ψ abhängig, sondern die Fluxionen $d\bar{\sigma}/dt$ und $d\bar{\tau}/dt$ hängen von der Deformationsgeschwindigkeit ab, und zwar ist diese Abhängigkeit in idealen elastischen Medien eine ganz reine und ausschließliche. Für ein solches ideales Medium verschwinden sogar die Dämpfungs- und Schwingungskonstanten c_i x_i r_i s_i und die Differentialgesetze III_i IV_i nehmen die einfache Form an

$$III_j) \quad e_j: \frac{d\bar{\sigma}_j}{dt} + \left[\nabla; \mathbf{v} \right] \cdot \alpha'_j = 0.$$

Stoffliche Differentialgesetze von dieser speziellen Form wollen wir als Elastizitätsgleichungen bezeichnen. In natürlichen (unvollkommen elastischen) Medien können einige der Differentialgesetze die allgemeine Form III_i IV_i haben, während andere derselben, die wir durch den Index j auszeichnen, die spezielle Form III_j der Elastizitätsgleichung haben.

97. Es handelt sich nun um die Integration dieser Elastizitätsgleichung. Man muß dabei von der Beziehung²:

$$154) \quad \frac{d'\varphi}{dt} = (\nabla; \mathbf{v}) \cdot (I - \varphi)$$

zwischen der totalen Fluxion der derivierten Dyade φ der Verschiebungen und der derivierten Dyade $\nabla; \mathbf{v}$ der Geschwindigkeitsverteilung ausgehen. Ich habe am angeführten Orte noch den nur in erster Annäherung richtigen Wert $\frac{1}{2}(\varphi + \varphi_c)$ für die Deformationsdyade ψ zugrunde gelegt. Damit läßt sich eine exakte Integration der Elastizitätsgleichung III_j nicht erzielen. Es ist vielmehr nach (153)

$$\frac{d'\psi}{dt} = \left[\frac{d'\varphi}{dt} \cdot (I - \varphi_c) \right].$$

¹ Vgl. Enzykl. der math. Wiss., IV., 23. p. 53, oder Love-Timpe, Lehrbuch der Elastizität, Anhang zu Kap. I, oder G. Hamel, Elementare Mechanik, Anhang.

² Jaumann, Geschlossenes Gleichungssystem, Wien. Akad., 120 (1911), p. 420.

und man erhält nach (154) den Wert

$$(155) \quad \frac{d'\psi}{dt} = \left[(\bar{\nabla}; \mathbf{v}) \cdot (I - 2\psi) \right]$$

der totalen Fluxion der Deformationsdyade ψ .

Löhr¹ hat gezeigt, daß, wenn man die Variable

$$(156) \quad \chi = \alpha(I - 2\psi)$$

worin α eine arbiträre Konstante ist, einführt, man zu einer integrierbaren Gleichung für die materielle Fluxion dieser Variablen gelangt. Es folgt zunächst aus (155) für die totale Fluxion derselben:

$$\frac{d'\chi}{dt} = -2 \left[(\bar{\nabla}; \mathbf{v}) \cdot \chi \right].$$

Addiert man nun nach der Rechenregel (140)

$$\frac{1}{2} \chi \times \text{rot } \mathbf{v} - \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v} \times \chi = \frac{1}{2} \chi \cdot (\mathbf{v}; \bar{\nabla} - \bar{\nabla}; \mathbf{v}) - \frac{1}{2} (\mathbf{v}; \bar{\nabla} - \bar{\nabla}; \mathbf{v}) \cdot \chi,$$

so erhält man eine Differentialgleichung für die materielle Fluxion von χ :

$$(157) \quad \frac{d'\chi}{dt} = -2 \left[(\bar{\nabla}; \mathbf{v}) \cdot \chi \right],$$

welche die Form der Elastizitätsgleichung III₁ hat.

Löhr hat damit nachgewiesen, daß die Elastizitätsgleichung III₁ dann und nur dann exakt integrierbar ist, wenn der Materialkoeffizient α'' keine Konstante ist, sondern linear von der stofflichen Variablen $\bar{\tau}_1$ abhängt.

98. Im allgemeinen Falle, für ein kristallines Medium, ist

$$(158) \quad \alpha'' = a_0 \cdot I + 2c_1 \bar{\tau}_1$$

Hierin ist a_0 eine in isotropen Medien skalare, in Kristallen tetradische Konstante. Das Differentialgesetz III₁ nimmt hierdurch die Form an

$$\frac{d\alpha''}{dt} = -2 \left[(\bar{\nabla}; \mathbf{v}) \cdot \alpha'' \right]$$

also die Form (157), und das Integral derselben ist nach (156)

$$(159) \quad \alpha'' = a_0 (I - 2\psi).$$

Indem wir der arbiträren Konstanten gerade den Wert a_0 gegeben haben, haben wir gesichert, daß $\bar{\tau}_1$ und ψ gleichzeitig verschwinden, das heißt wir zählen die Deformationen von jenem Zustand des Mediums, in welchem $\bar{\tau}_1 = 0$ ist, und in diesem normalen Zustand hat der Materialkoeffizient α'' den Wert $a_0 \cdot I$. Aus (158) und (159) folgt

$$(160) \quad c_1 \bar{\tau}_1 = -a_0 \psi$$

Es ist also die stoffliche Variable $\bar{\tau}_1$ in isotropen Medien stets der Deformation ψ proportional in Kristallen eine homogene lineare tetradische Funktion derselben.

99. Die elastische Energie pro Volumeneinheit hat in idealen Medien den Wert $\frac{1}{2} \bar{\tau}_1 c_1 \bar{\tau}_1$, es muß bei der Bildung der Energiegleichung das Differentialgesetz III₁ mit $\bar{\tau}_1$ doppelt multipliziert werden und es folgt dann so wie weiter oben § 90, daß die stoffliche Spannungsdyaide den Wert

$$\theta_1 = \left[\alpha'' \cdot \bar{\tau}_1 \right]$$

¹ G. Löhr, *Fluiddynamik und geodynamische Gleichgewichte*, O. Klotz, d. Wien Akad. (1916), p. 406.

hat. Nach (160) und (159) ist, wenn wir der Einfachheit wegen a_0 als isotrop annehmen

$$161) \quad \bar{\sigma}_j = -a_0 e^{-1} : \psi \text{ und } \alpha_j'' = a_0 (I - 2\psi) \text{ also schließlich}$$

$$162) \quad \theta_1 = -a_0^2 [e^{-1} : \psi - 2\psi \cdot e^{-1} : \psi].$$

Die elastischen Spannungen sind hiernach nur von der Deformation abhängig, aber sie sind auch in idealen Medien von der Deformationsdyade ψ nicht linear abhängig, sondern es kommen noch Spannungen, welche in ψ vom zweiten Grade sind, hinzu. Das Medium hat nur einen (in Kristallen tetradischen) Elastizitätsmodul vom Werte $a_0^2 e^{-1}$, doch kommen zu diesen echt elastischen Spannungen in allen Medien noch isotrope Drucke, welche nicht von der stofflichen Variablen $\bar{\sigma}_j$, sondern ausschließlich von der Dichte und Temperatur abhängen, und zu welchen noch der Energiedruck (§ 91) kommt.

100. Unvollkommen elastische Kristalle. Um die Theorie der unvollkommenen Elastizität anisotroper Medien einfach darzustellen, betrachten wir einen Kristall, dessen Verhalten nur durch zwei sehr vereinfachte stoffliche Differentialgesetze bestimmt wird, nämlich durch die Elastizitätsgleichung III_j) und durch die Zähigkeitsgleichung IV_j), welche lautet:

$$IV_j) \quad m_j : \frac{d\bar{\sigma}_j}{dt} + x_j \bar{\sigma}_j + [[\nabla; \mathbf{v}] \cdot \beta_j''] = 0.$$

Der Einfachheit wegen setzen wir ferner die Proportionalität der dyadischen Koeffizienten $\beta_j'' = \kappa \alpha_j''$ voraus, worin κ eine reine Konstante. Es folgt aus III_j und IV_j durch Elimination der Deformationsglieder die Differentialgleichung erster Ordnung

$$m_j : \frac{d\bar{\sigma}_j}{dt} + x_j \bar{\sigma}_j = \kappa e_j : \frac{d\bar{\sigma}_j}{dt} = k \frac{d\psi}{dt}$$

Nach (161) ist $e_j : \bar{\sigma}_j = a_0 \psi$ und wir setzen $a_0 \kappa = k$.

Das Integral dieser Differentialgleichung ist:

$$\bar{\sigma}_j = e^{-\frac{x_j}{m_j} t} \left(C + \frac{k}{m_j} \int_0^t \frac{d\psi}{dt} e^{\frac{x_j}{m_j} t} dt \right)$$

Durch wiederholte partielle Integration ergibt sich

$$163) \quad \bar{\sigma}_j = C e^{-\frac{x_j}{m_j} t} + \frac{k}{x_j} \frac{d\psi}{dt} - \frac{k m_j}{x_j^2} \frac{d^2\psi}{dt^2} + \frac{k m_j^2}{x_j^3} \frac{d^3\psi}{dt^3} - \dots$$

worin die höheren Differentialquotienten die Bedeutung

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = \frac{d'}{dt} \frac{d\psi}{dt}, \quad \frac{d^3\psi}{dt^3} = \frac{d'^2}{dt^2} \frac{d\psi}{dt}, \dots$$

haben. Die stoffliche Spannungsdyaade hat den Wert

$$\theta_1 = [\alpha_j'' \cdot [\bar{\sigma}_j]] + [\beta_j'' \cdot [\bar{\sigma}_j]]$$

Die durch die stoffliche Variable $\bar{\sigma}_j$ bestimmten Spannungen sinken mit dieser rasch auf Null ab, wenn sich die Deformation ψ nicht ändert, sind aber im allgemeinen Falle der Deformationsgeschwindigkeit $d\psi/dt$ proportional und im geringen Grade auch von den höheren Differentialquotienten der Deformationsdyade ψ nach der Zeit abhängig. In erster Annäherung ist:

$$\theta_1 = a_0 \left[\left(e_j^{-1} : \psi + \frac{k\kappa}{x_j} \frac{d\psi}{dt} \right) \cdot \alpha_j'' \right]$$

Der erste Teil der Spannungsdyaade, welcher die Deformation ψ proportional ist, bestimmt die elastischen Spannungen, der zweite Teil, welcher der Deformationsgeschwindigkeit $d\psi/dt$ proportional

ist, bestimmt die Zähigkeitsspannungen. Die Wärmeproduktion zufolge der Zähigkeit des Kristalles hat den exakten Wert $Q = v_i \tau_i / \tau_j$, also in erster Annäherung den Wert

$$Q = \frac{k^2}{x_j} \frac{d\psi}{dt} \frac{d\psi}{dt}$$

sie ist also wesentlich positiv, und zwar dem Quadrate der Deformationsgeschwindigkeit annähernd proportional. Ferner ist bei unvollkommen elastischen Medien die Überschreitung der Elastizitätsgrenze, das ist die Erscheinung zu beobachten, daß die Spannungsdjade nicht auf den anfänglichen Wert zurückkehrt, wenn die Deformationsdjade nach Durchlaufung eines Kreisprozesses auf den anfänglichen Wert zurückgekehrt ist. Dies kann sich aus einer unvollkommenen Integrabilität der Elastizitätsgleichung III₁ erklären, welche nach § 97 immer dann eintritt, wenn der Materialkoeffizient α_j'' nicht in der speziellen in (158) angegebenen Weise von der stofflichen Variablen $\bar{\tau}_j$ abhängt.

IV. Theorie der Wärmeerscheinungen.

15. Das thermische Differentialgesetz.

101. Die Fouriersche Differentialgleichung lautet:

$$C \frac{dT}{dt} = \text{div } k \nabla T,$$

worm C die spezifische Wärme pro Volumseinheit und k der Wärmeleitkoeffizient ist. Man erkennt daran, daß dieselbe in bezug auf den Differentialoperator ∇ von zweiter Ordnung ist, daß sie kein ursprüngliches Naturgesetz darstellt, sondern das Eliminationsresultat aus zwei Differentialgesetzen erster Ordnung für die Fluxion der Temperatur und für die Fluxion jener realen physikalischen Variablen, deren Veränderungen und deren Verteilung bei den Wärmeleitungsvorgängen wesentlich mitwirken. Die Wärmeleitung in Metallen ist eine Reaktion der räumlichen Verteilung des Temperaturfeldes auf das elektrische Feld und umgekehrt. Die sämtlichen Wärmeerscheinungen in elektrisch leitungs-fähigen Medien, und zwar 1. die thermoelektromotorischen Wirkungen, 2. der Peltier- und Thomsoneffekt, 3. die Joule'sche Stromwärme und 4. die Wärmeleitung werden, wie ich an anderem Orte¹ nachgewiesen habe, durch folgende zwei Differentialgesetze erster Ordnung exakt und vollständig dargestellt,

$$b) \quad \gamma_0 (e + f \nabla T) = c_0 \text{rot } m$$

$$v) \quad C \frac{dT}{dt} = \gamma_0 e^2 = -T \text{div } \gamma_0 f e.$$

Hierin ist f eine von der Temperatur nur wenig und nahezu linear abhängende Materialkonstante. Gleichung b) ist das Maxwell'sche Differentialgesetz für gute Leiter, welches vervollständigt ist durch die räumliche Derivation $\gamma_0 f \nabla T$, so daß $f \nabla T$ eine thermoelektromotorische Kraft darstellt. Gleichung v) ist das Differentialgesetz, welches die Fluxion der Temperatur bestimmt und in welchem nur eine räumliche Derivation erster Ordnung des elektrischen Vektors vorkommt, und zwar die skalare Derivation $\text{div } \gamma_0 f e$.

102. Die Wärmeleitung in elektrischen Nichtleitern ($\gamma_0 = 0$) ist ein wesentlich anderer Vorgang als die Wärmeleitung in Metallen. Die Fluxion der Temperatur muß in Nichtleitern durch die räumliche Derivation erster Ordnung einer der stofflichen Variablen, zum Beispiel τ , bestimmt werden und umgekehrt, die Fluxion von τ muß durch eine räumliche Derivation erster Ordnung der Temperatur bestimmt werden. Es gibt aber nur die rotorische Derivation $\nabla \times T I$, welche erster

¹ Jaumann, *unvollkommen Gleichgewicht*, Wien. Acad. 120 (1911), p. 490.

Ordnung und nicht vektorisch ist. Hieraus folgt, daß jene reale physikalische Variable ϑ , deren Änderungen uns als die thermischen Erscheinungen beobachtbar sind, kein Skalar, sondern im einfachsten Falle eine isotrope Dyade TI ist, im allgemeinen Falle wird ϑ eine allgemeine dyadische Variable sein, deren Skalar die absolute Temperatur T ist: $\vartheta_s = T$. Doch hat die Annahme der Anisotropie der thermischen Dyade ϑ nur formales Interesse, da man keine Wirkungen des rein anisotropen Anteiles $\bar{\vartheta}_a = \vartheta - \frac{1}{3} \vartheta_s I$ derselben beobachten kann. Es ist daher anzunehmen, daß die Abweichungen $\bar{\vartheta}_a$ von der Isotropie keinen Bestand haben, daß also in dem thermischen Differentialgesetz V) ein Dämpfungsglied $H\bar{\vartheta}_a$ auftritt, in welchem die Konstante H einen sehr hohen Wert hat. Ferner muß in diesem Differentialgesetze, welches die Fluxion von ϑ bestimmt, die rotorische räumliche Derivation $\nabla \times \tau_v$ der stofflichen Variablen τ_v vorkommen. Die beiden Differentialgesetze, welche die Reaktion des Temperaturfeldes auf das Feld der stofflichen Variablen τ_v darstellen, müssen daher die Form haben:

$$IV_v) \quad m_v : \frac{d\tau_v}{dt} + x_v \bar{\tau}_v + \left[[\nabla; v] \cdot \beta_v'' \right] = - h_v \nabla \times \vartheta_s I$$

$$V) \quad C \frac{d\vartheta}{dt} + H \bar{\vartheta}_a - x_v \bar{\tau}_v \cdot \bar{\tau}_v + \left[[\nabla; v] \cdot \theta'' \right] = \vartheta_s \nabla \times h_v \bar{\tau}_v.$$

Bei der Bildung der Energiegleichung wird das stoffliche Differentialgesetz IV_v) mit dem Energiefaktor $\bar{\tau}_v$, das thermische Differentialgesetz V) hingegen mit dem Energiefaktor I : doppelt multipliziert, das heißt der Skalar desselben genommen. Dies ergibt die partielle Energiegleichung:

$$V_s) \quad C \frac{dT}{dt} - x_v \bar{\tau}_v : \bar{\tau}_v + [\theta''] : \nabla; v = T \operatorname{div} h_v \bar{\tau}_{v,r},$$

welche wir die Wärmegleichung nennen und stets an Stelle des dyadischen thermischen Differentialgesetzes, dessen Anisotropie ohne aktuelles Interesse ist, verwenden wollen. Der in anisotropen Medien anisotrope Materialkoeffizient $[\theta'']$ liefert einen Beitrag zu der Spannungsdyade θ . Die rotorischen Derivationen der rechten Seite von IV_v) und V) geben nach der Rechenregel:¹

$$\alpha : \nabla \times \beta - \beta : \nabla \times \alpha = \operatorname{div} \alpha \times \beta$$

die Divergenz eines Energieflusses

$$\mathfrak{g}_2 = \vartheta_s I \times h_v \bar{\tau}_v = h_v T \bar{\tau}_{v,r}$$

an die Energiegleichung ab und dieser ist der Energiefluß der Wärmeleitung oder Wärmestrom. Es tritt während der Wärmeleitung die wesentlich positive Wärmeproduktion $Q_2 = x_v \bar{\tau}_v : \bar{\tau}_v$ auf, welches die Nichtumkehrbarkeit dieses Vorganges bewirkt.

Die Wärmeleitung verläuft hiernach nur mit Annäherung, nämlich nur, wenn m_v und β_v'' sehr klein sind, wenn die Fluxion von τ_v langsam und die Deformationsgeschwindigkeit gering ist, so daß

$$164) \quad x_v \bar{\tau}_v : \bar{\tau}_v = - h_v \nabla \times \vartheta_s I = - h_v I \times \nabla T$$

gesetzt werden kann, nach der Fourier'schen Differentialgleichung. Es ist nämlich dann

$$x_v \bar{\tau}_v : \bar{\tau}_v = 2 \frac{h_v^2}{x_v} (\nabla T)^2 \quad \text{und} \quad h_v \bar{\tau}_{v,r} = 2 \frac{h_v^2}{x_v} \nabla T$$

so daß die Wärmegleichung V_s) die Gestalt annimmt:

$$C \frac{dT}{dt} = \operatorname{div} 2 \frac{h_v^2}{x_v} T \nabla T.$$

¹ Vgl. Jaumann, Wien. Akad., 117 (1908), p. 391.

16. Die Entropiegleichung.

103. Die Irreversibilität der physikalischen Vorgänge setzt eine charakteristische Verschiedenheit jedes Zustandes eines Mediums von seinen früheren Zuständen voraus. Es muß sich eine Funktion S der physikalischen Variablen angehen lassen, deren Raumintegral über den ganzen von dem betrachteten physikalischen Vorgänge eingenommenen Raum nur wachsen kann, diese Funktion S nennt man die Entropie pro Volumeneinheit. Man kann dies durch die Entropiegleichung:¹

$$(165) \quad \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{E} - J^2 = 0$$

ausdrücken. Hierin bedeutet \mathfrak{E} einen als Funktion der physikalischen Variablen bestimmten Vektor: den Entropiestrom, und J^2 eine wesentlich positive Funktion der physikalischen Variablen: die Entropieproduktion pro Volums- und Zeiteinheit. Damit ein perpetuum mobile erster Art ausgeschlossen ist, muß die Energie von der Geschwindigkeit und von physikalischen Variablen abhängen, die von der Deformationsgeschwindigkeit abhängen.

Damit ein perpetuum mobile zweiter Art ausgeschlossen ist, das heißt damit es unmöglich ist, die Wärme eines Körpers in Bewegungsenergie zu verwandeln, ohne daß eine andere Veränderung zurückbleibt, darf die Entropie S nach Planck und Lohr² nicht von der Geschwindigkeit v abhängen und muß mit der Temperatur T wachsen, vorausgesetzt, daß die Energie aller Körper coll. par. mit der Temperatur wächst. Hieraus folgt, daß die Entropie von dem elektrischen und magnetischen Vektor unabhängig ist, $\partial S \partial \mathfrak{e} = 0$ und $\partial S \partial \mathfrak{m} = 0$, wenn man Bewegungsenergie in elektrische oder magnetische Energie verwandeln und diesen Vorgang umkehren kann, ohne daß dabei andere Veränderungen eintreten, denn sonst könnte man hierdurch ein Sinken des Raumintegrals der Entropie bewirken. Als innere Energie U pro Volumeneinheit bezeichnen wir hier die gesamte Energie, soweit sie von der Temperatur abhängt, mit Ausschluß der Bewegungsenergie und der elektromagnetischen Energie. Es muß

$$(166) \quad \frac{\partial U}{\partial T} > 0$$

sein und wir halten an der Clausius'schen Beziehung

$$(167) \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}$$

fest, welche sichergestellt ist, wenn die Existenz eines Mediums (ideales Gas) angenommen werden darf, dessen innere Energie U der Dichte ρ exakt proportional ist.

104. Die Entropiegleichung (165) muß deduktiv aus dem geschlossenen System der Differentialgesetze abzuleiten sein. Dies legt der Form dieser Differentialgesetze Bedingungen auf und hierdurch wirkt das Entropieprinzip heuristisch, ebenso wie das Energieprinzip. Gelingt es, aus dem geschlossenen Gleichungssystem eine Gleichung von der Form der Entropiegleichung (165) zu deduzieren und hat die Funktion S die oben geforderten Eigenschaften, so müssen alle thermodynamischen Beziehungen und Gesetze, die man durch irgendwelche Schlüsse aus der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art ableiten kann, rein deduktiv aus diesem System von Differentialgesetzen folgen, wenn die betreffenden Errechnungen überhaupt qualitativ aus diesen Differentialgesetzen folgen. Da die materielle (oder körperliche) Fluxion der Entropie

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dt} + S \operatorname{div} v$$

¹ Landauer, Gesammelte Gesetzmäßigkeiten. Wien: Akad., 120 (1911), p. 324, vgl. auch L. Lohr, Entropieprinzip und geschlossenes Gleichungssystem, Denkschr. d. Wien. Akad. (1916), p. 353.

² Lohr, Entropieprinzip und geschlossenes Gleichungssystem. Ann. Denkverh. 1916, p. 343.

ist, so enthält die Entropiegleichung (165) zunächst die totale Fluxion

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial \rho} \frac{d\rho}{dt} + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{\sigma}_i} \frac{d\bar{\sigma}_i}{dt} + \frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_i} \frac{d\bar{\tau}_i}{dt} \right).$$

Zur Deduktion der Entropiegleichung müssen daher alle Differentialgesetze herangezogen werden welche die Fluxionen jener Variablen bestimmen, von welchen die Entropie S abhängt. Diese Differentialgesetze haben die Fluxionsglieder:

$$C \frac{dT}{dt}, \quad \frac{d\rho}{dt}, \quad e_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dt}, \quad \text{beziehungsweise} \quad m_i \frac{d\bar{\tau}_i}{dt}$$

sie müssen also bei der Bildung der Entropiegleichung mit den Entropiefaktoren:

$$168) \quad \frac{1}{C} \frac{\partial S}{\partial T}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho}, \quad \frac{\partial S}{\partial \bar{\sigma}_i} : e^{-1}, \quad \text{beziehungsweise} \quad \frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_i} : m^{-1}$$

multipliziert und addiert werden. Die so gewonnene skalare Gleichung muß die Differentialform (165) des Entropieprinzips haben.

Die Deformationsglieder

$$\left[[\nabla; \mathbf{v}] \cdot \theta'' \right], \quad \rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad \left[[\nabla; \mathbf{v}] \cdot \alpha_i'' \right], \quad \text{beziehungsweise} \quad \left[[\nabla; \mathbf{v}] \cdot \beta_i'' \right]$$

dieser Differentialgesetze müssen nach Multiplikation mit den Entropiefaktoren (168) sich zu dem Werte $S \operatorname{div} \mathbf{v}$ zusammenschließen, welcher die totale Fluxion der Entropie, die aus den Fluxionsgliedern der Differentialgesetze gebildet wurde, zu der materiellen Fluxion der Entropie ergänzt, die in der Entropiegleichung (165) auftreten muß.

Nun ist

$$S \operatorname{div} \mathbf{v} = S : \nabla; \mathbf{v} \quad \text{und zum Beispiel}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{\sigma}_i} : e^{-1} : \left[[\nabla; \mathbf{v}] \cdot \alpha_i'' \right] = \left[\frac{\partial S}{\partial \bar{\sigma}_i} : e^{-1} \cdot \alpha_i'' \right] : \nabla; \mathbf{v}.$$

Es muß also die Bedingung erfüllt werden:

$$169) \quad S - \rho \frac{\partial S}{\partial \rho} = \frac{\theta''}{T} + \sum_i \left[\frac{\partial S}{\partial \bar{\sigma}_i} : e^{-1} \cdot \alpha_i'' + \frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_i} : m_i \cdot \beta_i'' \right].$$

Hierdurch kann, wenn S gegeben ist, der Koeffizient θ'' des Deformationsgliedes der Wärme-gleichung V_s) bestimmt werden. Dieser bestimmt einerseits einen Teil der Spannungsdyade θ (§ 102), andererseits nach V_s) die umkehrbare Wärmeproduktion bei adiabatischen Deformationen. Da α_i'' und β_i'' in anisotropen Flüssigkeiten (flüssigen Kristallen) dyadische Koeffizienten sind, gilt das gleiche von θ'' , und daher ergeben sich umkehrbare Wärmeproduktionen bei raschen Deformationen (auch ohne Volumsänderung) dieser Flüssigkeiten, welche der ersten Potenz der Deformationsgeschwindigkeit proportional sind und zu der nicht umkehrbaren Reibungswärme, welche der zweiten Potenz der Deformationsgeschwindigkeit proportional ist, hinzukommen. Damit ist dann die Thermodynamik zäher Flüssigkeiten in größter Allgemeinheit prinzipiell erledigt. Den übrigen räumlichen Derivationen der Differentialgesetze ist die Bedingung auferlegt, daß sie sich nach Multiplikation mit den Entropiefaktoren (168) zu der Divergenz eines Vektors zusammenschließen müssen, welcher dann der Entropiefluß \mathfrak{S} ist. Endlich müssen die Verwandlungsglieder der Differentialgesetze, das sind jene Glieder, welche weder eine Fluxion noch eine räumliche Derivation enthalten, nach Multiplikation mit den Entropiefaktoren zusammengenommen einen wesentlich negativen Wert $-J^2$ ergeben.

17. Thermodynamik unvollkommen elastischer, wärmeleitender Kristalle.

105. Als einfaches Beispiel betrachten wir zunächst das Verhalten der unvollkommen elastischen wärmeleitenden anisotropen Medien. Für diese gelten die oben angegebenen Differentialgesetze:

$$\text{III)} \quad c_i \frac{d\tau_j}{dt} + \left[\overline{v} : v \cdot x_j'' \right] = 0$$

$$\text{IV)} \quad m_i \frac{dz_i}{dt} + x_i z_i + \left[\overline{v} : v \cdot z_i'' \right] = -h_i \quad \times T I$$

$$\text{V)} \quad C \frac{dT}{dt} - x_i z_i'' : z_i + \theta'' : \overline{v} : v = T \operatorname{div} h_i z_i''$$

$$\text{VI)} \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} v = 0.$$

Die sämtlichen Koeffizienten dieses Gleichungssystems sind im allgemeinen Funktionen der Variablen τ, z, T und ρ und es sollen die Bedingungen festgestellt werden, welche das Energieprinzip und das Entropieprinzip diesen Koeffizienten auferlegt. Die innere Energie U und die Entropie S sind Funktionen derselben Variablen. Es muß zunächst

$$\text{170)} \quad C = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{sein.}$$

106. Bei der Bildung der Energiegleichung werden die Gleichungen III), IV), V) und VI) beziehungsweise mit den Energiefaktoren:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau_j} : c_j^{-1}, \quad \frac{\partial U}{\partial z_i} : m_i^{-1}, \quad 1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial U}{\partial \rho}$$

multipliziert und addiert.

Die Fluxionsglieder derselben ergeben dabei die totale Fluxion der inneren Energie. Die Deformationsglieder müssen den Wert $\theta : v$ liefern, welcher den aus der Bewegungsgleichung O) stammenden Energiewert $v \cdot \theta$ zu der Divergenz des dynamischen Energieflusses ergänzt und außerdem den Wert $U \operatorname{div} v$, welcher die totale Fluxion von U zu der materiellen Fluxion ergänzt. Es folgt hieraus der Wert der Spannungsdyade θ :

$$\theta + U = \left[\frac{\partial U}{\partial \tau_j} : c_j^{-1} \cdot x_j'' + \frac{\partial U}{\partial z_i} : m_i^{-1} \cdot z_i'' + \theta'' + \rho \frac{\partial U}{\partial \rho} \right].$$

Die Verwandlungsglieder des Gleichungssystems müssen sich in ihrer energetischen Wirkung aufheben. Hieraus folgt der Wert des Koeffizienten z_i''

$$\text{171)} \quad z_i'' = \frac{\partial U}{\partial z_i} : m_i^{-1}$$

Die Wärmeproduktion $x_i z_i'' : z_i$ ist also im allgemeinen nicht wesentlich positiv. Die rotorischen Derivationen der rechten Seite des Gleichungssystems schließen sich hierbei zu der Divergenz des Energieflusses $c \cdot T \theta, z_i''$ der Wärmeleitung zusammen, weil nach (171)

$$\text{171')} \quad z_i'' = \left(\frac{\partial U}{\partial z_i} : m_i^{-1} \right)_r \quad \text{ist.}$$

107. Bei der Bildung der Entropiegleichung werden die Gleichungen III), IV), V) und VI) beziehungsweise mit den Entropiefaktoren:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau_j} : c_j^{-1}, \quad \frac{\partial S}{\partial z_i} : m_i^{-1}, \quad \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial \rho}$$

multipliziert und addiert. Die Fluxionsglieder ergeben hierbei die totale Fluxion der Entropie. Die Deformationsglieder derselben müssen dabei den Wert $S \operatorname{div} v$ an die Entropiegleichung abgeben, welcher die totale Fluxion der Entropie zu der materiellen Fluxion ergänzt. Hieraus folgt:

$$S = \left[\frac{\partial S}{\partial \bar{\sigma}_j} : e_j^{-1} \cdot \alpha_j'' + \frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_\nu} : m_\nu^{-1} \cdot \beta_\nu'' + \frac{\theta''}{T} + \rho \frac{\partial S}{\partial \rho} \right],$$

aus welcher Beziehung der Wert des Koeffizienten θ'' folgt, wenn S als Funktion der realen Variablen bekannt ist. Die Verwandlungsglieder des Gleichungssystems liefern hierbei den negativen Wert der Entropieproduktion, welche wesentlich positiv sein muß. Dies ergibt die Bedingung:

$$172) \quad \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \bar{\tau}_\nu} - \frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_\nu} = k_1 \bar{\tau}_\nu : m_\nu + k_2 \bar{\tau}_{\nu S} I : m_\nu,$$

worin k_1 und k_2 Koeffizienten sind, die stets dasselbe Vorzeichen wie x , haben müssen. Die Entropieproduktion hat dann den wesentlich positiven Wert

$$J^2 = x_\nu k_1 \bar{\tau}_\nu : \bar{\tau}_\nu + x_\nu k_2 \bar{\tau}_{\nu S}^2.$$

Die rotorische Derivation der rechten Seite der Wärmeleitung V_s) gibt die Divergenz des Entropieflusses $h_\nu \bar{\tau}_{\nu r}''$ der Wärmeleitung an die Entropiegleichung ab. Damit der Betrag, welchen die rotorische Derivation der rechten Seite von IV_ν) zu der Entropiegleichung beitragen würde, verschwindet, muß der Entropiefaktor $\frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_\nu} : m_\nu^{-1}$ von IV_ν) eine symmetrische Dyade sein, also

$$173) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_\nu} : m_\nu^{-1} \right)_r = 0.$$

Denn das Doppelprodukt einer symmetrischen Dyade mit der antisymmetrischen Dyade $\nabla \times T I$ ist Null. Hingegen darf der Energiefaktor $\frac{\partial U}{\partial \bar{\tau}_\nu} : m_\nu^{-1}$ von IV_ν) im allgemeinen (falls Wärmeleitung stattfindet) niemals eine symmetrische Dyade sein, weil sonst nach (171r) auch $\bar{\tau}_{\nu r}''$ gleich Null, also kein Wärmestrom vorhanden wäre. Um zu zeigen, daß sehr wohl der Entropiefaktor symmetrisch, der Energiefaktor aber unsymmetrisch sein kann, mögen die einfachsten und wahrscheinlichsten Annahmen über die Abhängigkeit von U und S von der Variablen $\bar{\tau}_\nu$ hier beispielshalber angeführt werden. Die von $\bar{\tau}_\nu$ abhängenden Anteile von U und S mögen folgende spezielle Werte haben:

$$U_\nu = \frac{1}{2} m \bar{\tau}_\nu : \bar{\tau}_\nu \quad \text{und} \quad S_\nu = -\frac{1}{2} n \bar{\tau}_{\nu S}^2$$

m und n mögen positive Koeffizienten sein, welche von der Temperatur unabhängig sein müssen, und es sei $m_\nu = m I^{IV}$ eine isotrope Tetrade. Dann ist:

$$\frac{\partial U_\nu}{\partial \bar{\tau}_\nu} = m \bar{\tau}_\nu \quad \text{und} \quad \frac{\partial S_\nu}{\partial \bar{\tau}_\nu} = -n \bar{\tau}_{\nu S} I \quad \text{und daher}$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial U_\nu}{\partial \bar{\tau}_\nu} - \frac{\partial S}{\partial \bar{\tau}_\nu} = \frac{1}{T} m \bar{\tau}_\nu + n \bar{\tau}_{\nu S} I$$

also ist die Bedingung (172) erfüllt. Die Entropieproduktion hat (für $x_\nu > 0$) den wesentlich positiven Wert:

$$J^2 = x_\nu \left(\frac{1}{T} \bar{\tau}_\nu : \bar{\tau}_\nu + \frac{n}{m} \bar{\tau}_{\nu S}^2 \right).$$

Hierbei ist die Bedingung (173), daß der Entropiefaktor $\frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial \tau_i}$ symmetrisch ist, erfüllt, während der Energiefaktor $\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \tau_i}$ im allgemeinen ebenso wie τ_i , zufolge der Antisymmetrie der rotorischen Derivaten $\nabla \times T I$, welche nach IV) den Wert von τ_i , mitbestimmt, unsymmetrisch ist.

18. Thermodynamik der Strahlungs- und Zähigkeitserscheinungen.

108. Es ist sehr leicht, die Elastizitätsgleichung III₁) mit dem Entropieprinzip in Übereinstimmung zu bringen, weil diese Gleichung nur das Fluxionsglied und das Deformationsglied enthält. Zuzufolge dessen kann die energetische Konstante e_i eine beliebige (tetradische) Funktion der Temperatur und der anderen reellen Variablen sein und es kann der von τ_j abhängende Teil der Energie und Entropie U_j , beziehungsweise S_j als beliebige Funktion der Variablen (unter Wahrung der Clausius'schen Bedingung (170)) angenommen werden, woraus der Wert von θ und θ'' folgt und umgekehrt, falls letztere Werte durch Beobachtung bekannt sind. Viel schwerer ist es, die stofflichen Differentialgesetze III₂) und IV₁), welche wir als optische oder Zähigkeitsgleichungen bezeichnet haben, mit dem Entropieprinzip in Übereinstimmung zu bringen, weil diese Gleichungen sehr mannigfaltige Glieder enthalten. Besondere Schwierigkeit machen die Schwingungsglieder $r_i \tau_i$ und $s_i \tau_i$ derselben, welche im allgemeinen umkehrbare Entropieproduktionen bewirken würden, was ausgeschlossen werden muß. Es geht dies am einfachsten, wenn die innere Energie U linear von den Variablen τ_{is} und τ_{is} abhängt. Wir rechnen daher die Stoffliche Energie

$$E_2 = \sum_i \left(\frac{1}{2} \bar{\tau}_i : e_i : \tau_i + \frac{1}{2} \tau_i : m_i : \tau_i \right)$$

nicht zu der inneren Energie, das heißt wir müssen annehmen, daß e_i und m_i nicht von der Temperatur abhängen

109. Die partiellen Differentialquotienten der inneren Energie U nach den Variablen τ_i und τ müssen reine Temperaturfunktionen sein und sämtlich in derselben Weise von der Temperatur abhängen

$$\frac{\partial U}{\partial \tau_i} = l_i \varphi(T) \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial \tau} = l'_i \varphi(T)$$

Hierin sind l_i und l'_i reine skalare Konstante, welche wir als Energiekonstante bezeichnen. Die innere Energie hat also, abgesehen von ihrer Abhängigkeit von der Elastizitätsvariablen τ_j , den Wert:

$$(174) \quad U = f(\rho, T) + \varphi(T) \sum_i (l_i \tau_{is} + l'_i \tau_{is}).$$

Kerner dürfen die Variablen τ_{is} und τ_{is} ebenso wie die Variable T niemals ihr Vorzeichen wechseln, was hinreichend dadurch gesichert ist, daß die angenommenen Abweichungen $\bar{\tau}_{is}$ und τ_{is} dieser Variablen von ihren Ruhewerten gegen diese sehr klein bleiben. Denn es muß $\partial U / \partial T \geq 0$ sein. Es ist

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial f(\rho, T)}{\partial T} + \varphi'(T) \sum_i (l_i \tau_{is} + l'_i \tau_{is}), \text{ daher } \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial f(\rho, T)}{\partial T} + \frac{\varphi'(T)}{T} \sum_i (l_i \tau_{is} + l'_i \tau_{is}) \text{ und}$$

$$(175) \quad S = F(\rho) + \int \frac{1}{T} \frac{\partial f(\rho, T)}{\partial T} dT + \psi(T) \sum_i (l_i \tau_{is} + l'_i \tau_{is}),$$

wobei $F(\rho)$ eine beliebige Funktion von ρ ist und

$$(176) \quad \psi(T) = \int \frac{\varphi'(T)}{T} dT$$

Hieraus folgen die partiellen Differentialquotienten der Entropie

$$\frac{\partial S}{\partial \rho} = F'(\rho) + \int \frac{1}{T} \frac{\partial^2 f(\rho, T)}{\partial T \partial \rho} dT.$$

$$\frac{\partial S}{\partial \sigma_{is}} = \mathfrak{f}_i \psi(T) \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial \tau_{is}} = \mathfrak{f}'_i \psi(T).$$

110. Bei der Bildung der Energiegleichung müssen also die Differentialgesetze III_i, beziehungsweise IV_i mit den Energiefaktoren

$$\left(\bar{\sigma}_i + \mathfrak{f}_i \varphi(T) I : e_i^{-1} \right) ; \quad \text{beziehungsweise} \quad \left(\bar{\tau}_i + \mathfrak{f}'_i \varphi(T) I : m_i^{-1} \right) ;$$

oder, wenn e_i und m_i isotrope Dyaden sind, wie wir in folgenden der einfachen Schreibweise wegen annehmen wollen, mit den Energiefaktoren

$$\bar{\sigma}_i : + \frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \varphi(T) I ; \quad \text{beziehungsweise} \quad \bar{\tau}_i : + \frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \varphi(T) I ;$$

multipliziert werden. Die Energiegleichung haben wir w. o. nur mit Rücksicht auf die stoffliche Energie E_2 , also unter Verwendung der Energiefaktoren $\bar{\sigma}_i$: und $\bar{\tau}_i$: gebildet. Nun müssen wir die Differentialgesetze III_i und IV_i von neuem heranziehen, den skalaren Wert derselben nehmen und diesen mit den Energiefaktoren $\frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \varphi(T)$ beziehungsweise $\frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \varphi(T)$ multiplizieren. Die so entstehenden Energiewerte

müssen in den übrigen Differentialgesetzen kompensiert, bzw. zu der Divergenz neuer Energieflüsse ergänzt werden. Der Energiefaktor der Kontinuitätsgleichung VI wird um $\partial U / \partial \rho$ vergrößert.

111. Bei der Bildung der Entropiegleichung müssen die Differentialgesetze III_i und IV_i mit den Entropiefaktoren

$$\mathfrak{f}_i \psi(T) I : e_i^{-1} ; \quad \text{beziehungsweise} \quad \mathfrak{f}'_i \psi(T) I : m_i^{-1} ;$$

multipliziert werden, oder (falls e_i und m_i isotrop sind) es muß der skalare Teil dieser Differentialgesetze mit den Entropiefaktoren

$$\frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \psi(T) \quad , \quad \text{beziehungsweise} \quad \frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \psi(T)$$

multipliziert und zu den übrigen partiellen Entropiegleichungen des Systems addiert werden.

112. Die Fluxionsglieder des Gleichungssystems ergeben hierbei die totale Fluxion der Energie, beziehungsweise der Entropie. Die Deformationsglieder von III_i, IV_i und VI tragen zu der früher berechneten Spannungsdjade nun mit Rücksicht auf die innere Energie U den Wert:

$$\theta_i = \varphi(T) \left(\frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \alpha_i'' + \frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \beta_i'' \right) + \rho \frac{\partial U}{\partial \rho} - U$$

bei. Der Koeffizient θ'' der Wärmeleitung muß durch den Betrag:

$$\theta_i'' = - T \psi(T) \left(\frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \alpha_i'' + \frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \beta_i'' \right) \text{ ergänzt werden.}$$

113. Die elektromagnetischen Derivationen

von III_i) $\alpha_i \nabla, e + \alpha_i' \nabla, m$ und von IV_i) $\beta_i \nabla, e + \beta_i' \nabla, m$

geben nach Multiplikation mit den Faktoren der inneren Energie den Wert:

$$\varphi(T) \left(\left(\frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \bar{\alpha}_i + \frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \bar{\beta}_i \right) \text{div } e + \left(\frac{\mathfrak{f}_i}{e_i} \bar{\alpha}_i' + \frac{\mathfrak{f}'_i}{m_i} \bar{\beta}_i' \right) \text{div } m \right),$$

wobei $\bar{x}_i = x_{i1} + x_{i2} + \dots + x_{in}$ usw. ist, an die Energiegleichung ab. Der energetisch komplementäre Wert, welcher diesen zu der Divergenz eines thermoelektrischen Energieflusses ergänzt, kann von den elektromagnetischen Differentialgesetzen abgelesen werden. Es müssen dann folgende Glieder zu den Differentialgesetzen I und II hinzugefügt werden:

$$\text{III}_1) \quad \left(\varphi(T) \sum_i \left(\frac{l_i}{c_i} \bar{x}_i + \frac{l'_i}{m_i} \bar{z}_i \right) \right)$$

$$\text{III}_2) \quad \left(\varphi(T) \sum_i \left(\frac{l_i}{c_i} x'_i + \frac{l'_i}{m_i} z'_i \right) \right).$$

Diese Glieder bestimmen also thermoelektromotorische Kraft, welche, gerade wenn die Leitfähigkeit des Mediums gering ist, sehr groß sein können, wenn nicht durch die entsprechenden Konstantenbedingungen dafür gesorgt wird, sie zum Verschwinden zu bringen. An die Entropiegleichung geben die elektromagnetischen Derivationen den Wert

$$\varphi(T) \left(\left(\frac{l_i}{c_i} \bar{x}_i + \frac{l'_i}{m_i} \bar{z}_i \right) \text{div } c + \left(\frac{l_i}{c_i} x'_i + \frac{l'_i}{m_i} z'_i \right) \text{div } m \right)$$

ab. Dieser muß gleich der Divergenz eines Entropieflusses sein.

Es ist $c_i = c_{0i} \varphi$ und $m_i = m_{0i} \varphi$. Da l_i , l'_i , c_{0i} und m_{0i} als reine Konstante angenommen wurden, muß

$$177) \quad \bar{x}_i = \frac{a_{0i} \varphi}{\varphi(T)}, \quad \bar{z}_i = \frac{b_{0i} \varphi}{\varphi(T)}, \quad x'_i = \frac{a'_{0i} \varphi}{\varphi(T)}, \quad z'_i = \frac{b'_{0i} \varphi}{\varphi(T)}$$

wobei a_{0i} , b_{0i} , a'_{0i} , b'_{0i} reine Konstanten sind. (Vergl. auch § 116.)

114. Die elektromagnetischen Verwandlungsglieder

$$\text{von III}_1) \quad = \gamma_{11} c_i c_i - \xi_{11} m_i m_i \quad \text{und von IV}_1) \quad = \gamma_{21} c_i c_i - \xi_{21} m_i m_i$$

geben nach Multiplikation mit den Faktoren der inneren Energie nichts an die Energiegleichung ab, wenn die Konstanten γ_i und ξ_i die Bedingungen erfüllen

$$178) \quad \sum_i \left(\frac{l_i}{c_i} \gamma_{1i} - \frac{l'_i}{m_i} \gamma_{2i} \right) = 0 \quad \text{und} \quad \sum_i \left(\frac{l_i}{c_i} \xi_{1i} - \frac{l'_i}{m_i} \xi_{2i} \right) = 0.$$

Dann bewirken diese elektromagnetischen Verwandlungsglieder auch keine Entropieproduktion.

115. Wenn rotorisch-dyadische Derivationen auf der rechten Seite der Differentialgesetze stehen, welche im allgemeinen die Form

$$u^i \times (\varphi)$$

haben, wenn φ eine lineare dyadische Funktion der realen Variablen ist, so verschwinden dieselben bei der Bildung der partiellen Energiegleichungen der inneren Energie und der Entropiegleichung wenn (φ) eine symmetrische Dyade ist.

116. Die Schwingungsglieder und Dämpfungsglieder

$$\text{von III}_2) \quad + c_i \bar{x}_i + c_i z_i \quad \text{und von IV}_2) \quad + s_i \bar{x}_i + x_i z_i$$

geben nach Multiplikation mit den Entropiefaktoren den Wert

$$\varphi(T) \sum_i \left(\left(\frac{l_i}{c_i} c_i + \frac{l'_i}{m_i} s_i \right) \bar{x}_i + \left(\frac{l_i}{c_i} c_i + \frac{l'_i}{m_i} x_i \right) z_i \right)$$

an die Energiegleichung ab. Wenn die Entropiekonstanten l_i und l'_i die Beziehungen erfüllen:

$$179) \quad \varphi \left(\frac{l_i}{c_i} c_i + \frac{l'_i}{m_i} s_i \right) = \gamma_i \quad \text{und} \quad \varphi \left(\frac{l_i}{c_i} c_i + \frac{l'_i}{m_i} x_i \right) = \xi_i,$$

so hat die umkehrbare Entropieproduktion zufolge der stofflichen Eigenschwingungen den Wert

$$180) \quad \frac{1}{\rho} \psi(T) \sum_i (\bar{\alpha}_i \bar{\sigma}_{is} + \bar{\beta}_i \bar{\tau}_{is}) = \sum_i (a_{0i} \bar{\sigma}_{is} + b_{0i} \bar{\tau}_{is}).$$

Nun ist bei rein optischen Vorgängen (Wärmestrahlung) nach § 76 $\sum_i (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i)$ eine rein antisymmetrische Dyade, also $\sum_i (\bar{\alpha}_i \bar{\sigma}_{is} + \bar{\beta}_i \bar{\tau}_{is}) = 0$. Wenn es sich nur um transversale Strahlungen handelt, so verschwindet die umkehrbare Entropieproduktion (180) ohne weiteres zufolge der Konstantenbedingung (179), wodurch schon sehr viel gewonnen ist. Es müssen aber dann die Schwingungs- und Dämpfungskonstanten r_i , s_i , c_i und x_i nach (179) ebenso wie die Konstanten $\bar{\alpha}_i$ und $\bar{\beta}_i$ nach (177) der Temperaturfunktion $\psi(T)$ verkehrt proportional sein. Es muß

$$181) \quad c_i = \frac{c_{0i} \rho}{\psi(T)}, \quad x_i = \frac{x_{0i} \rho}{\psi(T)}, \quad r_i = \frac{r_{0i} \rho}{\psi(T)}, \quad s_i = \frac{s_{0i} \rho}{\psi(T)}$$

sein, worin c_{0i} , x_{0i} , r_{0i} und s_{0i} reine Konstante sind. Daß alle Koeffizienten der Differentialgesetze III_i) und IV_i) der Dichte ρ proportional sind, folgt daraus, daß das Spektrum eines Gases sich bei der Verdünnung nicht ändert, die Emission und Absorption aber der Dichte proportional abnimmt.

117. Bei allgemeineren Vorgängen, als transversalen elektromagnetischen Strahlungen, muß jedoch die umkehrbare Entropieproduktion (180) in der Wärme Gleichung V_s) kompensiert werden, welcher folgendes Glied zugefügt werden muß:

$$\text{zu } V_s) \quad - T \sum_i (a_{0i} \bar{\sigma}_{is} + b_{0i} \bar{\tau}_{is})$$

Dasselbe bestimmt eine umkehrbare Wärmeproduktion, aber gerade durch diese wird das Entropieprinzip erfüllt. Es bleibt jedoch jetzt eine noch nicht kompensierte Energieproduktion im Werte

$$182) \quad - \sum_i (A_i \bar{\sigma}_{is} + B_i \bar{\tau}_{is}) \quad \text{warin} \quad A_i = \left(T - \frac{\varphi(T)}{\psi(T)} \right) a_{0i} \quad \text{und} \quad B_i = \left(T - \frac{\varphi(T)}{\psi(T)} \right) b_{0i}$$

übrig. Diese wollen wir der Einfachheit wegen in einem anentropischen Differentialgesetz $V_s^*)$ kompensieren, das heißt in einem Differentialgesetz für die Fluxion einer Variablen T^* , von welcher die Entropie nicht abhängt. Dieses Differentialgesetz V^* muß eine ähnliche Form haben wie die Wärme Gleichung V_s , es darf nämlich wie diese kein Dämpfungsglied enthalten, da dieses abermals energetisch unkompensiert wäre. Ein übermäßiges Ansteigen oder Absinken von T^* an einem Orte kann daher nur durch die Divergenz eines neuen Energieflusses verhindert werden. Dieses Differentialgesetz lautet daher:

$$V_s^*) \quad C^* \frac{dT^*}{dt} + \sum_i (A_i \bar{\sigma}_{is} + B_i \bar{\tau}_{is}) = F(T) \operatorname{div} k \nabla T^*.$$

Dasselbe wird weiter unten § 121 genauer ausgestaltet werden.

19. Theorie der Wärmestrahlung und der Lichtemission.

118. Zufällig gleichzeitig als W. Wien seine Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Strahlung der absolut schwarzen Körper veröffentlichte, habe ich eine Auffassung von dem Wesen der Temperaturemission mitgeteilt¹, welche geeignet ist, gerade die Lücke auszufüllen, welche die Wien'schen prinzipiellen Untersuchungen den speziellen Theorien überlassen, nämlich die

¹ Jaumann, Zur Kenntnis des Ablaufes der Lichtemission, Wien. Akad., 103 (1894), p. 317.

spektrale Zusammensetzung der Strahlung der nahezu schwarzen Körper für eine konstante Temperatur zu bestimmen. Die Amplitude da der nahezu monochromatischen Wellen, deren Schwingungszahlen zwischen p und $p + dp$ liegen, ist in jedem kontinuierlichen Spektrum eine Funktion der Schwingungszahl p und dem Spektralbereiche dp proportional $da = f(p) dp$. Diese Teilschwingung stellt sich in einem bestimmten Orte des durchstrahlten Raumes durch $da \sin pt = f(p) dp \sin pt$ dar. Sind alle monochromatischen Bestandteile des Spektrums in dieser Weise darstellbar, also kohärent und zur Zeit $t = 0$ sämtlich gleichphasig, so setzen sich dieselben zu einer resultierenden Veränderung der Lichtvariablen zusammen, welche gegeben ist durch

$$(183) \quad z(t) = \int_0^{\infty} f(p) \sin pt \, dp.$$

Enthält das Spektrum nur eine einzige stark verbreiterte Linie, wird also diese gesamte weiße Strahlung durch eine einzige stoffliche Eigenschwingung von der Schwingungszahl p_0 , der großen Dämpfung α und der Anfangsamplitude A ausgesendet, so muß

$$(184) \quad z(t) = A e^{-\alpha t} \sin p_0 t$$

sein.¹ Nach dem Fourier'schen Theorem ist

$$(185) \quad z(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \sin tp \, dp \int_0^{\infty} z(t) \sin pt \, dt.$$

Es gilt dies für positive Werte von t (und auch für $t = 0$) für jede beliebige Funktion $z(t)$, doch muß $\int_0^{\infty} z(t) \, dt$ endlich sein. Es ergibt sich aus (183) und (185)

$$(186) \quad f(p) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} z(t) \sin pt \, dt$$

und nach Einführung der Annahme (184) über das Wesen der Strahlung und Integration folgt

$$(187) \quad f(p) = \frac{4}{\pi} A \alpha p_0 \frac{p}{(\alpha^2 + p_0^2 + p^2)^2 - 4 p_0^2 p^2}.$$

Damit ist die Amplitudenverteilung in diesem weißen Lichtstrahl bestimmt. Für $p = 0$ sowohl als für $p = \infty$ ist $f(p) = 0$ und hat für eine Schwingungszahl p_{\max} ein Maximum, und zwar bestimmt sich diese durch

$$p_{\max}^4 - \frac{2}{3} (p_0^2 - \alpha^2) p_{\max}^2 - \frac{1}{3} (p_0^2 - \alpha^2)^2 = 0.$$

119. Zerlegt man diesen weißen Lichtstrahl durch ein Beugungsgitter in ein Spektrum, so muß angenommen werden, daß die Amplituden der monochromatischen Schwingungen in dem Spektrum in demselben Verhältnisse zueinander stehen, in welchem die Amplituden jener monochromatischen Wellen stehen, als deren Superposition man die abklingende Welle von der Schwingungszahl p_0 des weißen Lichtstrahles nach (184) darstellen kann. Da die Amplituden dieser monochromatischen Bestandteile des weißen Lichtes durch $f(p) dp$ dargestellt werden, ist die auf die Längeneinheit des Spektrums zufallende Amplitude der Lichtschwingung durch $f(p) \cdot p$ gegeben, worin p der Gradient der Verteilung der Schwingungszahlen p im Beugungsspektrum ist. Unter Amplitude der Lichtschwingung verstehen wir die Wurzel aus der Intensität des Lichtes. Die bolometrische Wärmewirkung für die Einheit der Breite des Bolometerstreifens ist also durch

$$(188) \quad I^2(p) \cdot p^2 = \frac{10 \pi^2 c_0}{\lambda^4} f^2(p) \cdot \lambda^2 \quad \text{worn } p = 4 \pi c_0 \lambda$$

gedeutet. Hierin ist c_0 die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge im Vacuum

¹ Lommel, *Wied. Ann.* 8 (1872), p. 261. Bei allem wie früher die Verbreiterung der Spektrallinien des Fluoreszenzlichtes durch die Abklingung anzunehmen ist.

Nun ist das Beugungsspektrum proportional den Wellenlängen dispergiert, so daß in demselben der Gradient $\nabla\lambda$ der Wellenlängenverteilung einen konstanten Wert hat. Die Intensitätsverteilung im Spektrum hat daher (abgesehen von einem konstanten Faktor) die Verteilung

$$\frac{16\pi^2 c_0^2}{\lambda^4} f^2(p) = \frac{p^4}{16\pi^2 c_0^2} f^2(p)$$

und wir erhalten für das Emissionsvermögen e_0 eines Körpers, der zufolge einer einzigen gedämpften Eigenschwingung strahlt, nach (187) das Gesetz

$$189) \quad e_0 = K \kappa^2 p_0^2 \frac{p^6}{[(\kappa^2 + p_0^2 + p^2)^2 - 4p_0^2 p^2]^2}.$$

Hierin ist K eine Temperaturfunktion, welche desto größer ist, je größer das Quadrat der Amplitude A der gedämpften Schwingung der weißen Welle [Gleichung (184)] ist, welche der Körper ausstrahlt, und je mehr solche abklingende Wellen von demselben pro Sekunde ausgesendet werden. Es ist also bis auf einen universellen Faktor

$$190) \quad K = A^2 n,$$

worin n die Exzitationszahl genannt werden soll, welche angibt, wieviel abklingende Wellengruppen sich auf einer Strecke von c_0^{cm} Länge folgen, also pro sec. durch einen Querschnitt hindurchtreten.

120. Die Voraussetzungen, auf Grund deren die Gesetze der Wärmestrahlung von Kirchhoff, Boltzmann und Wien abgeleitet wurden, sind keine anderen als das Energieprinzip, Entropieprinzip und die Voraussetzung der Existenz der Temperaturstrahlung, das heißt die merkwürdige Tatsache, daß ein Körper allein deshalb strahlt, weil er eine Temperatur hat, gleichgültig welche Temperatur das umgebende Medium hat, woraus das perpetuum mobile des Strahlungsgleichgewichtes bei der Hohlraumstrahlung folgt. Die Molekulartheorien nehmen das perpetuum mobile allerdings schon bei der Temperaturbewegung der Moleküle an. Viel schwerer ist es vom Standpunkt meiner Theorie, welche die Kontinuität der Materie voraussetzt, die Temperaturstrahlung zu erklären, es gelingt dies aber, wie im folgenden gezeigt werden soll, in exakter Weise. Es muß nur angenommen werden, daß die Dämpfungskonstanten c_i^* und x_i^* in einem Paare $III_i^* IV_i^*$ der Differentialgesetze $III_i IV_i$ negativ sind. Dieses Gleichungspaar $III_i^* IV_i^*$ bestimmt eine Eigenschwingung der Variablen $\bar{\sigma}_i^*$ und $\bar{\tau}_i^*$, deren Schwingungszahl nach § 3 durch

$$p_{0i}^* = -\frac{r_i^* s_i^*}{e_i^* m_i^*} - \frac{1}{4} \left(\frac{x_i^*}{m_i^*} - \frac{c_i^*}{e_i^*} \right)^2$$

bestimmt ist, und gegen die Schwingungszahlen p_{0i} der Lichtschwingungen sehr klein sein möge. Die Dämpfung dieser tiefen Eigenschwingung des Mediums ist

$$\kappa_i^* = \frac{1}{2} \left(\frac{x_i^*}{m_i^*} + \frac{c_i^*}{e_i^*} \right)$$

also negativ. Da nun anfänglich jedenfalls zufällige, wenn auch äußerst kleine Abweichungen $\bar{\sigma}_i^*$ beziehungsweise $\bar{\tau}_i^*$ dieser stofflichen Variablen von ihren Ruhewerten vorhanden sind, so werden diese Eigenschwingungen auftreten, wenn auch anfänglich mit ungemein kleiner Amplitude. Zuzufolge der negativen Dämpfung dieser Schwingungen wächst jedoch ihre Amplitude fortwährend und erreicht bald hohe Werte. Die mittlere Energie dieser Schwingungen ist ausschließlich durch die (quadratische) stoffliche Energie

$$E_{2i}^* = \frac{1}{2} (\bar{\sigma}_i^* : e_i^* + \bar{\tau}_i^* : m_i^* : \bar{\tau}_i^*)$$

bestimmt, da die innere Energie U derselben eine lineare Funktion der Schwingungsvariablen ist. Dem Anwachsen der positiven stofflichen Energie E_{2i}^* entspricht eine fortschreitende Abkühlung des

Mediums. Deckt man durch Wärmezufuhr diesen Verlust, so daß sich eine stationäre Temperatur des Mediums einstellt, so würde die Amplitude dieser negativ gedämpften Eigenschwingung ins Unendliche anwachsen, wenn nicht, wie sogleich gezeigt werden soll, die Wärmestrahlung oder Lichtemission eintreten müßte, welche mit dem Quadrat der Amplitude dieser Eigenschwingung an Intensität gewinnt und, sobald sie die der Wärmezufuhr entsprechende Energie entführt, eine stationäre Amplitude der Eigenschwingung herbeiführt.

121. Der wesentlich negative Energiebetrag

$$(191) \quad \sum_i (c_i^* \tau_i^* : \tau_i^* + \alpha_i^* \tau_i^* : \tau_i^*) \quad \text{wobin } r_i^* + s_i^* = 0, c_i^* < 0, \alpha_i^* < 0,$$

welcher die Energiekonsumption pro Volums- und Zeiteinheit der negativ gedämpften Eigenschwingungen darstellt, darf nicht wie die positive Energieproduktion der positiv gedämpften Eigenschwingungen in der Wärmeleichung V_1 kompensiert werden, da dies eine negative Entropieproduktion ergeben würde, was ausgeschlossen werden muß. Diese Energiekonsumption muß vielmehr in dem anentropischen Differentialgesetze V^* , § 117, kompensiert werden, welches durch den negativ genommenen Wert (191) ergänzt werden muß. Damit ist zwar die ganze Energieverwandlung angegeben, es verwandelt sich die Energie $C^* T^*$ in die Energie E_2^* der negativ gedämpften Eigenschwingungen. Dies kann aber nicht der ganze Energieumsatz sein, denn dann würde sich der strahlende Körper überhaupt nicht abkühlen. Es muß daher noch für einen Umsatz der Energie $C^* T^*$ in Wärmeenergie CT durch einen neuen Energiefluß gesorgt werden. Wir müssen ferner dafür sorgen, daß diese neuen Energieflüsse nur durch räumliche Derivationen erster Ordnung bewirkt werden, zu welchem Zweck wir wieder die dyadische Form dieser Differentialgesetze heranziehen müssen. Die skalare Variable T^* ist der Skalar einer dyadischen Variablen ϑ^*

$$T^* = \vartheta^*.$$

Ferner beteiligt sich an diesen Prozessen noch eine stoffliche Variable τ_i^* , da das Differentialgesetz V_1^* , welches von zweiter Ordnung ist, in zwei Differentialgesetze V^* und IV^* , welche von erster Ordnung sind, zerfallen muß. Die Differentialgesetze für die Fluxionen der Variablen ϑ^* , τ_i^* , ϑ und τ_i lauten

$$V^*) \quad C^* \frac{d\vartheta^*}{dt} + H^* \vartheta^* - \alpha_i^* \tau_i^* - \sum_i (c_i^* \tau_i^* : \tau_i^* + \alpha_i^* \tau_i^* : \tau_i^*) + \sum_i (A_i \tau_i + B_i \tau_i) = -T^* \times h_i^* \tau_i^*$$

$$IV^*) \quad m_i^* \frac{d\tau_i^*}{dt} + \alpha_i^* \tau_i^* = k_i^* \times T^*$$

$$V) \quad C \frac{d\vartheta}{dt} + H \vartheta - \alpha_i \tau_i - \sum_i (c_i \tau_i : \tau_i + \alpha_i \tau_i : \tau_i + r_i + s_i \tau_i : \tau_i) - T \sum_i (a_{0i} \tau_i + b_{0i} \tau_i) = T \times (h_i \tau_i + h_i^* \tau_i^*)$$

$$IV) \quad m_i \frac{d\tau_i}{dt} + \alpha_i \tau_i = -h_i \times T$$

Hierin sind $\vartheta^* = \vartheta - \frac{1}{T^*}$, beziehungsweise $\vartheta = \vartheta - \frac{1}{T}$ die rein anisotropen (das heißt skalarfreien) Teile der Dyaden ϑ^* , beziehungsweise ϑ . Ferner sind h_i , h_i^* und k_i^* , H und H^* , C und C^* , m_i , α_i , m_i^* und α_i^* positive Materialkoeffizienten.

Der Energiefaktor der Gleichungen V^* , IV^* und V ist 1; jener von IV , ist τ_i . Die rotationsdyadischen Derivationen dieser Gleichungen bestimmen daher zusammengenommen nur den Energiefluß

$$(192) \quad \vartheta = -h_i T \tau_{0i}$$

Es ist dies der Energiefluß der Wärmeleitung. Die energetischen Wirkungen der Divergenz des Vektors $k_i^* \tau_i^*$, welcher ein Entropiefluß ist, kompensieren sich.

Der Entropiefaktor der Gleichungen V^* , IV_v^* und IV_v ist gleich Null angenommen, jener des thermischen Differentialgesetzes V ist gleich $\frac{1}{T}I$. Die rotorisch-dyadischen Derivationen der rechten Seiten dieser Gleichungen bestimmen daher den Entropiefluß:

$$193) \quad \mathfrak{S}_v = -h_v \bar{\tau}_{v,r} - h_v^* \bar{\tau}_{v,r}^*$$

122. Die Werte dieser Rotoren $\bar{\tau}_{v,r}$ und $\bar{\tau}_{v,r}^*$ erhält man durch Integration des antisymmetrischen Teiles der Gleichungen IV_v , beziehungsweise IV_v^* . Es ist

$$IV_{v,r}) \quad m_v \frac{d\bar{\tau}_{v,r}}{dt} + x_v \bar{\tau}_{v,r} = 2 h_v \nabla T \quad \text{und daher} \quad \bar{\tau}_{v,r} = e^{-\frac{x_v t}{m_v}} \left(c + \frac{2 h_v}{m_v} \int_0^t \nabla T e^{\frac{x_v t}{m_v}} dt \right)$$

woraus, so wie weiter oben § 100 durch fortgesetzte partielle Integration die Reihenentwicklung:

$$\bar{\tau}_{v,r} = c e^{-\frac{x_v}{m_v} t} + \frac{2 h_v}{x_v} \nabla T - \frac{2 h_v m_v}{x_v^2} \frac{d}{dt} \nabla T + \frac{2 h_v m_v^2}{x_v^3} \frac{d^2}{dt^2} \nabla T - \dots$$

folgt. Hierin ist c eine vektorische Integrationskonstante.

Falls der betrachtete Prozeß schon längere Zeit angedauert hat, ist $[\tau_v]$ und $[\tau_v^*]$ gleich Null und

$$194) \quad \bar{\tau}_{v,r} \doteq \frac{2 h_v}{x_v} \nabla T \quad \text{und ebenso} \quad \bar{\tau}_{v,r}^* \doteq -\frac{2 k_v^*}{x_v^*} \nabla T^*$$

vorausgesetzt, daß der Prozeß quasistationär verläuft, also die Fluxionen von τ_v und τ_v^* klein sind. Der Rotor $\bar{\tau}_{v,r}$ bestimmt den Energiefluß und den Entropiefluß der Wärmeleitung, der Rotor $\bar{\tau}_{v,r}^*$ bestimmt jedoch keinen Energiefluß, aber einen neuen Entropiefluß. Der skalare Teil von V^* hat, nachdem erst die Dyade $\bar{\tau}_v^*$ durch Absinken des eventuell anfänglich gegebenen symmetrischen Teiles $[\tau_v^*]$ derselben nach der Gleichung:

$$IV_v^*) \quad m_v \frac{d[\tau_v^*]}{dt} + x_v [\tau_v^*] = 0$$

rein antisymmetrisch geworden ist, so daß $\bar{\tau}_v^* \doteq -I \times \frac{1}{2} \bar{\tau}_{v,r}^*$ die Form

$$V_s^*) \quad C^* \frac{dT^*}{dt} - \sum_i (c_i^* \bar{\sigma}_i^* : \bar{\sigma}_i^* + x_i^* \bar{\tau}_i^* : \bar{\tau}_i^*) + \sum_i (A_i \bar{\sigma}_{i,s} + B_i \bar{\tau}_{i,s}) = -T \operatorname{div} h_v^* \bar{\tau}_{v,r}^* + T \operatorname{div} \frac{2 h_v^* k_v^*}{m_v^*} \nabla T^*$$

Wenn also der Leitungskoeffizient $\frac{2 h k_v^*}{m_v^*}$ beträchtlichen Wert hat, so wird jede Ungleichförmigkeit der räumlichen Verteilung von T^* sich wärmeleitungsartig oder diffusionsartig, nur vielleicht viel rascher, ausgleichen. Die Energiekonsumption (191) zufolge der negativ gedämpften stofflichen Eigenschwingung $\bar{\sigma}_i^* \bar{\tau}_i^*$ kann also niemals ein allzu starkes Absinken des Zustandes T^* bewirken. Würde ein solches stattfinden, so hätte man dasselbe bemerken müssen und würde die Abhängigkeit der Materialkoeffizienten von dem Zustande T^* und damit diesen selbst längst kennen.

123. Die Wärmeleichung lautet

$$V_s) \quad C \frac{dT}{dt} - x_v \bar{\tau}_v : \bar{\tau}_v - \sum_i (c_i \bar{\sigma}_i : \bar{\sigma}_i + x_i \bar{\tau}_i : \bar{\tau}_i + (r_i + s_i) \bar{\sigma}_i : \bar{\tau}_i) - \\ - T \sum_i (a_{0i} \bar{\sigma}_{i,s} + b_{0i} \bar{\tau}_{i,s}) = T \operatorname{div} (h_v \bar{\tau}_{v,r} + h_v^* \bar{\tau}_{v,r}^*) - T \operatorname{div} \left(\frac{2 h_v^2}{m_v} \nabla T - \frac{2 h_v^* k_v^*}{m_v^*} \nabla T^* \right).$$

Jenes Raumgebiet, in welchem eine negativ gedämpfte Eigenschwingung $\bar{\sigma}_i^* \bar{\tau}_i^*$ stattfindet, erfährt zunächst eine Herabsetzung der stofflichen Energie $C^* T^*$ durch direkte Energieverwandlung, doch geht dieses Sinken von T^* nach obigem nicht zu weit. Jedenfalls aber ist der Gradient von T^* überall

von diesem Raumgebiete nach auswärts gerichtet und ist die Divergenz des Vektors $\frac{2h_v^*k_v^*}{m_v^*} T^*$ negativ. Hieraus ergibt sich nach der Wärme Gleichung V_s) ein fortwährendes Sinken der Temperatur T dieses Raumgebietes, welchem erst durch die eintretende Wärmeleitung ein Ende gesetzt werden kann. Der Wärmeleitungskoeffizient hat nach V_s) den Wert $\frac{2h_v^*k_v^*}{m_v^*}$.

Hiermit ist die Abkühlung eines strahlenden Körpers unter Wahrung der Energiegleichung und der Differentialform des Entropieprinzips erklärt.

Das Absinken der Entropie eines strahlenden Körpers wurde schon von Clausius erkannt. Lohr¹ hat darauf hingewiesen, daß vom Standpunkt der Jaumann'schen Differentialform (165) des Entropieprinzips dieses Absinken der Entropie niemals durch eine negative Entropieproduktion, sondern nur durch eine positive Divergenz eines Entropieflusses erklärt werden darf, da keine partielle Entropieproduktion negativ sein darf, damit es sicher ist, daß die gesamte Entropieproduktion J^* [Gleichung (165)] positiv ist. Über das Wesen dieses neuen Entropieflusses der Strahlung gibt aber Lohr keine verwertbaren Vermutungen.

124. Dieser Entropiefluß der Strahlung ist der Entropiefluß

$$(165) \quad \mathfrak{Z}_v^* = -h_v^* \tau_v^* + \frac{2h_v^*k_v^*}{m_v^*} \nabla T^*.$$

[siehe Gleichung (193) und (194)] Derselbe ist von jedem Körper, der eine negativ gedämpfte Eigenschwingung enthält, in welchem also der Zustand T^* niedriger ist als in der Umgebung, nach auswärts gerichtet und bewirkt das Sinken der Entropie dieses Körpers. Bei quasistationären Vorgängen folgt aus V_s^* und (195) für den mittleren Entropieverlust pro Volums- und Zeiteinheit der Wert:

$$(196) \quad \text{div } \mathfrak{Z}_v^* = \frac{1}{T^*} \sum_i (c_i^* \tau_i^* : \tau_i^* + \alpha_i^* \tau_i^* : \tau_i^*).$$

Der Entropieverlust zufolge der Divergenz des Entropieflusses \mathfrak{Z}_v^* ist also nahezu gleich der Energiekonsumption (191) durch die negativ gedämpfte Eigenschwingung, dividiert durch die absolute Temperatur. Dieses Resultat ist nahezu dasselbe, als wenn man diese negative Energieproduktion direkt in dem Verwandlungsglied der Wärme Gleichung V_s) kompensiert hätte, was aber der Differentialform des Entropieprinzips widersprechen würde.

125. Die stofflichen Differentialgesetze III_v^{*} IV_v^{*} für die Fluxion der Variablen $\tau_i^* \tau_i^*$, welche negativ gedämpfte Eigenschwingungen ausführen, dürfen nicht direkt an die elektromagnetischen Differentialgesetze I und II gekoppelt sein. In diesem Falle wäre die Absorption von Lichtwellen, deren Schwingungszahl ν in der Nähe der Eigenschwingungszahl ν_0^* , der negativ gedämpften Eigenschwingung liegen, negativ, das heißt, diese Strahlen würden sich bei dem Fortschreiten in dem Medium fortwährend verstärken und mit größerer Intensität aus demselben austreten, als sie beim Eintritt hatten, was niemals beobachtet wurde. Die Differentialgesetze III_v^{*} IV_v^{*} dürfen also keine elektromagnetischen Glieder enthalten und sie müssen durch Verwandlungsglieder an die Differentialgesetze III_v IV_v gekoppelt sein welche die Fluxionen der Variablen $\tau_i \tau_i$ bestimmen, die positiv gedämpfte Eigenschwingungen ausführen. Diese sind an die elektromagnetischen Differentialgesetze (siehe § 124) gekoppelt und bestimmen die Absorption des Lichtes. Die Verwandlungs-(Schwingungs- und Dämpfungsglieder von III_v IV_v III_v^{*} und IV_v^{*} müssen also folgendermaßen vervollständigt werden:

$$\text{von III}_v \quad c_0 \tau_i + c_1 \tau_i + n_1' \tau_i^* + n_2' \tau_i^*$$

$$\text{von IV}_v \quad s_0 \tau_i + s_1 \tau_i + n_0' \tau_i^* + n_1' \tau_i^*$$

¹ Z. Lohr, Entropieprinzip und quasistationäres Gleichungssystem, Denkschr. d. Wien Akad. (1916), p. 342 und 415.

$$\begin{aligned} \text{von III}_i^*) & \quad -w_1 \bar{\sigma}_i - w'_2 \bar{\tau}_i + c^* \bar{\sigma}_i^* + r_i^* \bar{\tau}_i^* \\ \text{von IV}_i^*) & \quad -w_2 \bar{\sigma}_i - w'_1 \bar{\tau}_i + s_i^* \bar{\sigma}_i^* + x_i^* \bar{\tau}_i^* \end{aligned}$$

Die neu eingeführten, mit den Koeffizienten w_1 w_2 w'_1 w'_2 behafteten Glieder heben sich weg, wenn man diese Gleichungen mit den Energiefaktoren $\bar{\sigma}_i$: , $\bar{\tau}_i$: , $\bar{\sigma}_i^*$: , beziehungsweise $\bar{\tau}_i^*$: multipliziert und addiert, sie dienen also nur zur Übertragung der stofflichen Energie der Schwingung $\bar{\sigma}_i^*$ $\bar{\tau}_i^*$ auf die Schwingung $\bar{\sigma}_i$ $\bar{\tau}_i$ und umgekehrt, aber bewirken keine Produktionen von stofflicher Energie. Damit sie auch keine Produktion von innerer Energie und keine Entropieproduktion bewirken, müssen die Beziehungen bestehen:

$$\begin{aligned} 197) \quad & f_i w_1 + f'_i w'_2 = 0, & f_i^* w_1 + f_i'^* w_2 = 0 \\ & f_i w_2 + f'_i w'_1 = 0, & f_i^* w'_2 + f_i'^* w'_1 = 0. \end{aligned}$$

Es muß also die Determinante der Koeffizienten w verschwinden und das Verhältnis derselben muß durch das Verhältnis der Energiekonstanten f_i f'_i f_i^* , beziehungsweise $f_i'^*$ der Gleichungen III_i IV_i III_i^{*} , beziehungsweise IV_i^{*} bestimmt sein. Wenn die Koeffizienten w von den stofflichen Variablen unabhängige Konstanten wären, so wären durch diese neuen Schwingungsglieder die vier Differentialgesetze so gekoppelt, daß dadurch nur eine Beeinflussung der beiden Eigenschwingungszahlen p_{0i} und p_{0i}^* und der zugehörigen Dämpfungszahlen und ein simultanes Schwingen aller vier Variablen $\bar{\sigma}_i$ $\bar{\tau}_i$ $\bar{\sigma}_i^*$ $\bar{\tau}_i^*$ eintreten würde, wobei es von Anfangsbedingungen abhängen würde, in welchem Amplitudenverhältnis diese beiden Eigenschwingungen von den Schwingungszahlen p_{0i} und p_{0i}^* auftreten. Derartige Verkoppelungen kommen innerhalb des Systems der Differentialgesetze III_i und IV_i wahrscheinlich vor und bewirken die Aussendung von Doublets oder noch komplizierteren Gruppen von Spektrallinien. Dies würde aber die Beziehung zwischen der negativ gedämpften Eigenschwingung $\bar{\sigma}_i^*$ $\bar{\tau}_i^*$ und der positiv gedämpften Eigenschwingung $\bar{\sigma}_i$ $\bar{\tau}_i$ durchaus nicht richtig darstellen. Letztere ist die emittierende Eigenschwingung, das heißt sie ist die unmittelbare Ursache der Anwendung des Lichtes. Erstere muß die exzitierende Eigenschwingung sein, das heißt sie muß die Ursache der emittierenden Eigenschwingung sein, dieselbe anregen oder exzitieren. Da die emittierende Eigenschwingung $\bar{\sigma}_i$ $\bar{\tau}_i$ positiv gedämpft ist und überdies Energie an das emittierte Licht abgibt, so bedarf sie von Zeit zu Zeit, immer nachdem sie abgeklungen ist, einer neuerlichen Exzitation, damit die Lichtemission fort dauert.

126. Damit die emittierenden Schwingungen $\bar{\sigma}_i$ $\bar{\tau}_i$ frei erfolgen, muß die Energieübertragung von der exzitierenden an die emittierende Schwingung den Charakter einer Stoßerregung haben. Es müssen also die Koppelkonstanten w von den Variablen $\bar{\sigma}_i^*$ und $\bar{\tau}_i^*$ der exzitierenden Schwingung so abhängen, daß sie nahezu Null sind, so lange diese kleine Amplitude hat, aber oberhalb eines gewissen Wertes einer dieser Variablen plötzlich sehr hohe Werte annehmen. Die Form der Funktionen w hat jedenfalls großen Einfluß auf den Charakter der Emission, das heißt auf den Typus des emittierten Spektrums. In dem einfachsten Falle muß

$$w_1 = \frac{\kappa_1}{m - \bar{\sigma}_{i,s}^*}, \quad w_2 = \frac{\kappa_2}{m - \bar{\sigma}_{i,s}^*}, \quad w'_1 = \frac{\kappa'_1}{m - \bar{\sigma}_{i,s}^*}, \quad w'_2 = \frac{\kappa'_2}{m - \bar{\sigma}_{i,s}^*}$$

sein, worin κ_1 , κ_2 , κ'_1 und κ'_2 ungemein kleine Koeffizienten, die eventuell von der Temperatur abhängen können, sind. So lange der Skalar $\bar{\sigma}_{i,s}^*$ klein ist, sind die Koppelkonstanten w nahezu gleich Null, sobald $\bar{\sigma}_{i,s}^*$ den konstanten Wert m nahezu erreicht, werden die Koppelkonstanten w plötzlich ungemein groß.

So lange $\bar{\sigma}_{i,s}^*$ klein ist, also ehe durch die negative Dämpfung der exzitierenden Schwingung dieselbe (unter Abkühlung und Entropieverlust des Mediums) beträchtliche Energie gewonnen hat, beeinflußt daher die exzitierende Schwingung noch gar nicht merklich die emittierenden Schwingungen. Die emittierenden Schwingungen mit der hohen Schwingungszahl p_{0i} , welche positiv gedämpft sind,

haben also Zeit genug, abzuklingen und dabei einen abklingenden Lichtwellenzug auszusenden. Während dieser Zeit ist die exzitierende Schwingung mit der viel kleineren Schwingungszahl p_0 ebenso frei und ihre Energie wächst zufolge der negativen Dämpfung allmählich an. Sobald ihre Amplitude hinreichend groß geworden ist, nehmen die Koppelfunktionen w plötzlich sehr hohe Werte an. Es ist unmöglich, daß die Variable τ_0 den Wert w überschreitet, denn sobald sie sich diesem Werte nähert, nehmen die Glieder $n_1 \tau_0$ und $n_2 \tau_0$ der Gleichungen III₁ und IV₁ hohe Werte an und damit tritt eine rapide Fluxion der Variablen τ_1 und τ_2 der emittierenden Schwingung, also ein rapides Auftreten einer größeren stofflichen Energie derselben ein. Dies geschieht auf Kosten der Energie der exzitierenden Schwingung, hierdurch sinkt τ_0 und hört die Koppelung der emittierenden und exzitierenden Schwingung sogleich wieder auf, womit die Stoßerregung vollzogen ist. Es folgt nun eine verhältnismäßig lange Zwischenzeit, in welcher die erregten emittierenden Schwingungen abklingen und während welcher eventuell eine einzige exzitierende Schwingung stattfindet. Wenn die negative Dämpfung derselben hinreichend stark ist, wird schon nach Vollendung dieser Schwingung wieder eine Stoßerregung der emittierenden Schwingung erfolgen.

Die Zahl w dieser Stoßerregungen pro Zeiteinheit ist dann gleich der Eigenschwingungszahl p^* der exzitierenden Eigenschwingung

$$126) \quad w = p_0^*.$$

127. Eine Bestätigung der periodischen Exzitation der emittierenden Schwingungen liefert die Struktur der Bandenspektren.¹ Wenn die emittierenden Schwingungen nicht rein sinusförmig sind, so wird stets ein kontinuierliches Spektrum ausgesendet (eine beiderseits verbreiterte Spektrallinie oder eine einseitig verbreiterte Spektrallinie) und die Intensitätsverteilung in diesem Spektrum wird durch die Schwingungsform der emittierenden Schwingung bestimmt. Wenn diese nun überdies periodisch mit der Exzitationszahl n pro Sekunde stoßartig angeregt wird, so ist das Fourier'sche Theorem immer noch mit hinreichender Annäherung anwendbar, wenn die Exzitationszahl n so klein ist, daß die emittierende Schwingung in dem Zeitintervall zwischen je zwei Exzitationen nahezu völlig ausklingen kann. Dann ist also die relative Intensitätsverteilung in dem ausgesendeten Spektrum dieselbe als wenn nur eine einzige einmal angeregte und völlig ausklingende emittierende Schwingung derselben Schwingungsform das Licht aussenden würde, doch sind die absoluten Intensitäten desto größer, je größer n ist. Es wird also wieder eine beiderseits oder eine einseitig verbreiterte Spektrallinie ausgesendet. Andererseits ist diese periodisch exziterte, rasch abklingende emittierende Schwingung mit höher Annäherung eine periodische Funktion der Zeit und kann daher nach der Fourier'schen Reihe in einfache Sinusschwingungen zerlegt werden, deren Schwingungszahlen ganzzahlige Vielfache der Exzitationszahl n sind. Es muß also das ausgesendete Spektrum auch nahezu ein Linienspektrum sein, in welchem der Unterschied der Schwingungszahlen zweier aufeinander folgender Linien ein ganzzahliges Vielfaches der Exzitationszahl n ist, die man hiernach bestimmen kann. Das Spektrum wird sich also bei starker Dispersion als Bandenspektrum erweisen.

128. Die einseitige Verbreiterung der Banden (mit scharfer Kante) läßt erkennen, daß die emittierende Schwingung, welche die Bande aussendet, wenig gedämpft ist, daß aber die Schwingungs- und Dämpfungskonstanten $r_1, \gamma_1, \alpha_1, \nu_1$ der Differentialgesetze III₁ und IV₁ dieser emittierenden Schwingung Funktionen der stofflichen Variablen τ_0 der exzitierenden Schwingung (und zwar in gleicher Weise von denselben abhängig) sind. Im Augenblick der Stoßerregung hat die exzitierende Schwingung eine bestimmte Amplitude und τ_0 einen bestimmten Wert, daher ist auch die Schwingungszahl der emittierenden Schwingung eine bestimmte, jene der Kante der Bande. Nun erfolgen während der nur kurz dauernden exzitierenden Schwingung viele Millionen der emittierenden Schwingungen aber mit veränderlicher Schwingungszahl p_0 , da τ_0 veränderlich ist. Ehe eine einzige exzitierende

¹ Vgl. hierzu die Gesetze des Abklingens der Lichtstrahlen. Wied. Abh., Bd. 103 (1844) p. 322.

Halbschwingung vollendet ist, ist die emittierende Schwingung abgeklungen, hat sie nach der ersten exzitierenden Halbschwingung noch merkliche Amplitude, so kann eine Bande mit Kopfkante und Schweifkante ausgesendet werden.

129. Die Differentialgesetze III_i IV_i der emittierenden Schwingung sind durch die in ihnen auftretenden dyadischen Derivationen der elektromagnetischen Vektoren

$$199) \quad \alpha_i \nabla, e \quad , \quad \beta_i \nabla, e \quad , \quad \alpha'_i \nabla, m \quad \text{und} \quad \beta'_i \nabla, m .$$

an die elektromagnetischen Gleichungen I und II gekoppelt und diese sind durch die in ihnen auftretenden vektorischen Derivationen der dyadischen Variablen

$$200) \quad \nabla \cdot (\alpha_i \bar{\sigma}_i + \beta_i \bar{\tau}_i), \text{ beziehungsweise } \nabla \cdot (\alpha'_i \bar{\sigma}_i + \beta'_i \bar{\tau}_i)$$

an die stofflichen Differentialgesetze III_i IV_i gekoppelt.

Zufolge dessen regt ein einfallender Lichtstrahl die Eigenschwingungen der Variablen $\bar{\sigma}_i \bar{\tau}_i$ an, wodurch sich nach Kapitel 8 die höheren optischen Erscheinungen, insbesondere Dispersion und Absorption des Lichtes erklären. Umgekehrt regt die an die elektromagnetischen Schwingungen direkt gekoppelte Eigenschwingung $\bar{\sigma}_i \bar{\tau}_i$ des Mediums die Emission elektromagnetischer Strahlen an. Diese Eigenschwingungen sind nahezu räumlich homogen, das heißt sie mögen in Raumgebieten, welche kleine Bruchteile eines Kubikmillimeters sind, vom Orte unabhängig sein, die Eigenschwingungen ausgedehnterer Körper sind aber inhomogen, das von verschiedenen Stellen derselben emittierte Licht ist inkohärent. Es treten also merkliche Werte der vektorischen Derivationen (200) überall in dem Medium auf, welche sich mit der Schwingungszahl p_{0i} und Dämpfungszahl κ_i der Eigenschwingung ändern. Da sie Glieder der elektromagnetischen Gleichungen I und II sind, so regen sie aufgezwungene elektromagnetische Schwingungen mit der Schwingungszahl p_{0i} und Dämpfungszahl κ_i an, welche als elektromagnetische Erschütterungszentren wirken und die Quellen der emittierten elektromagnetischen Strahlen sind. Es müssen ebensowohl transversale Strahlen (Licht, Wärmestrahlen) als longitudinale elektrische Strahlen (Kathodenstrahlen, Anodenstrahlen) von einem heißen Körper ausgesendet werden, letztere gelangen aber ihrer starken Absorption (geringen Durchdringungsfähigkeit) und geringen Fortpflanzungsgeschwindigkeit wegen nur selten zur Beobachtung. Die von Wehnelt entdeckte Aussendung von Kathodenstrahlen durch glühende negativ geladene Metalloxyde im Vakuum und die von Gehrke und Reichenheim entdeckte Aussendung von Anodenstrahlen stellen (selektive) longitudinale Temperaturstrahlungen dar.

130. Es wurde im obigen nachgewiesen, daß die charakteristische Tatsache der Wärmestrahlung (Verwandlung von Wärme in elektromagnetische Strahlung) qualitativ vollkommen aus den Differentialgesetzen meiner Theorie folgt und daß dieser merkwürdige Vorgang dabei bis zum tiefsten Grunde anschaulich und der Rechnung zugänglich wird. Da diese Differentialgesetze ferner exakt auf das Energieprinzip und auf das Entropieprinzip abgestimmt sind und aus ihnen auch die Tatsache der Reflexion, Dispersion und Absorption der Licht- und Wärmestrahlen folgt, so müssen auch die quantitativen Strahlungsgesetze von Kirchhoff, Boltzmann und W. Wien ohne weiteres Zutun rein deduktiv aus den Differentialgesetzen meiner Theorie folgen. Es können dabei nur mathematische Schwierigkeiten eintreten. So zum Beispiel ist es gegenwärtig nicht möglich, ein exaktes Integral der Differentialgesetze meiner Theorie anzugeben, welches die Hohlraumstrahlung durch eine kleine Öffnung darstellt. Doch kann kein Zweifel sein, daß dieses Integral eine Strahlung darstellen muß, welche der eines absolut schwarzen Körpers gleich ist. Ein nahezu schwarzer Körper ist aber nach meiner Theorie denkbar.

Das hohe Absorptionsvermögen desselben beruht auf dem hohen Werte der Dämpfungskonstante c_i und x_i der stofflichen Differentialgesetze, nicht auf einer metallischen Leitfähigkeit. Das Reflexionsvermögen dieses schwarzen Körpers kann nahezu Null sein. Die Schwingungskonstante r_i s_i , sowie die Dämpfungskonstante c_i x_i sind Funktionen der Temperatur. Wir haben allerdings

in Gleichung (175) einen derartigen Wert der Entropie S angenommen, daß daraus nach (181) folgt, daß die Schwingungs- und Dämpfungskonstanten bei jeder Temperatur im konstanten Verhältnis zueinander bleiben, daß also auch das Verhältnis der Dämpfungszahl z_i zu der Schwingungszahl p_{0i} einer exzitierenden Eigenschwingung (und ebenso das Verhältnis von z_i^* und p_{0i}^* für die exzitierenden Eigenschwingungen) von der Temperatur unabhängig ist

$$(201) \quad \frac{d}{dT} \frac{z_i}{p_{0i}} = 0, \quad \frac{d}{dT} \frac{z_i^*}{p_{0i}^*} = 0.$$

Mit diesem Ansatz haben wir aber offenbar die Lichtemission der Gase von der Betrachtung ausgeschlossen. Sind die Dämpfungskonstanten c_i und x_i nahezu Null, so kann das Gas nur ein Linienspektrum emittieren und wird nach § 60 dieselben Linien selektiv absorbieren. Bei Erhöhung der Temperatur (zum Beispiel im Bogenspektrum) verbreitern sich die Spektrallinien ganz bedeutend, woran man nach Gleichung (187) erkennt, daß die Dämpfungszahl z_i der emittierenden Schwingungen mit der Temperatur stark wächst. Die Schwingungszahl p_{0i} derselben bleibt aber erfahrungsgemäß nahezu konstant, also ist für Gase die Beziehung (201) nicht erfüllt und gilt daher die Beziehung (179) nicht. Bei Gasen sind vielmehr die Schwingungskonstanten r_i, s_i von der Temperatur nahezu unabhängig. Bei schwarzen Körpern ist aber die Beziehung (201) erfüllt.

131. Die Licht- und Wärmestrahlung erfolgt nach meiner Theorie quantenhaft (im Planck'schen Sinne das Wortes). Die Energieabgabe der exzitierenden Schwingung an die emittierende Schwingung muß bei quasistationärer Strahlung gleich sein dem Energiezuwachs der exzitierenden Schwingung in dem Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Exzitationen (Stoßerregungen), also während einer Schwingungsdauer der exzitierenden Schwingung. Dieser Energiezuwachs erfolgt durch die negative Dämpfung dieser Schwingung. Wenn z_i^* die Dämpfungszahl und p_{0i}^* die Schwingungszahl derselben ist, so nimmt ihre Amplitude während einer Schwingungsdauer $1/p_{0i}^*$ im Verhältnis

$$1 : e^{-\frac{z_i^*}{p_{0i}^*}}$$

zu. Da nach (201) das Verhältnis z_i^*/p_{0i}^* von der Temperatur unabhängig ist, so ist das Energiequantum, welches die exzitierende Schwingung an die emittierende Eigenschwingung bei jeder Stoßerregung abgibt, von der Temperatur unabhängig. Dies kann auch für die Lichtemission der Gase gelten.

132. Als ein idealer nahezu schwarzer Körper möge ein Medium bezeichnet werden, dessen Absorption eine sehr starke ist, und dessen Schwingungs- und Dämpfungskonstante r_i^*, s_i^*, c_i^* und x_i^*, r_i, s_i, c_i und x_i sämtlich der absoluten Temperatur proportional sind. Es ist dies weit aus die einfachsten denkbare Art der Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten, weil dann die sämtlichen Glieder der Wärmegleichung V_i^* und des Differentialgesetzes V_i^* der absoluten Temperatur proportional sind, so daß man diese Differentialgesetze mit $1/T$ durchmultiplizieren kann, wodurch die Koeffizienten aller Glieder derselben reine Konstante werden. Es sind dann nach (181) die Entropiefaktoren $\psi(T)$ dieses idealen Mediums der absoluten Temperatur verkehrt proportional

$$(202) \quad \psi(T) = \frac{1}{T}$$

was ebenfalls eine sehr einfache Bedeutung hat. Wir betrachten zunächst ein ideales Medium, welches nur einer einzigen emittierenden stofflichen Eigenschwingung von der Schwingungszahl p_{0i} und der Dämpfungszahl z_i fähig ist. Diese Schwingungszahl p_{0i} kann jedoch auch imaginär sein, ja es tritt dies gerade in dem Falle des nahezu schwarzen Mediums ein. In diesem Falle ist die emittierende Eigenschwingung (184) überperiodisch gedämpft, und zwar ist

$$\xi(t) = \frac{1}{2} A e^{-\frac{z_i}{2p_{0i}} t} \cos \left(\frac{p_{0i}}{2} t \right).$$

Da die Schwingungs- und Dämpfungskonstanten r_i , s_i , c_i und x_i der absoluten Temperatur proportional sind, so muß nicht nur die Dämpfungszahl κ_i , sondern merkwürdigerweise auch die Schwingungszahl p_{0i} der absoluten Temperatur proportional sein:

$$203) \quad \kappa_i = \kappa_0 T, \quad p_{0i} = p_{00} T,$$

worin κ_0 und p_{00} reine Konstante sind. Das gleiche gilt auch für die Schwingungszahl p_{0i}^* der exzittierenden Schwingung und daher auch für die Exzitationszahl n (198)

$$204) \quad n = n_0 T$$

worin n_0 eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist.

133. Das Strahlungsgesetz (189) für das Emissionsvermögen e_0 eines solchen idealen Mediums nimmt daher die Form an:

$$205) \quad e_0 = A^2 n_0 \kappa_0^2 p_{00}^2 T^5 \frac{p^6}{[(\kappa_0^2 T^2 + p_{00}^2 T^2 + p^2)^2 - 4 p_{00}^2 T^2 p^2]^2}$$

Es muß nun festgestellt werden, wie die Anfangsamplitude A der emittierten abklingenden Lichtwelle von der Temperatur abhängt. Nach (177) müssen die Koeffizienten α_i , β_i , α'_i , β'_i sämtlich der Temperaturfunktion $\psi(T)$ verkehrt proportional sein, was eine Forderung des Entropieprinzips ist, die Koeffizienten müssen daher für einen solchen Körper ebenfalls der absoluten Temperatur proportional sein. Es sind dies aber die Koeffizienten der elektromagnetischen Derivationsglieder, welche nach (200) die emittierende Eigenschwingung an die elektromagnetischen Schwingungen koppeln und dadurch die Aussendung der elektromagnetischen Strahlen bewirken. Wenn alle anderen dabei beteiligten Materialkonstanten von der Temperatur unabhängig sind, so muß daher die Amplitude A der emittierten Lichtwelle *et. par.* der absoluten Temperatur proportional sein:

$$206) \quad A = A_0 T,$$

worin A_0 ein von der Temperatur unabhängiger Wert ist. Hiermit folgt aus (205) für das Emissionsvermögen des idealen nahezu schwarzen Mediums das Gesetz:

$$207) \quad e_0 = C_0 T^5 \frac{\left(\frac{p}{T}\right)^6}{\left[\left(\kappa_0^2 + p_{00}^2 + \frac{p^2}{T^2}\right)^2 - 4 p_{00}^2 \frac{p^2}{T^2}\right]^2} \quad \text{worin } C_0 = A_0^2 n_0 \kappa_0^2 p_{00}^2$$

eine von der Temperatur unabhängige positive Konstante ist.¹

134. Es ergibt sich also aus meiner Theorie ein Strahlungsgesetz, welches die allgemeine Form des Wien'schen Strahlungsgesetzes für einen absolut schwarzen Körper:

$$208) \quad e_0 = T^5 f(\lambda \cdot T)$$

hat, da nach (188) $p/T = 4\pi c_0/\lambda \cdot T$ ist. Das Strahlungsgesetz (207) hat die Form

$$209) \quad e_0 = K T^5 \frac{\lambda^2 T^2}{(\lambda^4 T^4 + \alpha \lambda^2 T^2 + \beta)^2}$$

worin:

$$210) \quad K = \frac{(4\pi c_0)^6}{(\kappa_0^2 + p_{00}^2)^4} C_0$$

¹ Es ist zu bemerken, daß p_{00} auch imaginär sein kann, so daß die emittierende Schwingung überaperiodisch gedämpft ist. Dann muß aber auch A_0 imaginär sein, so daß $A_0^2 p_{00}^2$ eine positive Zahl ist. Denn da $\varphi(t)$ (Gl. 184) eine reelle Größe und der Sinus einer imaginären Zahl rein imaginär ist, müssen A_0 und p_0 gleichzeitig imaginär werden.

$$211) \quad \alpha = \frac{(4\pi c_0)^2}{(K_0^2 + P_{00}^2)^2} \cdot (2x_0^2 - 2P_{00}^2) \quad 212) \quad \beta = \frac{(4\pi c_0)^4}{(x_0^2 + P_{00}^2)^2}.$$

Die Wellenlänge λ_{\max} des Emissionsmaximums ergibt sich aus $\partial c_0 / \partial \lambda = 0$ (für $T = \text{const.}$) in der Form des Wien'schen Verschiebungsgesetzes

$$\lambda_{\max} \cdot T = A,$$

wobei die Konstante den Wert

$$213) \quad A = \sqrt{-\frac{\alpha}{6} + \frac{1}{6} \sqrt{\alpha^2 + 12\beta}}$$

hat. Durch Einsetzen dieses Wertes in das Strahlungsgesetz (209) ergibt sich für das Emissionsmaximum

$$c_{0\max} = B T^5,$$

wobei

$$214) \quad B = \frac{27}{2} K \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 12\beta}}{\left(x \sqrt{\alpha^2 + 12\beta} + \frac{\alpha^2}{4} + 4\beta\right)^2}.$$

Um die Energie der Gesamtstrahlung zu bestimmen, bildet man das Integral:

$$215) \quad \int_0^{\infty} c_0 d\lambda = C T^4.$$

Die Konstante C dieses dem Boltzmann-Stephan'schen analogen Gesetzes hat den Wert

$$216) \quad C = \frac{\pi}{2} K \left[\frac{1}{2\delta} \left(\frac{1}{\sqrt{p_2}} + \frac{1}{\sqrt{p_1}} \right) + \frac{2}{\delta^2} \left(\frac{1}{\sqrt{p_2}} - \frac{1}{\sqrt{p_1}} \right) \right],$$

$$\text{wobei } p_2 = \frac{\alpha}{2} + \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - \beta}, \quad p_1 = \frac{\alpha}{2} - \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - \beta}$$

$$217) \quad \text{und } \delta = \alpha^2 - 4\beta > 0.$$

Es wurde hierbei vorausgesetzt, daß die Diskriminante δ positiv ist. Endlich bestimmen wir die Gleichung der Enveloppe der Schar der Strahlungskurven. Dieselbe lautet

$$(\partial c_0 / \partial T) = 0 \quad (\text{für } \lambda = \text{const.}).$$

Für das von ihr abgeschlossene Gebiet ist

$$218) \quad \lambda^2 T^2 \leq \frac{3}{2} \alpha + \sqrt{\frac{9}{4} \alpha^2 + 7\beta}$$

Falls das Ungleichheitszeichen gilt, ist $\partial c_0 / \partial T > 0$, also überhöhen dann die Strahlungskurven höherer Temperaturen jene der niedrigeren Temperaturen, ohne sie zu schneiden, so wie dies bei der Hohlraumstrahlung der Fall ist. Betrachten wir zunächst irgendein spezielles dieser idealen Medien, zum Beispiel jenes, für welches $x_0^2 = P_{00}^2$, oder $\alpha = 0$ ($\delta < 0$) ist. Für diesen Fall ist die Integration (215) leicht besonders auszuführen und es ergibt sich

$$A = \sqrt{\frac{4}{3}\beta}, \quad B = \frac{3^2}{16} \frac{K}{\sqrt{\beta^3}}, \quad C = \frac{1}{3} (\pi \sqrt{2-4}) A B.$$

Für einen absolut schwarzen Körper ist

$$219) \quad C = 4 \cdot 18 \cdot 10^{10} A B$$

Wenn also K und β solche Werte haben, daß die Wellenlänge λ_{\max} der maximalen Strahlung und deren Intensität $c_{0\max}$ für den betrachteten idealen speziellen Körper dieselben Werte, wie für einen schwarzen Körper haben, dann ist die Gesamtintensität $C T^4$ seiner Strahlung 2.79×10^{10} mal kleiner als jene des schwarzen Körpers. Dasselbe Medium sendet also nicht ein kontinuierliches Spektrum, wie

der schwarze Körper, sondern nur eine verbreiterte Spektrallinie aus, die sich aber nach dem Wien'schen Verschiebungsgesetz im Spektrum verschieben würde. Die Schar der Strahlungskurven desselben für verschiedene Temperaturen hätte eine erkennbare Enveloppe, da die Gleichung (218) in dem Beobachtungsbereiche erfüllt sein kann.

135. Damit die Gesamtstrahlung eines nahezu schwarzen Körpers, also die Boltzmann'sche Konstante C desselben den für die Hohlraumstrahlung beobachteten sehr hohen Wert annimmt, muß nach (216) die Diskriminante δ sehr klein, nahezu gleich Null sein.

Nach (211) und (212) folgt aber aus $\alpha^2 - 4\beta \doteq 0$, daß die Eigenschwingungszahl p_0 nahezu Null ist $p_{00} \doteq 0$. Während die Dämpfungszahl κ_0 der emittierenden Schwingung des schwarzen Körpers groß ist, ist die Schwingungszahl p_{00} desselben nahezu gleich Null, das heißt die emittierende Schwingung desselben ist nahezu aperiodisch gedämpft. Es ist, falls δ nahezu gleich Null ist, nach (213) und (215)

$$220) \quad \alpha \doteq 6 A^2 \quad \text{und} \quad K \doteq \frac{5}{54} \alpha B.$$

Aus den für die Hohlraumstrahlung beobachteten Werten

$$A = 0.288 \quad \text{und} \quad B = 2.92 \times 10^{-12} \quad (\text{c. g. s. Celsiusgrad})$$

ergeben sich daher die Werte von α und K , und aus ersterem nach (211) die Dämpfungszahl κ der emittierenden Schwingung des nahezu schwarzen Körpers:

$$\kappa \doteq \kappa_0 T, \quad \text{worin} \quad \frac{\kappa_0}{2\pi} \doteq 1.2 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}.$$

Der Wert von δ ergibt sich aus (216) und (219) zu:

$$\delta \doteq \frac{5\sqrt{3}}{27} \cdot \frac{\pi}{2} \frac{A B}{C} = 0.12 \times 10^{-9}.$$

Da nach (211) und (212)

$$\delta = \alpha^2 - 4\beta = - \left(\frac{8\pi c_0}{\kappa_0^2 + p_{00}^2} \right)^4 \kappa_0^2 p_{00}^2 \doteq - \frac{(8\pi c_0)^4}{\kappa_0^6} p_{00}^2,$$

so ergibt sich ein imaginärer Wert von p_{00} , nämlich:

$$\frac{i p_{00}}{2\pi} = 1.25 \times 10^7 \text{ (sec}^{-1}\text{)}.$$

Diese Überschreitung der eben aperiodischen Dämpfung ist aber gegen die Dämpfungszahl $\kappa_0/2\pi$ sehr klein. Nach (218) und (220) hat die Enveloppe der Schar der Strahlungskurven dieses nahezu schwarzen Körpers die Gleichung

$$\lambda^2 T^2 = \frac{7}{2} \alpha = 21 A^2 \quad \text{oder} \quad \lambda T = 1.32 \text{ (cm Celsiusgrad)}.$$

Diese Enveloppe liegt schon an der Grenze jenes Gebietes, in welchem die Hohlraumstrahlung leicht beobachtet werden kann.¹ Ihre Koordinaten sind für

$T = 500^\circ,$	$1000^\circ,$	$1500^\circ,$	2000° C
$\lambda = 26.4 \mu,$	$13.2 \mu,$	$8.8 \mu,$	$6.6 \mu.$

Der hier betrachtete ideale nahezu schwarze Körper mit einer einzigen etwas überaperiodisch gedämpften emittierenden Eigenschwingung strahlt also nach nahezu demselben Gesetze wie ein absolut schwarzer Körper, insbesondere können die Konstanten A , B und C seiner Strahlungsgesetze

¹ Vgl. Lummer und Pringsheim, Ann. d. Phys. 6 (1901), p. 200.

exakt denselben Wert wie die entsprechenden Konstanten der Hohlraumstrahlung haben. Dennoch ist bei sehr großen Wellenlängen ein Unterschied merklich, indem diese von dem schwarzen Körper meiner Theorie weniger stark absorbiert werden, als von dem Hohlraume. Dies ist ganz natürlich. Alle nicht metallisch leitenden Medien absorbieren nach meiner Theorie die Strahlen sehr großer Wellenlänge z. B. die Hertzschen Strahlen sehr wenig, können also diese unmöglich so stark wie der absolute schwarze Körper ausstrahlen. Endlich ist zu bemerken, daß die natürlichen nahezu schwarzen Körper nicht bloß eine einzige etwas überaperiodisch gedämpfte emittierende Eigenschwingung haben werden, sondern deren mehrere bis viele, deren Strahlungsmaxima viel flacher sein und im ultravioletten Spektrum liegen können. Hierdurch werden die resultierenden Strahlungskurven in dem Gebiete der langen Wellen gehoben und haben keine beobachteten Enveloppe mehr.

V. Theorie der chemischen Erscheinungen.

20. Die chemischen Differentialgesetze.

136. Da in obigen ausgebildete System der Differentialgesetze gilt für einen chemisch einheitlichen Stoff. Für die Superposition zweier oder vieler verschiedener Stoffe im selben Raume muß ein komplizierteres System von Differentialgesetzen gelten. Als homogene Superposition zweier Stoffe müßte eine ideal homogene Durchdringung derselben unter Voraussetzung der absoluten Kontinuität der Materie bezeichnet werden. Da wir über die präzisen Ausdrucksmittel der Differentialgesetze verfügen, können wir die verschiedenen Arten der homogenen Superposition zweier Stoffe im Anschlusse an die Erfahrung exakt unterscheiden. In einem Raume, in welchem nur der Stoff i mit der Dichte ρ_i vorhanden ist, gilt das im obigen entwickelte System der Differentialgesetze, alle Materialkoeffizienten desselben mögen mit dem Index i versehen werden, um anzudeuten, daß sie mit der Dichte ρ_i verschwinden, und von der chemischen Natur des Stoffes i abhängig sind. Macht man zwei solche Stoffe 1 und 2, so kann der Grenzfall eintreten, daß sie hierbei einen einheitlichen Stoff ergeben, den wir dann ihre chemische Verbindung nennen und durch den Doppelindex 12 bezeichnen. Das andere Extrem wäre die vollkommen freie Durchdringung der Stoffe bei ihrer Mischung. In diesem Falle werden in der Mischung die beiden Systeme von Differentialgesetzen, welche den beiden superponierten Stoffen einzeln eigentümlich sind, gleichzeitig und unabhängig von einander gelten. In diesem Raume wäre also auch die Anzahl aller realen physikalischen Variablen verdoppelt. In jedem Punkte des ideal kontinuierlichen Mediums wären zwei Geschwindigkeiten vorhanden: die Geschwindigkeit v_1 des Stoffes 1 und die Geschwindigkeit v_2 des Stoffes 2, ebenso zwei Temperaturen T_1 und T_2 , zwei von einander gänzlich unabhängige elektrische Feldstärken e_1 und e_2 u. s. f. Dieser Fall der freien Durchdringung zweier Stoffe kommt in der Natur nicht vor. Wenn bei der Mischung zweier Stoffe auch keine chemische Verbindung derselben eintritt, so verbinden sich doch viele Differentialgesetze des Systems 1 mit den entsprechenden Differentialgesetzen des Systems 2 zu einheitlichen Differentialgesetzen mit anderen Materialkoeffizienten, die sich meist sehr einfach aus den entsprechenden Koeffizienten der ungemischten Stoffe ableiten. Insbesondere gibt es in jedem Punkte einer Mischung nur eine Geschwindigkeit, nur eine elektrische und magnetische Feldstärke, und nur eine Temperatur. Andere Differentialgesetze bleiben aber in der Mischung völlig getrennt, das heißt die betreffenden Variablen, deren Fluxionen durch diese Gesetze bestimmt werden, sind in doppelter Anzahl vorhanden. Vor allem gilt dies für die Dichten ρ_1 und ρ_2 der gemischten Stoffe, für deren jede einzeln eine Kontinuitätsgleichung gilt. Ferner beruht die Spektralanalyse der Mischungen von Gauss darauf, daß die gemischten Stoffe das Emissions- und Absorptionsvermögen, also überhaupt alle höheren optischen Eigenschaften in der Mischung unabhängig voneinander beherrschen. In Bezug auf die wichtigsten Differentialgesetze III, IV, III' und IV' findet also eine freie

Durchdringung (s. o.) der gemischten Stoffe statt. Es gelten die beiden Systeme dieser Differentialgesetze, welche einzeln in jedem der ungemischten Stoffe gelten, in der Mischung gleichzeitig und unabhängig voneinander, letzteres wenigstens dann, wenn kein Einfluß einer Beimischung auf das Spektrum eines Gases vorhanden ist, außer dem auf die bloße Verdünnung zurückzuführenden. Da es Mischungen von tausenden von Stoffen gibt, so gelten in diesen tausende von Systemen von stofflichen Differentialgesetzen III_i , IV_i gleichzeitig, was durchaus keine Schwierigkeit einführt, da diese Systeme voneinander unabhängig sind und ihr Einfluß auf die physikalischen Differentialgesetze I, II und V sich einfach addiert. Diese Komplikation der Systeme von Differentialgesetzen ist der tatsächlichen Komplikation der Spektren angemessen, und die richtige Art, dieselbe zu beschreiben.

137. Bei der Mischung zweier Stoffe 1 und 2 findet im allgemeinen eine teilweise chemische Verbindung derselben statt, das heißt die Dichten ρ_1 und ρ_2 derselben nehmen, während ein neuer Stoff, das Verbindungsprodukt 12, auftritt und seine Dichte ρ_{12} ansteigt, derartig ab, daß sie nicht mehr die Kontinuitätsgleichung erfüllen. Das Verbindungsprodukt 12 ist in physikalischer Beziehung ein einheitlicher Stoff, so daß also nur drei verschiedene Systeme von stofflichen Differentialgesetzen in der teilweise verbundenen Mischung gelten. In chemischer Beziehung stellt aber bekanntlich das Verbindungsprodukt eine Superposition der zwei Elemente oder Komponenten desselben dar. Dies kann dadurch zu exaktem Ausdruck gebracht werden, daß man vier voneinander unabhängige reale physikalische Variable ρ_1 , ρ_2 , ρ_{12} und ρ_{21} annimmt, deren Fluxionen durch vier angemessene Differentialgesetze bestimmt werden, von welchen die Summen $(\rho_1 + \rho_{12})$ und $(\rho_2 + \rho_{21})$ Kontinuitätsgleichungen erfüllen:

$$VI_1 + VI_{12}) \quad \frac{\delta}{\delta t} (\rho_1 + \rho_{12}) = \frac{d}{dt} (\rho_1 + \rho_{12}) + (\rho_1 + \rho_{12}) \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

$$VI_2 + VI_{21}) \quad \frac{\delta}{\delta t} (\rho_2 + \rho_{21}) = \frac{d}{dt} (\rho_2 + \rho_{21}) + (\rho_2 + \rho_{21}) \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Man kann dann die fundamentale Tatsache der Erhaltung der Stoffe bei chemischen Verbindungen dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die Variable ρ_{12} als die Dichte des gebundenen Anteiles der Komponente 1 und ebenso die Variable ρ_{21} als die Dichte des in dem Verbindungsprodukte enthaltenen Anteiles der Komponente 2 betrachtet. Es sind also vier chemisch verschiedene Stoffe mit den zunächst voneinander unabhängigen Dichten ρ_1 , ρ_2 , ρ_{12} und ρ_{21} miteinander gemischt. Das obige Differentialgesetz $(VI_1 + VI_{12})$ sagt aus, daß sich der Stoff ρ_1 in den Stoff ρ_{12} verwandeln kann, es ist also der Stoff ρ_{12} gewissermaßen eine allotrope Modifikation des Stoffes ρ_1 und das gleiche gilt für die beiden Stoffe mit den Dichten ρ_{21} und ρ_2 . Es gelten aber nicht vier verschiedene Systeme von optischen oder stofflichen Differentialgesetzen III_i , IV_i in dieser Superposition, sondern es gelten nur drei verschiedene Systeme. Die Materialkoeffizienten der stofflichen Differentialgesetze sind, wie oben § 116 ausgeführt wurde, jedenfalls der Dichte des betreffenden Stoffes proportional und verschwinden mit demselben. Dies ist aber der einzige Umstand, wodurch sich das System der stofflichen Differentialgesetze, welche für den Stoff ρ_{12} gelten, von jenen für den Stoff ρ_{21} unterscheiden. Die Stoffe ρ_{12} und ρ_{21} haben daher genau dieselben Materialkoeffizienten, genau dieselben physikalischen Eigenschaften, sie sind daher durch physikalische Mittel nicht entmischbar, zu einem physikalisch einheitlichen Stoffe, dem Verbindungsprodukte, verbunden. In chemischer Beziehung ist aber nach meiner Auffassung das Verbindungsprodukt nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei chemisch verschiedenen Stoffen, deren Dichten ρ_{12} und ρ_{21} voneinander vollkommen unabhängig sind, indem ihre Fluxionen durch voneinander unabhängige Differentialgesetze bestimmt werden, deren Form wir nun kennen lernen wollen.

138. Man kann entweder die Variablen ρ_1 , ρ_2 , ρ_{12} , ρ_{21} oder die Variablen $\rho' = (\rho_1 + \rho_{12})$, $\rho'' = (\rho_2 + \rho_{21})$, ρ_{12} und ρ_{21} als reale Variable ansehen. Es sind ρ' , beziehungsweise ρ'' die gesamten

Dichten der Komponenten, welche die obigen Kontinuitätsgleichungen ($VI_1 + VI_{12}$), beziehungsweise ($VI_2 + VI_{21}$) erfüllen. Es handelt sich also nur um die Aufstellung der zwei Differentialgesetze, welche die Fluxionen der gebundenen Dichten ρ_{12} und ρ_{21} bestimmen. Dieselben müssen (abgesehen von elektolytischen und Diffusionwirkungen) die Form haben:¹

$$VI_{12} \quad \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - I_1 K \rho_1^{\alpha_1} \rho_2^{\alpha_2} + c_{12} \rho_{12} + s_{21} \rho_{21} = 0$$

$$VI_{21} \quad \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - I_2 K \rho_2^{\beta_1} \rho_1^{\beta_2} + c_{21} \rho_{21} + s_{12} \rho_{12} = 0$$

Hierin sind die Dämpfungs- und Schwingungskonstanten c_{12} und c_{21} , s_{21} und s_{12} reine skalare Konstante, ebenso I_1 und I_2 , während K eine Temperaturfunktion ist. Diese Differentialgesetze unterscheiden sich nur wenig von der Differentialgleichung der chemischen Kinetik, welche die Reaktionsgeschwindigkeit und im Falle des chemischen Gleichgewichtes das Guldberg-Waage'sche Massenwirkungsgesetz darstellen, und zwar hauptsächlich dadurch, daß die miteinander verbundenen Dichten als voneinander unabhängige Variable aufgefaßt werden. Ferner sind die Schwingungsglieder $s_{21} \rho_{12}$ und $s_{12} \rho_{21}$ eingeführt, wodurch diese chemischen Differentialgesetze Ähnlichkeit mit einem Paare III, IV₁ der stofflichen Differentialgesetze erhalten und chemische Oszillationen bei jeder Störung des chemischen Gleichgewichtes bestimmt würden. Doch werden wir meist $s_{12} = s_{21} = 0$ setzen, also aperiodischen Ablauf der chemischen Vorgänge annehmen. ρ_1 und ρ_2 sind zunächst unbekannte Funktionen von ρ_1 , ρ_2 , ρ_{12} und ρ_{21} , doch wird sich im allgemeinen ρ_1 nur wenig von ρ_1 und ρ_2 nur wenig von ρ_2 unterscheiden. α_1 und α_2 sind mit Rücksicht auf das Guldberg-Waage'sche Gesetz zwei rationale Zahlen. Aus diesen Differentialgesetzen folgt für den statischen

$$\text{Fall 221) } \quad \begin{aligned} \rho_{12} &= \frac{I_1 c_{21} - I_2 s_{21}}{I_2 c_{12} - I_1 s_{12}} = \frac{A_1}{A_2} \\ \rho_{21} &= \frac{I_2 c_{12} - I_1 s_{12}}{I_1 c_{21} - I_2 s_{21}} = \frac{A_2}{A_1} \end{aligned}$$

Die Dichten der mit einander verbundenen Anteile der Komponenten 1 und 2 stehen im Ruhezustande in konstantem Verhältnis. Die Konstanten A_1 und A_2 sind die Äquivalentgewichte, und da diese den Gay-Lussac'schen Gaskonstanten R_1 , beziehungsweise R_2 der Elemente verkehrt proportional sind, so müssen die Konstanten c_{21} und s_{21} der Gaskonstanten R_2 der Komponente 2, und ebenso c_{12} und s_{12} der Konstanten R_1 proportional sein.

139. Wir wollen nun diese chemischen Differentialgesetze mit dem Energie- und Entropieprinzip in Übereinstimmung bringen und dabei verlangen wir überdies, daß diese Differentialgesetze zusammen mit der Wärmeleichung V_3 und der Bewegungsgleichung O ein in dem einfachsten Falle in sich energetisch und entropisch geschlossenes Gleichungssystem bilden sollen. Dasselbe hat die allgemeine Form:

$$\begin{aligned} VI_{12} \quad & \frac{d\rho_{12}}{dt} + \rho_{12} \operatorname{div} v + f_1 = 0 & VI_{21} \quad & \frac{d\rho_{21}}{dt} + \rho_{21} \operatorname{div} v + f_2 = 0 \\ VI_1 \quad & \frac{d\rho_1}{dt} + \rho_1 \operatorname{div} v - f_1 = 0 & VI_2 \quad & \frac{d\rho_2}{dt} + \rho_2 \operatorname{div} v - f_2 = 0 \\ V_3 \quad & \rho \frac{dT}{dt} + P^0 \operatorname{div} v + f - \rho (T^0 - T) = T \operatorname{div} \lambda - T^0 \operatorname{div} \lambda - T^0 \operatorname{div} v + P^0 = 0. \end{aligned}$$

Hierin sind f_1 und f_2 die Verwandlungsglieder der chemischen Differentialgesetze, ihre spezielle Form wurde weiter oben in Gleichung VI_{12} und VI_{21} angegeben. Gleichung V_3 ist eine vereinfachte Form der Wärmeleichung, P^0 und f sind Funktionen der skalaren realen Variablen dieses Systems; f ist ein Teil des Verwandlungsgliedes der Wärmeleichung, das heißt, f enthält keine Deri-

¹ Vgl. die in der Einleitung erwähnte Gleichungssystem (Weizsäcker, Bd. 120, S. 465 [1911]).

variationen der Variablen. $\lambda (\nabla T)^2$ ist die nichtumkehrbare Wärmeproduktion bei der Wärmeleitung, λ ist die Wärmeleitfähigkeit. Bei der Bildung der Energiegleichung müssen diese Differentialgesetze, beziehungsweise mit den Energiefaktoren

$$\frac{\partial U}{\partial \rho_{12}}, \quad \frac{\partial U}{\partial \rho_{21}}, \quad \frac{\partial U}{\partial \rho_1}, \quad \frac{\partial U}{\partial \rho_2}, \quad 1 \quad \text{und} \quad v.$$

multipliziert und addiert werden. Es muß $C = \partial U / \partial T$ sein.

Die Fluxionsglieder geben hierbei die totale Fluxion der inneren Energie U und der Bewegungsenergie an die Energiegleichung ab. Die Deformationsglieder, das sind die Glieder, welche $\text{div } v$ enthalten, müssen nach Multiplikation mit den Energiefaktoren zusammengenommen den Wert $(P+U) \text{div } v$ an die Energiegleichung abgeben, welcher den aus der Bewegungsgleichung stammenden Energiewert $v \cdot \nabla P$ zu der Divergenz des dynamischen Energieflusses Pv und die totale Fluxion der inneren Energie zu der materiellen Fluxion ergänzt. Dies gibt die Bedingung:

$$222) \quad \rho_{12} \frac{\partial U}{\partial \rho_{12}} + \rho_{21} \frac{\partial U}{\partial \rho_{21}} + \rho_1 \frac{\partial U}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial U}{\partial \rho_2} + p'' = P + U.$$

Die Verwandlungsglieder der Differentialgesetze müssen nach Multiplikation mit den Energiefaktoren zusammengenommen sich aufheben. Hieraus folgt die Bedingung:

$$223) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \rho_{12}} - \frac{\partial U}{\partial \rho_1} \right) f_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial \rho_{21}} - \frac{\partial U}{\partial \rho_2} \right) f_2 + f = 0$$

140. Bei der Bildung der Entropiegleichung müssen die Differentialgesetze, beziehungsweise mit den Entropiefaktoren

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_{12}}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_1}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_2}, \quad \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad 0$$

multipliziert und addiert werden. Es muß

$$224) \quad \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T}$$

sein. Die Fluxionsglieder ergeben hierbei die totale Fluxion der Entropie S . Die Deformationsglieder müssen den Wert $S \text{div } v$ ergeben, welcher diese totale Fluxion zu der materiellen Fluxion ergänzt. Dies gibt die Bedingung:

$$225) \quad \rho_{12} \frac{\partial S}{\partial \rho_{12}} + \rho_{21} \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}} + \rho_1 \frac{\partial S}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial S}{\partial \rho_2} + \frac{p''}{T} = S.$$

Die Verwandlungsglieder müssen sich kompensieren oder einen wesentlich positiven Wert ergeben. Dies fordert:

$$226) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \rho_{12}} - \frac{\partial S}{\partial \rho_1} \right) f_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial \rho_{21}} - \frac{\partial S}{\partial \rho_2} \right) f_2 + \frac{f}{T} = -J_1^2.$$

Hierin ist J_1^2 eine positive Entropieproduktion, zu welcher noch die Entropieproduktion $\lambda (\nabla T)^2 / T$ bei der Wärmeleitung kommt.

Man kann aus diesen vier Bedingungsgleichungen zunächst die unbekannt Funktionen f und p'' der Wärmeleitung eliminieren, indem man (225) und (226) mit $-T$ multipliziert und zu (222) und (223) addiert. Hierdurch treten die Funktionen:

$$227) \quad z_{12} = \frac{\partial U}{\partial \rho_{12}} - T \frac{\partial S}{\partial \rho_{12}}, \quad z_{21} = \frac{\partial U}{\partial \rho_{21}} - T \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}}$$

$$z_1 = \frac{\partial U}{\partial \rho_1} - T \frac{\partial S}{\partial \rho_1}, \quad z_2 = \frac{\partial U}{\partial \rho_2} - T \frac{\partial S}{\partial \rho_2}$$

auf, welche mit die thermodynamischen Potentiale der vier Stoffe mit den Dichten $\rho_1, \rho_{12}, \rho_2$ und ρ_{21} numerisch kann und die Bedingungsgleichungen reduzieren sich auf:

$$228) \quad \rho_{12} z_{12} + \rho_{21} z_{21} + \rho_1 z_1 + \rho_2 z_2 = P + U - TS$$

$$229) \quad (z_{12} - z_1) f_1 + (z_{21} - z_2) f_2 = T f^2.$$

Aus der Definition 227) der thermodynamischen Potentiale folgt

$$230) \quad dS = \frac{1}{T} (dU - (z_{12} d\rho_{12} + z_{21} d\rho_{21} + z_1 d\rho_1 + z_2 d\rho_2)).$$

Es ist besonders durch die Untersuchungen von Helmholtz und Gibbs bekannt, daß die Differenzen (beziehungsweise Gradienten) der thermodynamischen Potentiale das Gleichgewicht aneinandergrenzender Phasen einer Mischung, die Diffusion, die Kontaktelektromotorischen Kräfte usw. bestimmen. Hiernach hat das thermodynamische Potential z_i eines Stoffes eine analoge und gleich wichtige Bedeutung wie der Partialdruck P_i desselben. Beide Variable z_i und P_i sind zwar keine realen physikalischen Variablen, das heißt ihre Fluxion tritt nicht in den Differentialgesetzen auf, wohl aber ihre räumliche Derivation (ihre Gradient).

III. Um das thermochemische Gleichungssystem VI, V_s in einfachster Weise auf das Energieprinzip und Entropieprinzip abzustimmen,¹ führen wir statt der realen Variablen $\rho_{12}, \rho_{21}, \rho_1$ und ρ_2 vier neue voneinander unabhängige Variable ein, welche in folgender Weise definiert sind:

$$231) \quad \tilde{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \rho_{12} & \rho_{21} \\ A_1 & A_2 \end{pmatrix}, \quad \hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \rho_{12} & \rho_{21} \\ A_1 & A_2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\rho}_1 = \frac{\rho_1}{A_1} + \tilde{\rho}, \quad \hat{\rho}_2 = \frac{\rho_2}{A_2} - \tilde{\rho}.$$

Die Bedeutung dieser Variablen ist leicht ersichtlich. Vor allem stellt $\tilde{\rho}$ die Abweichung von dem normalen Zusammensetzungsverhältnis der Verbindung dar. Im Ruhezustande ist $\tilde{\rho} = 0$ oder $\rho_{12}/A_1 = \rho_{21}/A_2$ bei allen Störungen des chemischen Gleichgewichtes und bei allen später zu berücksichtigenden elektrolytischen Veränderungen und Diffusionsvorgängen ist aber $\tilde{\rho}$ von Null verschieden und eine wichtige von den anderen realen Variablen unabhängige Variable meiner Theorie, welche sich eben dadurch von der klassischen Theorie unterscheidet, nach welcher $\tilde{\rho}$ stets gleich Null angenommen wird. $\hat{\rho}$ stellt eine Variable dar, welche im allgemeinen Falle an Stelle der Äquivalentkonzentration des Verbindungsproduktes tritt. $\hat{\rho}_1$ und $\hat{\rho}_2$ sind jene Funktionen, welche in dem Guldberg-Waage'schen Gliede meiner Differentialgesetze VI₁₂ und VI₂₁ an die Stelle von ρ_1 und ρ_2 treten, und welche mit diesen Äquivalentkonzentrationen der freien Anteile der Elemente zusammenfallen, wenn $\tilde{\rho}$ verschwindet. Wir gewinnen aus dem System der Dichtegleichungen VI, leicht folgendes System von Differentialgesetzen für die neuen Variablen:

$$\widehat{VI)} \quad \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} - K \hat{\rho}_1^c \hat{\rho}_2^s + (c+s) \tilde{\rho} = 0$$

$$\widehat{VI)} \quad \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + (c-s) \tilde{\rho} = 0$$

$$\widehat{VI_s)} \quad \frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} + K \hat{\rho}_1^c \hat{\rho}_2^s - (c+s) \tilde{\rho} = 0$$

$$\widehat{VI_s)} \quad \frac{\partial \hat{\rho}_2}{\partial t} + K \hat{\rho}_1^c \hat{\rho}_2^s - (c+s) \tilde{\rho} = 0$$

¹ Eine thermodynamisch und mathematisch gleichwertige Gleichungssystem, dies Denksch., Bd. 103, p. 361 ff (1916) ist es nicht gewesen, wenn Fortschritt in diese Richtung zu werden. Er beruht darauf, die eigentlichen für meine Theorie charakteristischen Variablen, und Gleichungssysteme, während welches das gewichtprozentuale Verhältnis der Elemente variabel ist mit dem Entropieprinzip in Übereinstimmung zu bringen.

Es wurden dabei der Einfachheit wegen folgende Verfügungen über die Materialkonstanten getroffen: $f_1 = A_1$, $f_2 = A_2$, $c_{12} = c_{21} = c$ und $(A_1/A_2) s_{12} = (A_2/A_1) s_{21} = s$.

Allerdings gehen zufolge dieser Annahmen die rein chemischen Oszillationen verloren, woran aber wenig liegt. Nach Gleichung \widehat{VI}) erfolgt die Ausgleichung der Abweichungen \hat{p} vom normalen Zusammensetzungsverhältnis nach jeder Störung des chemischen Gleichgewichtes aperiodisch. Es muß $c > s$ sein und man kann auch $s = 0$ setzen. Man erkennt die Ähnlichkeit der Gleichungen \widehat{VI}_1), \widehat{VI}_1) und \widehat{VI}_2) mit dem Differentialgesetz der Reaktionsgeschwindigkeit der klassischen Theorie. Man ersieht hieraus, daß die innere Energie U die Entropie S , der Druck P und die thermodynamischen Potentiale z_i nicht einfache Funktionen der Variablen ρ_{12} , ρ_{21} , ρ_1 und ρ_2 sind, sondern daß sie einfache Funktionen der Variablen \hat{p} , \hat{p}_1 und \hat{p}_2 sind, und daß sie ebenso von diesen neuen Variablen abhängen wie in der klassischen Theorie von ρ_{12} , ρ_1 und ρ_2 , außerdem werden diese Funktionen aber noch Glieder enthalten, welche von \hat{p} abhängen und für welche es kein Vorbild in der klassischen Theorie gibt. Es ist im einfachsten Falle:

$$233) \quad U = u \hat{p} + u_1 \hat{p}_1 + u_2 \hat{p}_2 + (C \hat{p} + C_1 \hat{p}_1 + C_2 \hat{p}_2) T + \hat{p}^2 F_1(T)$$

$$234) \quad S = (C \hat{p} + C_1 \hat{p}_1 + C_2 \hat{p}_2) \log T - R \hat{p} \log \hat{p} - R_1 \hat{p}_1 \log \hat{p}_1 - R_2 \hat{p}_2 \log \hat{p}_2 + \hat{p}^2 F_2(T)$$

$$235) \quad P = (R \hat{p} + R_1 \hat{p}_1 + R_2 \hat{p}_2) T - \hat{p}^2 (T F_2(T) - F_1(T)).$$

Sämtliche Koeffizienten dieser Funktionen sind im einfachsten Falle positive reine Konstante. Die Beziehung (224) fordert, daß

$$236) \quad \frac{\partial F_2}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial F_1}{\partial T}.$$

Es folgt aus (233) und (235) nach den Definitionen (227)

$$237) \quad \begin{aligned} \hat{z} &= \frac{\partial U}{\partial \hat{p}} - T \frac{\partial S}{\partial \hat{p}} = \hat{z}' + R T \log \hat{p} \\ \hat{z}_1 &= \frac{\partial U}{\partial \hat{p}_1} - T \frac{\partial S}{\partial \hat{p}_1} = \hat{z}'_1 + R_1 T \log \hat{p}_1 \\ \hat{z}_2 &= \frac{\partial U}{\partial \hat{p}_2} - T \frac{\partial S}{\partial \hat{p}_2} = \hat{z}'_2 + R_2 T \log \hat{p}_2 \end{aligned}$$

worin:

$$\hat{z}' = u + C T (1 - \log T) + R T$$

$$\hat{z}'_1 = u_1 + C_1 T (1 - \log T) + R_1 T$$

$$\hat{z}'_2 = u_2 + C_2 T (1 - \log T) + R_2 T. \quad \text{Ferner folgt:}$$

$$238) \quad \hat{z} = \frac{\partial U}{\partial \hat{p}} - T \frac{\partial S}{\partial \hat{p}} = -2 \hat{p} (T F_2(T) - F_1(T))$$

und es muß gefordert werden, daß

$$239) \quad T F_2(T) - F_1(T) > 0.$$

Es ist zu bemerken, daß man allgemeiner in (233) (234) und (235) statt \hat{p}^2 irgendeine Funktion $\varphi(\hat{p})$ setzen kann, welche die Bedingung erfüllt:

$$\hat{p} d\varphi/d\hat{p} > 0.$$

Die Bedingungen (236) und (239) können zum Beispiel am einfachsten erfüllt werden durch $F_1(T) = f T^2$, $F_2(T) = 2f T$, $f > 0$. Die Bedingung (228) lautet nun:

$$240) \quad \hat{p} \hat{z} + \hat{p}_1 \hat{z}_1 + \hat{p}_2 \hat{z}_2 + \hat{z} \hat{p} = U + P - TS$$

und ist erfüllt. Die Bedingung (229) lautet jetzt:

$$(241) \quad \left(-\frac{\dot{z}}{T} + \frac{\dot{z}_1}{T} + \frac{\dot{z}_2}{T} \right) (K \dot{\rho}_1^{\alpha_1} \dot{\rho}_2^{\alpha_2} - (c+s)\dot{\rho}) - \frac{\dot{z}}{T} (c-s)\dot{\rho} > 0$$

und ist erfüllt, wenn

$$(242) \quad R \log \frac{K}{c+s} = -\frac{z'}{T} + \frac{z_1'}{T} + \frac{z_2'}{T} \text{ und wenn } (243) \quad x_1 = \frac{R_1}{R}, \quad x_2 = \frac{R_2}{R}.$$

Damit ist das Problem gelöst. Es bleibt nur noch übrig, die Funktionen p'' und f der Wärmeerschöpfung V_1 aus den Bedingungen (222) und (223) zu berechnen. Es ergibt sich:

$$p'' = P + U - \dot{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} - \dot{\rho}_1 \frac{\partial U}{\partial \rho_1} - \dot{\rho}_2 \frac{\partial U}{\partial \rho_2} - \dot{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} \text{ oder}$$

$$p'' = (K \dot{\rho} + R_1 \dot{\rho}_1 + R_2 \dot{\rho}_2) T - \dot{\rho}^2 T F_2(T), \text{ und ferner}$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial \rho} - \frac{\partial U}{\partial \rho_1} - \frac{\partial U}{\partial \rho_2} \right) (K \dot{\rho}_1^{\alpha_1} \dot{\rho}_2^{\alpha_2} - (c+s)\dot{\rho}) - \frac{\partial U}{\partial \rho} (c-s)\dot{\rho}$$

$$\text{oder} \quad f = (u - u_1 - u_2 + (C - C_1 - C_2)T) (K \dot{\rho}_1^{\alpha_1} \dot{\rho}_2^{\alpha_2} - (c+s)\dot{\rho}) - 2\dot{\rho}^2 F_1(T).$$

Wir kehren nun für das Folgende wieder zu dem System der realen Variablen $\rho_1, \rho_2, \rho_{12}$ und ρ_{21} zurück, indem wir die Hilfsvariablen $\dot{\rho}_1, \dot{\rho}_2, \dot{\rho}$ und $\dot{\rho}$ in den Funktionen U, S, p, p'' und f nach (231) durch die realen Variablen ersetzt denken.

21. Entwurf einer Theorie der chemischen und photochemischen Erscheinungen.

142. Die Differentialgesetze VI₁ beschreiben nur die Dichteänderungen, welche bei dem chemischen Vorgang stattfinden, nicht aber diesen selbst. Das wesentliche eines chemischen Vorganges ist die Transmutation der Stoffe, das ist die Veränderung der Materialkonstanten desselben, das sind Koeffizienten der Glieder der physikalischen Differentialgesetze, welche bei vielen physikalischen Vorgängen aber nicht bei den chemischen Vorgängen als reine Konstante angesehen werden können. Die Materialkonstanten müssen Funktionen besonderer von uns bisher nicht betrachteter realer Variablen Z sein, welche wir als chemische Zustandsvariable bezeichnen und welche den chemischen Zustand eines Stoffes, ja vielleicht den Stoff selbst, ausreichend charakterisieren. Wir bleiben bei der ersteren, weil der weitgehenden Annahme stehen und betrachten die chemischen Zustände Z_1 und Z_2 die Elemente 1 und 2 in freiem Zustande als gegebene Konstante. Die chemischen Zustände Z_{12} , beziehungsweise Z_{21} der gebündelten Anteile der beiden Elemente betrachten wir aber als unabhängige reale Variable, deren Anfangswert beliebig gegeben sein können und deren Fluxionen durch besondere Differentialgesetze bestimmt werden, welche die allgemeine Form:

$$VII_{12}) \quad \frac{dZ_{12}}{dt} + p_{12} \operatorname{div} v + F_{12} = 0$$

$$VII_{21}) \quad \frac{dZ_{21}}{dt} + p_{21} \operatorname{div} v + F_{21} = 0$$

haben müssen und welche an das thermodynamische Gleichungssystem V₁, VI₁ energetisch und entropisch angeschlossen werden müssen. Die innere Energie U und die Entropie S werden auch von Z_{12} und Z_{21} abhängen. Wir definieren die zu diesen Variablen gehörenden thermodynamischen Potentiale durch

$$(244) \quad Z_{12} = \frac{\partial U}{\partial Z_{12}} - T \frac{\partial S}{\partial Z_{12}}, \quad Z_{21} = \frac{\partial U}{\partial Z_{21}} - T \frac{\partial S}{\partial Z_{21}}.$$

Damit die Bedingung (229) unverändert bleibt, müßten die Verwandlungsglieder F_{12} und F_{21} für sich die Bedingung erfüllen

$$245) \quad Z_{12} F_{12} + Z_{21} F_{21} \equiv 0$$

Im übrigen wird der Druck P durch die Bedingung (228) bestimmt, zu welcher jetzt noch die Glieder $Z_{12} p_{12} + Z_{21} p_{21}$ treten, ebenso werden die Bedingungsgleichungen (222), beziehungsweise (223) durch die Glieder $p_{12} \frac{\partial U}{\partial \chi_{12}} + p_{21} \frac{\partial U}{\partial \chi_{12}}$ beziehungsweise $F_{12} \frac{\partial U}{\partial \chi_{12}} + F_{21} \frac{\partial U}{\partial \chi_{21}}$ erweitert und ergeben dann geänderte Werte der Funktionen p'' und f der Wärme Gleichung V_s . Die Verwandlungsglieder F_{12} und F_{21} der chemischen Gleichungen VII müssen die allgemeine Form haben:

$$246) \quad F_{12} = F_{12}(a_{12}) \quad \text{worin} \quad a_{12} = \chi_{12} - \varphi_{12} \left(\frac{\rho_{21}}{\rho_{12}} \right)$$

$$F_{21} = F_{21}(a_{21}) \quad \text{worin} \quad a_{21} = \chi_{21} - \varphi_{21} \left(\frac{\rho_{12}}{\rho_{21}} \right)$$

und müssen mit ihren Argumenten a_{12} , beziehungsweise a_{21} wachsen, abnehmen und verschwinden;

$$dF_{12}/da_{12} > 0, \quad dF_{21}/da_{21} > 0, \quad F_{12}(0) = 0, \quad F_{21}(0) = 0.$$

Dann wirken die Verwandlungsglieder F_{12} und F_{21} als Dämpfungsglieder auf die Annäherung an Gleichgewichtszustände hin, in welchen sie Null sind. Die variablen chemischen Zustände χ_{12} und χ_{21} der gebundenen Anteile ρ_{12} und ρ_{21} der Komponenten 1 und 2 werden nach (246) und nach VII₁₂ VII₂₁ durch das bei raschen chemischen Vorgängen variable Zusammensetzungsverhältnis ρ_{12}/ρ_{21} des Verbindungsproduktes bestimmt. Im Gleichgewichtsfalle müssen die statisch verbundenen Elemente physikalisch gleichartig sein, es muß also im Ruhefalle $\chi_{12} = \chi_{21}$ sein. Dies erlegt den Funktionen φ_{12} und φ_{21} die Bedingung auf:

$$247) \quad \varphi_{12} (A_2/A_1) = \varphi_{21} (A_1/A_2).$$

Um die Kontinuität der Änderung der Materialeigenschaften einer Komponente bei allmählichem Zusatz geringer Mengen der zweiten Komponente zu sichern, wird man ferner verlangen wollen, daß:

$$248) \quad \varphi_{12}(0) = \chi_1 \quad \text{und} \quad \varphi_{21}(0) = \chi_2$$

ist. In dem einfachsten Falle könnte

$$F_{12} = (\rho_{12} + \rho_{21}) \chi_{12} - \rho_{12} \chi_1 - \frac{A_1 \rho_{21}^2}{A_2 \rho_{12}} \chi_2 \quad \text{und} \quad F_{21} = (\rho_{21} + \rho_{12}) \chi_{21} - \rho_{21} \chi_2 - \frac{A_2 \rho_{12}^2}{A_1 \rho_{21}} \chi_1$$

sein. In diesem Falle wäre allerdings $\varphi_{12}(\infty) = \infty$ und $\varphi_{21}(\infty) = \infty$.

143. Die photochemischen Erscheinungen bestehen in einer Verwandlung elektromagnetischer Strahlungsenergie in chemische Energie statt in Wärme. Es muß daher die irreversible Energieproduktion:

$$Q_2 = \sum_i (c_i \bar{\sigma}_i : \bar{\sigma}_i + x_i \bar{\tau}_i : \bar{\tau}_i + (r_i + s_i) \bar{\sigma}_i : \bar{\tau}_i),$$

welche zufolge der Absorption elektromagnetischer Strahlen, aber auch zufolge der Zähigkeit des Mediums bei raschen Deformationen auftritt, nur zu dem echten Bruchteile q in der Wärme Gleichung V_s , zu dem restlichen Bruchteile $(1 - q)$ aber in den chemischen Differentialgesetzen VI₁ kompensiert sein. Dann entsteht als Äquivalent für den Verlust von Strahlungsenergie bei der Absorption neben der Absorptionswärme $q Q_2$ auch chemische Energie, und zwar pro Volums- und Zeiteinheit im Betrage:

$$(1 - q) Q_2 = \left(\frac{\partial U}{\partial \rho_1} - \frac{\partial U}{\partial \rho_{12}} \right) \frac{\delta \rho_1}{\delta t} + \left(\frac{\partial U}{\partial \rho_2} - \frac{\partial U}{\partial \rho_{21}} \right) \frac{\delta \rho_2}{\delta t}.$$

Das Verwandtschaftsglied der Wärme Gleichung V_2 erhält dann die Form:

$$(1) \quad V_2) \quad f_2 = f - q Q_2 \quad \text{statt } f.$$

Die Verwandtschaftsglieder der chemischen Differentialgesetze erhalten die Form:

$$(2) \quad VI_{12}) \quad (f_1) = f_1 + t_1 X = -t_1 (K \hat{\rho}_1^{a_1} \hat{\rho}_2^{a_2} - X) + c_{12} \rho_{12} + s_{21} \rho_{21}$$

$$(3) \quad VI_{21}) \quad (f_2) = f_2 + t_2 X = -t_2 (K \hat{\rho}_2^{a_2} \hat{\rho}_1^{a_1} - X) + c_{21} \rho_{21} + s_{12} \rho_{12}$$

$$(4) \quad VI_1) \quad - (f_1) = -f_1 - t_1 X$$

$$(5) \quad VI_2) \quad - (f_2) = -f_2 - t_2 X,$$

$$\text{wobei} \quad X = \frac{(1-q) Q_2}{t_1 (\partial U / \partial \rho_1 - \partial U / \partial \rho_{12}) + t_2 (\partial U / \partial \rho_2 - \partial U / \partial \rho_{21})}.$$

Allerdings muß dann in der thermodynamischen Bedingungsgleichung (229) (f_1), beziehungsweise (f_2) an die Stelle von f_1 , beziehungsweise f_2 treten.

Im Falle stationärer Durchleuchtung des Mediums kann ein geänderter stationärer photochemischer Dissoziationszustand desselben eintreten, in welchem nach VI_{12}

$$\partial \rho_{12} / \partial t = t_1 (K \hat{\rho}_1^{a_1} \hat{\rho}_2^{a_2} - X) - c_{12} \rho_{12} - c_{21} \rho_{21} = 0$$

ist, während diesem verwandelt sich die absorbierte Strahlungsenergie nur in Wärme. Man ersieht hieraus, daß X also $(1-q)$ gleichzeitig mit ρ_{12} und ρ_{21} verschwinden muß, daß also die chemische Absorption des Lichtes von dem Verbindungsprodukte und nicht von den freien Anteilen ρ_1, ρ_2 der Elemente ausgeübt wird.

22. Theorie der Elektrolyse.

144. Die chemischen Differentialgesetze VI_x sind ebenso wie die stofflichen Differentialgesetze III_x, IV_x und die Wärme Gleichung V_x direkt an das elektrische Differentialgesetz I gekoppelt, und zwar durch räumliche Derivationen des elektrischen Feldes, welche in ihnen auftreten und welchen in dem elektrischen Differentialgesetz räumliche Derivationen der chemischen und stofflichen Variablen energetisch entsprechen. Das in sich geschlossene Gleichungssystem, welches die rein chemischen, thermochemischen und elektrochemischen Erscheinungen darstellt, umfaßt außer der Bewegungsgleichung O_1 und den chemischen Schlußgleichungen VII_{12}, VII_{21} , welche wir hier nicht ansprechen, folgende Differentialgesetze:

$$O) \quad \epsilon \frac{d\epsilon}{dt} + \epsilon \frac{d\sigma}{dt} + \gamma \epsilon + \sum_x \gamma_x \nabla (v_x' + v_x'') = \epsilon_0 \operatorname{rot} m$$

$$V_{12}) \quad \frac{d\rho_{12}}{dt} + \rho_{12} \operatorname{div} v + t_{12} \operatorname{div} \gamma_{12} \epsilon + f_1 = 0$$

$$V_{21}) \quad \frac{d\rho_{21}}{dt} + \rho_{21} \operatorname{div} v + t_{21} \operatorname{div} \gamma_{21} \epsilon + f_2 = 0$$

$$VI_1) \quad \frac{d\rho_1}{dt} + \rho_1 \operatorname{div} v + t_1 \operatorname{div} \gamma_1 \epsilon - f_1 = 0$$

$$VI_2) \quad \frac{d\rho_2}{dt} + \rho_2 \operatorname{div} v + t_2 \operatorname{div} \gamma_2 \epsilon - f_2 = 0$$

$$V_1) \quad \epsilon \frac{dT}{dt} + \rho'' \operatorname{div} v + \sum_x t_x'' \operatorname{div} \gamma_x \epsilon + f - h (T) = T \operatorname{div} \lambda - T$$

$\kappa = 1, 2, 12, 21$. Die neu eingeführten Glieder müssen nach Multiplikation mit den Energiefaktoren (§ 139) dieser Gleichungen zusammengenommen die Divergenz von Energieflüssen ergeben. Es ist dies der thermoelektrische Energiefluß

$$\bar{s}'' = \sum_{\kappa} \varphi_{\kappa} v_{\kappa}'' e \text{ und der elektrochemische Energiefluß } \bar{s}' = \sum_{\kappa} \varphi_{\kappa} v_{\kappa} \frac{\partial U}{\partial \rho_{\kappa}} e$$

und das Energieprinzip fordert daher, daß

$$249) \quad v_{\kappa}' = v_{\kappa} \frac{\partial U}{\partial \rho_{\kappa}} \quad (\kappa = 1, 2, 12, 21).$$

Die neu eingeführten Glieder müssen ferner nach Multiplikation mit den Entropiefaktoren:

$$0, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_{12}}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_1}, \quad \frac{\partial S}{\partial \rho_2} \text{ und } \frac{1}{T}$$

dieser Differentialgesetze zusammengenommen die Divergenz eines Entropieflusses ergeben. Der ganze Entropiefluß hat den Wert

$$\mathfrak{S} = -\lambda \nabla T + \sum_{\kappa} G_{\kappa} \varphi_{\kappa} e,$$

worin die G_{κ} reine Konstante sind, beziehungsweise von γ_1 und γ_2 abhängen, und das Entropieprinzip fordert daher, daß

$$250) \quad \frac{1}{T} v_{\kappa}'' = G_{\kappa} - v_{\kappa} \frac{\partial S}{\partial \rho_{\kappa}} \quad (\kappa = 1, 2, 12, 21).$$

Durch die Bedingungen (249) und (250) ist die elektromotorische Kraft im quasistatischen Feld ausgewertet:

$$251) \quad e' = -\frac{1}{\gamma} \sum_{\kappa} \varphi_{\kappa} \nabla (v_{\kappa}' + v_{\kappa}'') = -\frac{1}{\gamma} \sum_{\kappa} \varphi_{\kappa} \nabla (v_{\kappa} z_{\kappa} + G_{\kappa} T).$$

Durch das Zusammenwirken der Forderungen des Energieprinzips und des Entropieprinzips treten also auch in dieser Beziehung die thermodynamischen Potentiale z_1, z_2, z_{12} und z_{21} [siehe (227)] auf, deren Gradienten die elektromotorischen Kräfte bestimmen.

145. In Elektrolyten finden Ortsänderungen der Komponenten statt, auch wenn das Medium exakt ruht, und zwar unter der Wirkung des elektrischen Feldes. Die Gesamtdichten $\rho' = \rho_1 + \rho_{12}$ und $\rho'' = \rho_2 + \rho_{21}$ der beiden Komponenten erfüllen also die Kontinuitätsgleichungen (§ 137) im elektrischen Felde nicht. Jedoch muß in einem stofflich geschlossenen Raum das Raumintegral jeder der Dichten ρ' und ρ'' konstant sein, dies fordert das Prinzip der Erhaltung des Stoffes. Hieraus folgt daß alle Glieder, welche den Kontinuitätsgleichungen (§ 137) hinzugefügt werden, die Divergenz eines Feldvektors (Massenflux der Komponenten) bilden müssen, dessen Oberflächenintegral für die Oberfläche des stofflich geschlossenen Raumes verschwindet. Die elektrischen Derivationen der chemischen Differentialgesetze müssen deshalb die Bedingungen erfüllen:

$$252) \quad \begin{aligned} v_{12} \operatorname{div} \varphi_{12} e + v_1 \operatorname{div} \varphi_1 e &= \operatorname{div} \rho' \bar{v}_1 e \\ v_{21} \operatorname{div} \varphi_{21} e + v_2 \operatorname{div} \varphi_2 e &= \operatorname{div} \rho'' \bar{v}_2 e \end{aligned}$$

worin \bar{v}_1 und \bar{v}_2 Funktionen der Dichten $\rho_1, \rho_2, \rho_{12}$ und ρ_{21} und der Temperatur sein können. Die kleine Abweichung von der Kontinuitätsgleichung, welche zufolge des Massentransportes im exakt ruhenden Medium bei der Elektrolyse und Diffusion stattfindet, hat auch besondere energetische Wirkungen. Es ist die materielle Fluxion $\partial \rho / \partial t$ der Gesamtdichte $\rho = \rho' + \rho''$ nicht Null und zufolge dessen fehlt in der Energiegleichung der Energiebetrag

$$253) \text{ zu } V_3^*) \quad \frac{1}{2} v^2 \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

welches den aus der Bewegungsgleichung (1) stammenden Betrag $v \cdot \rho \, dv \, dt$ zu der materiellen Fluxion $\delta(\rho \, dv) \, \delta t$ der Bewegungsenergie ergänzt. Man könnte diesen Energiebetrag (253) aus der Bewegungsgleichung gewinnen, wenn man diese durch ein Glied von der Form $\frac{1}{2} v \, \delta \rho \, \delta t$ vervollständigt, aber dies ist unzulässig, wenn man die hierdurch bewirkte kleine Abweichung von dem Gegenwirkungsprinzip nicht in den Kauf nehmen will. Man kann aber den Betrag (253) der anentropischen Gleichung VI, § (2), hinzufügen. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß das Prinzip der Erhaltung der elektrischen und magnetischen Ladungen bei Temperatur-, Dichte- und Deformationsänderungen des Feldmediums, wodurch dessen die elektrische und diamagnetische Konstante ϵ_0 und μ_0 geändert wurden, fordert, daß man die elektromagnetischen Differentialgesetze I und II durch die analogen Glieder

$$\text{zu I, beziehungsweise II)} \quad \left(\frac{d\epsilon_0}{dt} \cdot e, \text{ beziehungsweise } \frac{d\mu_0}{dt} \cdot m \right)$$

vervollständigt. Die energetische Wirkung dieser neuen Glieder kann dadurch kompensiert werden, daß man der anentropischen Gleichung VI¹⁾ die Glieder hinzufügt:

$$\text{zu VI)} \quad -\frac{1}{2} e \cdot \frac{d\epsilon_0}{dt} \cdot e - \frac{1}{2} m \cdot \frac{d\mu_0}{dt} \cdot m.$$

146. Wir wollen im folgenden der Einfachheit wegen

$$(254) \quad \varphi_1 = \varphi_2 = 0$$

setzen, nehmen also (im direkten Gegensatz zu der Arrhenius'schen Theorie) an, daß die Elektrolyten in verdünnten Lösungen fast gar nicht dissoziiert sind¹⁾ und daß die eventuell vorhandenen freien Anteile ρ_1 und ρ_2 der Ionen in elektrolytischer Beziehung sich indifferent verhalten. Die chemisch miteinander verbundenen Anteile ρ_{12} und ρ_{21} werden bei den langsam ablaufenden elektrolytischen Vorgängen stets mit hinreichender Annäherung im Verhältnis der Äquivalentgewichte stehen

$$(255) \quad \rho_{12} / \rho_{21} = A_1 / A_2,$$

außerdem kann ein Überschuß der einen der beiden Komponenten im freien Zustand superponiert sein. Ferner nehmen wir an, daß

$$(256) \quad v_{12} = v_{21} = 1 \qquad (257) \quad \varphi_{12} = \rho_{12} u_1, \quad \varphi_{21} = \rho_{21} u_2,$$

wobei u_1 und u_2 Funktionen der Materialeigenschaften, der Temperatur und der Dichten ρ_{12} und ρ_{21} sein können. Durch Addition der Differentialgesetze VI₁ + VI₁₂, beziehungsweise VI₂ + VI₂₁ ergibt sich dann:

$$(258) \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial t} + \text{div } \rho_{12} u_1 e = 0$$

$$(259) \quad \frac{\partial \varphi''}{\partial t} + \text{div } \rho_{21} u_2 e = 0.$$

Da das Reaktionsgleichgewicht stets mit großer Annäherung vorhanden ist, kann man diese Gleichungen dahin deuten, daß die freien Anteile ρ_1 und ρ_2 keine elektrolytische Wanderung zeigen, die gebundenen Anteile ρ_{12} und ρ_{21} aber mit den Wanderungsgeschwindigkeiten $u_1 e$, beziehungsweise $u_2 e$ überführt werden. Die durch (258) und (259) bestimmten Dichteänderungen stehen im allgemeinen nicht in dem Verhältnis der Äquivalente A_1 und A_2 . Hierdurch wird ein Überschuß der einen Komponente frei und gleichzeitig elektrolytisch indifferent. Dies ist die eigentliche Elektrolyse.

¹⁾ Ob die Reaktions- und Lösungsgrade dieser Art nicht etwa G. Jaumann, Zur Theorie der Lösungen, Ann. d. Physik, Bd. 2, (1907) S. 913 ff.

Die pro Zeit- und Volumseinheit frei werdende Menge eines der Ionen, bezogen auf das Äquivalent als Masseneinheit, ist

$$260) \quad \frac{1}{A_1} \frac{\partial \rho'}{\partial t} - \frac{1}{A_2} \frac{\partial \rho''}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\frac{\rho_{21}}{A_2} u_2 - \frac{\rho_{12}}{A_1} u_1 \right) c.$$

An jenen Orten, an welchen diese Differenz positiv, beziehungsweise negativ ist, wird die Komponente 1 beziehungsweise 2 als Ion ausgeschieden. Da das Raumintegral dieser Divergenz in einem elektrisch abgeschlossenen Raume (an dessen Oberfläche u_1 und u_2 oder e gleich Null ist) verschwindet, werden in diesem Raume im ganzen äquivalente Mengen der beiden Ionen an räumlich getrennten Orten ausgeschieden.

147. Die Elektrolyse tritt erfahrungsgemäß auch bei ungleichmäßiger Verteilung der Konzentration des Elektrolyten und im ungleichförmigen elektrischen Felde im Innern desselben nicht in merklichem Maße ein, sondern erst in den Übergangsschichten gegen angrenzende Medien anderer Art. Wir setzen zunächst voraus, daß die Inhomogenität der Dichte- und Temperaturverteilung in dem Elektrolyten eine derartige ist, daß keine inneren elektromotorischen Kräfte e' auftreten, daß also $\nabla z_{12} = \nabla z_{21} = 0$ und $G_{12} = G_{21} = 0$ ist. Den allgemeinen Fall können wir erst weiter unten (§ 149) untersuchen. Falls auch keine raschen Änderungen der räumlichen Ladungen im Innern der Elektrolyten eintreten, ist

$$261) \quad \operatorname{div} \gamma_0 e = 0.$$

Da im Innern dieses inhomogenen Elektrolyten keine Ausscheidung der Ionen stattfindet, muß nach (260) für $\nabla u_1 = \nabla u_2 = 0$

$$262) \quad \operatorname{div} \left(\frac{\rho_{21}}{A_2} u_2 - \frac{\rho_{12}}{A_1} u_1 \right) c = 0.$$

Diese beiden Bedingungen (261) und (262) können im inhomogenen elektrischen Felde nur dann gleichzeitig erfüllt sein, wenn

$$263) \quad \gamma_0 = k \frac{\rho_{12}}{A_1} (u_2 - u_1)$$

ist, worin k eine reine Konstante und $\rho_{12}/A_1 = \rho_{21}/A_2$ die Äquivalentkonzentration des Elektrolyten ist. Es muß also die Äquivalentleitfähigkeit $\gamma_0 A_1 / \rho_{12}$ in allen Elektrolyten durch die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten ($u_2 - u_1$) bestimmt sein.

In sehr verdünnten Lösungen binärer Verbindungen bestimmen sich aber alle Materialeigenschaften additiv aus zwei einzeln von je einem der Bestandteile (und außerdem von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur) abhängenden Materialkonstanten, welche gleiches Vorzeichen haben. Es muß also die Äquivalentleitfähigkeit auch in der Form

$$\gamma_0 A_1 / \rho_{12} = k (v + u)$$

darstellbar sein, worin u und v positive Konstante der beiden Komponenten sind. Hieraus folgt, daß (wenigstens in verdünnten Lösungen) die Wanderungsgeschwindigkeiten u_1 und u_2 entgegengesetzte Vorzeichen haben müssen

$$264) \quad u_1 = -u, \quad u_2 = +v,$$

daß also die Ionen im entgegengesetzten Sinne wandern müssen. Dann spricht die (weit allgemeiner gültige) Gleichung (263) speziell für verdünnte Lösungen das Kohlrausch'sche Gesetz aus.

148. Zerlegen wir den ganzen von der Elektrolyse eingenommenen Raum, in dessen Oberfläche also $u_1 e = 0$ und $u_2 e = 0$ ist, durch eine Fläche \tilde{f} , die am besten alle Stromlinien schneidet, in den Kathodenraum und Anodenraum, so wird nach der Gleichung (260) in dem Anodenraum φ pro Volums- und Zeiteinheit folgende Äquivalentmasse des Anions ausgeschieden:

$$265) \quad \frac{1}{A_1} \int_{\varphi} d\varphi \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \int_{\varphi} d\varphi \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial \rho'}{\partial t} - \frac{1}{A_2} \frac{\partial \rho''}{\partial t} \right) = \int_{\tilde{f}} d\tilde{f} \cdot \frac{\rho_{12}}{A_1} (u_2 - u_1) c = \frac{1}{k} \int_{\tilde{f}} d\tilde{f} \cdot \gamma_0 c = \frac{1}{k} I.$$

Hierbei wurde Gleichung (263) verwendet. I ist die gesamte durch die Querschnittsfläche \bar{f} fließende Stromstärke. Gleichung (265) spricht das Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse aus. Die universelle Konstante k ist das elektrolytische Äquivalent. Nach den Gleichungen (258) und (259) können wir (edoch auch die Konzentrationsänderungen des Elektrolyten in dem Anoden-, beziehungsweise Kathodenraum berechnen. Da zum Beispiel in dem Anodenraum φ_1 nur das Anion 1 ausgetauscht wird, ist in diesem Räume $A_2 \delta \rho_{12} \delta t = A_1 \delta \rho'_1 \delta t$, und daher nach (259) und (263)

$$\frac{1}{A_1} \int_{\varphi_1} d\varphi_1 \frac{\delta \rho_{12}}{\delta t} = - \int_{\bar{f}} d\bar{f} \frac{\rho_{21}}{A_2} u_2 \epsilon = - \frac{1}{k} \int_{\bar{f}} d\bar{f} \frac{u_2}{u_2 - u_1} \gamma_0 \epsilon = - \frac{1}{k} \frac{v}{u + v} I.$$

Ebenso ergibt sich für den Kathodenraum φ_2

$$\frac{1}{A_2} \int_{\varphi_2} d\varphi_2 \frac{\delta \rho_{21}}{\delta t} = \frac{1}{A_1} \int_{\varphi_2} d\varphi_2 \frac{\delta \rho'_1}{\delta t} = + \int_{\bar{f}} d\bar{f} \frac{\rho_{12}}{A_1} u_1 \epsilon = \frac{1}{k} \int_{\bar{f}} d\bar{f} \frac{u_1}{u_2 - u_1} \gamma_0 \epsilon = - \frac{1}{k} \frac{u}{u + v} I.$$

Die Werte

$$\frac{u_2}{u_2 - u_1} = \frac{v}{u + v} \quad \text{und} \quad \frac{-u_1}{u_2 - u_1} = \frac{u}{u + v}$$

werden als die Hittorf'schen Überführungszahlen bezeichnet.

149. Die elektromotorische Kraft der Konzentrationsgefälle in verdünnten elektrolytischen Lösungen bestimmt sich nach (251) unter Berücksichtigung von (254), (256) und (257) in folgender Weise

$$(266) \quad \epsilon' = - \frac{1}{\gamma_0} (\rho_{12} u_1 \nabla (z_{12} + G_{12} T) + \rho_{21} u_2 \nabla (z_{21} + G_{21} T)).$$

Da $A_1 \rho_{21} = A_2 \rho_{12}$, so folgt $A_2 \frac{\partial U}{\partial \rho_{21}} = A_1 \frac{\partial U}{\partial \rho_{12}}$ und $A_2 \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}} = A_1 \frac{\partial S}{\partial \rho_{12}}$ und daher

$$(267) \quad A_2 z_{21} = A_1 z_{12}.$$

Die thermodynamischen Potentiale der Äquivalente der miteinander verbundenen Komponenten sind im quasistatischen Falle gleich. Ferner nehmen wir an, daß die arbiträren Konstanten G die Bedingung erfüllen $A_2 G_{21} = A_1 G_{12}$. In verdünnten elektrolytischen Lösungen bestimmen sich nach van 't Hoff alle thermodynamischen Funktionen ebenso durch Dichte und Temperatur wie in idealen Gasen. Es ist daher

$$z_{12} + G_{12} T = T \left(f(T) + \frac{R_0}{A_1} \log \rho_{12} \right),$$

wobei

$$f(T) = \left(G_{12} + C (1 - \log T) + \frac{R_0}{A_1} \right)$$

und es folgt für die elektromotorischen Kräfte in inhomogenen verdünnten elektrolytischen Lösungen:

$$\epsilon' = - \frac{R_0}{k} \frac{1}{\gamma_0} \frac{\rho_{12}}{A_1} (u_1 + u_2) \nabla \left(T (\log \rho_{12} + \frac{A_1}{R_0} f(T)) \right)$$

Führt man den Wert der Leitfähigkeit γ_0 nach (263) ein und berücksichtigt (264), so ergibt sich

$$(268) \quad \epsilon' = \frac{R_0}{k} \frac{u - v}{u + v} \nabla \left(T (\log \rho_{12} + \frac{A_1}{R_0} f(T)) \right).$$

Es ist dies der von Nernst aus der Elektronentheorie abgeleitete Wert. Insbesondere wurde das van 't Hoff'sche Gesetz dadurch weitgehend bestätigt, daß gerade in äußerst verdünnten Elektrolyten, in welchen $-\log \rho_{12}$ ungemein groß ist, enorm hohe elektromotorische Kräfte (bis zu 1000 Volt) auftreten.

VI. Wirkungen der Inhomogenität der räumlichen Verteilung der stofflichen und chemischen Variablen.

23. Theorie der Diffusion.

150. Die Diffusion ist ein bei inhomogener Verteilung der Dichte ρ_i einer Komponente einer Mischung oder bei inhomogener Verteilung der Temperatur (Thermodiffusion) eintretender Ausgleichsvorgang, welcher nur durch eine räumliche Derivation einer Funktion φ_i der Dichte ρ_i und der Temperatur, die in der Dichtegleichung VI_i) auftreten muß, bestimmt werden kann. Diese und die Wärmeleichung V_s haben im einfachsten Falle folgende Form:

$$\text{VI}_i) \quad \frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \operatorname{div} v = \operatorname{div} \bar{\alpha}_i \nabla \varphi_i$$

$$\text{V}_s) \quad \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{dt} + p'' \operatorname{div} v + f - \lambda (\nabla T)^2 = T \operatorname{div} \lambda \nabla T.$$

Das Energieprinzip legt den Koeffizienten folgende Bedingungen auf:

$$269) \quad P + U = \rho_i \frac{\partial U}{\partial \rho_i} + p'', \quad 270) \quad f = -\bar{\alpha}_i \nabla \varphi_i \cdot \nabla \frac{\partial U}{\partial \rho_i}.$$

Der Energiefluß hat den Wert:

$$271) \quad \bar{s}_i = -\lambda T \nabla T - \bar{\alpha}_i \frac{\partial U}{\partial \rho_i} \nabla \varphi_i.$$

Das Entropieprinzip legt den Koeffizienten folgende Bedingungen auf:

$$272) \quad \frac{p''}{T} = S - \rho_i \frac{\partial S}{\partial \rho_i}$$

$$273) \quad -\frac{f}{T} = \frac{\bar{\alpha}_i}{T} \nabla \varphi_i \cdot \nabla \frac{\partial U}{\partial \rho_i} = \bar{\alpha}_i \nabla \varphi_i \cdot \nabla \frac{\partial S}{\partial \rho_i} + J_i^2.$$

Nach (273) muß also

$$274) \quad \nabla \varphi_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial U}{\partial \rho_i} - T \frac{\partial S}{\partial \rho_i} \right) = \nabla \varphi_i \cdot \nabla z_i > 0$$

sein. Es muß daher die Funktion φ_i ausschließlich von dem thermodynamischen Potentiale z_i abhängen und es muß

$$275) \quad d\varphi_i/dz_i > 0$$

sein. Zufolge dieses Zusammenwirkens der Forderungen des Energieprinzips und des Entropieprinzips bestimmen also die Gradienten der thermodynamischen Potentiale auch die Diffusionswirkungen. Dies wurde schon von Gibbs erkannt, von Lohr¹ zuerst in meine Theorie eingeführt

Der Entropiefluß hat den Wert:

$$276) \quad \bar{\mathcal{S}} = -\lambda \nabla T - \bar{\alpha}_i \frac{\partial S}{\partial \rho_i} \nabla \varphi_i.$$

Die Diffusion stellt in absolut ruhenden, ideal kontinuierlichen Medien (ebenso wie die Elektrolyse) eine Abweichung von der Kontinuitätsgleichung, eine Ortsänderung der Massen ohne Vermittlung einer Bewegung (ohne Geschwindigkeit) dar.

¹ E. Lohr, Entropieprinzip und geschlossenes Gleichungssystem. Denkschr. d. Wien. Akad., p. 390 (1916).

151. Die chemischen Differentialgesetze VI, § 144 müssen also durch Hinzufügen der Diffusionsglieder vervollständigt werden und haben dann folgende Form:

$$VI_{11}) \quad \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + \operatorname{div} u_1 \rho_{12} e + f_1 = \operatorname{div} \alpha_{12} z_{12}$$

$$VI_{12}) \quad \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + \operatorname{div} u_2 \rho_{21} e + f_1 = \operatorname{div} \alpha_{21} z_{21}$$

$$VI_{13}) \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - f_1 = \operatorname{div} \alpha_1 z_1$$

$$VI_{14}) \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial t} - f_2 = \operatorname{div} \alpha_2 z_2$$

Die Diffusion der vier Stoffe $\rho_1, \rho_2, \rho_{12}, \rho_{21}$ erfolgt hiernach unabhängig, jedoch müssen die beiden Komponenten $\rho' = \rho_1 + \rho_{12}$ und $\rho'' = \rho_2 + \rho_{21}$ hierbei in jedem Raumeile in äquivalenten Mengen entstehen oder verschwinden. Dies gibt die Bedingung

$$277) \quad \frac{1}{A_1} \frac{\partial \rho'}{\partial t} - \frac{1}{A_2} \frac{\partial \rho''}{\partial t} = 0.$$

Wir haben in § 147 unter der gleichen Voraussetzung geschlossen, daß für einen in bezug auf die thermodynamischen Potentiale z homogenen (wenn auch in bezug auf Dichte und Temperatur inhomogenen) Elektrolyten

$$278) \quad \gamma_0 = k \frac{\rho_{12}}{A_1} (u_2 - u_1)$$

man muß nun behandeln wir den allgemeinen Fall. Aus den Differentialgesetzen VI, folgt:

$$279) \quad \frac{1}{A_1} \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{\rho_{12}}{A_1} u_1 e = \operatorname{div} \frac{\alpha_{12}}{A_1} z_{12}$$

$$280) \quad \frac{1}{A_2} \frac{\partial \rho''}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{\rho_{21}}{A_2} u_2 e = \operatorname{div} \frac{\alpha_{21}}{A_2} z_{21}$$

Hierbei haben wir der Übersichtlichkeit wegen von der Diffusion der freien Anteile ρ_1 und ρ_2 abgesehen, also $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ gesetzt oder angenommen, daß keine merklichen Mengen derselben vorhanden sind. Durch Subtraktion von (279) und (280) folgt:

$$281) \quad \frac{1}{A_1} \frac{\partial \rho'}{\partial t} - \frac{1}{A_2} \frac{\partial \rho''}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{\rho_{12}}{A_1} (u_2 - u_1) e - \left(\frac{\alpha_{21}}{A_2^2} - \frac{\alpha_{12}}{A_1^2} \right) A_1 z_{12} \right]$$

Falls keine solchen Ladungsänderungen eintreten und der Elektrolyt stromlos ist, so folgt nach (280) und (277)

$$282) \quad e = e' = - \frac{A_1 u_1 + u_2}{k (u_2 - u_1)} z_{12}$$

wobei vorausgesetzt ist, daß $\nabla T = 0$ oder $G_{12} = G_{21} = 0$ ist

Die Äquivalenzbedingung (277) kann also nach (281) nur dann allgemein erfüllt sein, wenn

$$283) \quad \frac{\alpha_{12}}{A_1^2} - \frac{\alpha_{21}}{A_2^2} = \frac{1}{k} \frac{\rho_{12}}{A_1} (u_1 + u_2)$$

Wenn die Diffusionskoeffizienten α_{12} , beziehungsweise α_{21} , ebenso wie die elektrolytischen Wanderungskonstanten u_1 , beziehungsweise u_2 , einzeln je einer der Komponenten 1 und 2 eigentümlich sind, so muß nach (283)

$$284) \quad \frac{\alpha_{12}}{A_1^2} = \frac{1}{k} \frac{\rho_{12}}{A_1} u_1, \quad \frac{\alpha_{21}}{A_2^2} = -\frac{1}{k} \frac{\rho_{21}}{A_2} u_2,$$

sein, wobei wir eine arbiträre additive universelle Konstante unterdrückt haben.

152. Durch Addition von (279) und (280) folgt die gesamte Konzentrationsänderung, welche der Elektrolyt zufolge der Diffusion pro Volums- und Zeiteinheit erfährt, und zwar ist:

$$285) \quad \frac{1}{A_1} \frac{\delta \rho'}{\delta t} + \frac{1}{A_2} \frac{\delta \rho''}{\delta t} = -\operatorname{div} \left[\frac{\rho_{12}}{A_1} (u_2 + u_1) e - \left(\frac{\alpha_{21}}{A_2^2} + \frac{\alpha_{12}}{A_1^2} \right) A_1 \nabla z_{12} \right].$$

Falls keine raschen Ladungsänderungen eintreten, ist $e = e' + \frac{c_0}{\gamma_0} \operatorname{rot} m$. Setzt man die Werte von e' und γ_0 nach (282) und (278) in (285) ein, so ergibt sich nach (284)

$$286) \quad \frac{1}{A_1} \frac{\delta \rho'}{\delta t} + \frac{1}{A_2} \frac{\delta \rho''}{\delta t} = -\operatorname{div} \frac{c_0}{k} \frac{u_1 + u_2}{u_2 - u_1} \operatorname{rot} m + \operatorname{div} \frac{\rho_{12}}{k} \frac{4 u_1 u_2}{u_2 - u_1} \nabla z_{12}.$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt die Elektrolyse und die Hittorf'sche Überführung des Elektrolyten durch die Stromdichte $c_0 \operatorname{rot} m$ dar. Das zweite Glied stellt die vereinigte Wirkung der echten Diffusion und der elektrischen Wanderung, welche die gebundenen Anteile zufolge der inneren elektromotorischen Kräfte e' ausführen, dar.

In verdünnten elektrolytischen Lösungen ist nach (264) $u_1 = -u$, $u_2 = v$. Es erhält also der Koeffizient der durch das zweite Glied von (286) dargestellten elektrolytischen Diffusion den Wert

$$288) \quad \frac{\rho_{12}}{k} \frac{4 u_1 u_2}{u_2 - u_1} \nabla z_{12} = -\frac{R_1 T}{k} \frac{4 u v}{u + v} \nabla \rho_{12},$$

wobei berücksichtigt wurde, daß für verdünnte Elektrolyten

$$289) \quad \nabla z_{12} = R_1 T \nabla \log \rho_{12}.$$

Der Wert (288) stimmt numerisch vollständig mit dem von Nernst aus der Elektronenhypothese abgeleiteten Werte, hat aber das umgekehrte Vorzeichen. Da der Diffusionskoeffizient positiv sein muß, folgt nach meiner Theorie, daß die der Gaskonstanten analoge Konstante R_1 negativ sein muß. Es muß also nach meiner Theorie durch Erhöhung der Konzentration der Lösung bei exakt gleichbleibendem Volum eine Erniedrigung des Druckes und des thermodynamischen Potentials derselben eintreten, während nach der van t'Hoff-Nernst'schen Theorie das Umgekehrte eintreten soll.

Da die Folgerungen beider Theorien in bezug auf Elektrolyse und Diffusion gleich sind, ist eine Entscheidung nur durch die osmotischen Erscheinungen möglich und deren Sinn spricht meiner Ansicht nach unzweideutig dafür, daß die den Gaskonstanten analogen van t'Hoff'schen Konstanten R_i für gelöste kristalline Stoffe tatsächlich negativ sind, wie sogleich gezeigt werden soll.

153. Das osmotische Gleichgewicht stellt meiner Auffassung nach nur einen besonderen Fall des Diffusionsgleichgewichtes dar, bei welchem in den durch die semipermeable Membran getrennten, verschieden konzentrierten Lösungen der Gesamtdruck P nicht gleich ist. Die Gleichgewichtsbedingung kann also wohl keine andere sein, als daß das gesamte thermodynamische Potential auf beiden Seiten der semipermeablen Membran gleich ist.

Da nun im osmotischen Gleichgewicht auf der Seite der konzentrierteren Lösung der größere Druck P herrscht, das thermodynamische Potential des Lösungsmittels aber mit dem Drucke steigt, so muß das thermodynamische Potential des gelösten Stoffes negativ sein, damit die konzentriertere Lösung dasselbe gesamte thermodynamische Potential hat, wie die verdünntere Lösung auf der anderen Seite der semipermeablen Membran, obgleich ihr Druck höher ist.

154. Die Diffusionsglieder auf der rechten Seite der Differentialgesetze VI_i sind räumliche Derivationen zweiter Ordnung, dieselben müssen aus den in den §§ 102 und 121 angegebenen Gründen in zwei rotatorisch-dyadische Derivationen zerlegt werden, die Dichtegleichungen VI_i erhalten hierdurch dyadische Form und es müssen die chemischen Schlußgleichungen VII_i zur Ergänzung dieser räumlichen Derivationen herangezogen werden.

Wir führen also zwei reelle dyadische Variable ψ_{12} und ψ_{21} ein, deren Skalar die Dichten ρ_{12} , beziehungsweise ρ_{21} sind $\rho_{12} = (\psi_{12})_r$, $\rho_{21} = (\psi_{21})_r$. Die dyadische Form des chemischen Gleichungssystems hat folgenden Typus:

$$VI_{12}) \quad \frac{d\psi_{12}}{dt} + \psi_{12} \operatorname{div} v + \nabla \cdot u_1 \rho_{12} e + \frac{1}{2} f_1 I = \nabla \times a_1 \chi_{12}$$

$$VI_{21}) \quad \frac{d\psi_{21}}{dt} + \psi_{21} \operatorname{div} v + \nabla \cdot u_2 \rho_{21} e + \frac{1}{2} f_2 I = \nabla \times a_2 \chi_{21}$$

$$VII_{12}) \quad \frac{d\chi_{12}}{dt} + \rho_{12} \operatorname{div} v + F_{12} = \nabla \times z_{12} I$$

$$VII_{21}) \quad \frac{d\chi_{21}}{dt} + \rho_{21} \operatorname{div} v + F_{21} = \nabla \times z_{21} I$$

Die Wärmegleichung muß mit Rücksicht auf das Energie- und Entropieprinzip durch folgende Glieder vervollständigt werden:

$$\text{Zu V. d)} \quad - a_1 k_1 (\chi_{12})_r^2 - a_2 k_2 (\chi_{21})_r^2 + T \frac{\partial S}{\partial \rho_{12}} \operatorname{div} a_1 (\chi_{12})_r + T \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}} \operatorname{div} a_2 (\chi_{21})_r.$$

Von den Gleichungen VI₁₂ interessiert uns hier nur der skalare Teil:

$$VI_{12})_s \quad \frac{d\rho_{12}}{dt} + \rho_{12} \operatorname{div} v + \operatorname{div} u_1 \rho_{12} e + f_1 = \operatorname{div} a_1 (\chi_{12})_r$$

$$VI_{21})_s \quad \frac{d\rho_{21}}{dt} + \rho_{21} \operatorname{div} v + \operatorname{div} u_2 \rho_{21} e + f_2 = \operatorname{div} a_2 (\chi_{21})_r$$

und daher von den Gleichungen VII₁₂ nur der rotatorische Teil:

$$VII_{12})_r \quad \frac{d(\chi_{12})_r}{dt} + (F_{12})_r = \nabla \cdot z_{12}, \quad VII_{21})_r \quad \frac{d(\chi_{21})_r}{dt} + (F_{21})_r = \nabla \cdot z_{21}.$$

$$\text{Es muß} \quad (F_{12})_r = k_1 (\chi_{12})_r \quad \text{und} \quad (F_{21})_r = k_2 (\chi_{21})_r$$

sein, dann folgt für hinreichend langsame Veränderungen: $k_1 (\chi_{12})_r = \nabla \cdot z_{12}$ und $k_2 (\chi_{21})_r = \nabla \cdot z_{21}$ und haben nach VI₁₂)_s und VI₂₁)_s die Diffusionskoeffizienten die Werte

$$\tau_{12} = a_1 k_1 \quad \text{und} \quad \tau_{21} = a_2 k_2.$$

Bei der Bildung der Energiegleichung werden obige Differentialgesetze, beziehungsweise mit den Energiefaktoren

$$\frac{\partial L'}{\partial \rho_{12}} I, \quad \frac{\partial L'}{\partial \rho_{21}} I, \quad \left(\frac{\partial L'}{\partial (\chi_{12})_r} I = \frac{a_1}{2} (\chi_{12})_r \times I \right), \quad \left(\frac{\partial L'}{\partial (\chi_{21})_r} I = \frac{a_2}{2} (\chi_{21})_r \times I \right);$$

doppelt multipliziert. Die Fluxionsglieder ergeben dabei die totale Fluxion der inneren Energie, zu welcher jetzt folgende Beträge hinzukommen:

$$\text{zu L')} \quad + \frac{1}{2} a_1 (\chi_{12})_r^2 + \frac{1}{2} a_2 (\chi_{21})_r^2$$

Es muß vorausgesetzt werden, daß die Koeffizienten a_1 und a_2 positive von der Temperatur unabhängige Koeffizienten sind, so daß die spezifische Wärme der Volumseinheit durch diese Verallgemeinerung nicht betroffen wird. Die neu hinzugekommenen rotorisch-dyadischen Derivationen der rechten Seite der Differentialgesetze geben folgende Beträge an die Energiegleichung ab:

$$-\frac{\partial U}{\partial \rho_{12}} \operatorname{div} a_1 (\chi_{12})_r - \frac{\partial U}{\partial \rho_{21}} \operatorname{div} a_2 (\chi_{21})_r - a_1 (\chi_{12})_r \cdot \nabla z_{12} - a_2 (\chi_{21})_r \cdot \nabla z_{21}.$$

Die Verwandlungsglieder $k_1 (\chi_{12})_r$ und $k_2 (\chi_{21})_r$ von $(VII_{12})_r$ und $(VII_{21})_r$ geben die Werte ab: $a_1 k_1 (\chi_{12})_r^2 + a_2 k_2 (\chi_{21})_r^2$, und die neuen Glieder, welche zu V_s hinzugekommen sind, gehen unverändert in die Energiegleichung ein, und alle diese zu der Energiegleichung neu hinzutretenden Beträge geben zusammengenommen die Divergenz eines neuen Energieflusses

$$290) \quad \mathfrak{S}_{12} = -a_1 z_{12} (\chi_{12})_r - a_2 z_{21} (\chi_{21})_r,$$

welchen man den Energiefluß der Diffusion nennen kann.

Die Entropiefaktoren der Differentialgesetze sind unverändert. Die rotorisch-dyadischen Derivationen der rechten Seiten derselben geben folgende Beträge an die Entropiegleichung ab:

$$-\frac{\partial S}{\partial \rho_{12}} \operatorname{div} a_1 (\chi_{12})_r - \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}} \operatorname{div} a_2 (\chi_{21})_r.$$

Die neuen Glieder von V_s geben die Beträge

$$-\frac{a_1}{T} k_1 (\chi_{12})_r^2 - \frac{a_2}{T} k_2 (\chi_{21})_r^2 + \frac{\partial S}{\partial \rho_{12}} \operatorname{div} a_1 (\chi_{12})_r + \frac{\partial S}{\partial \rho_{21}} \operatorname{div} a_2 (\chi_{21})_r$$

an die Entropiegleichung ab. Die Divergenzglieder heben sich auf, die Diffusion hat also keinen besonderen Entropiefluß. Hingegen bestimmen die quadratischen Glieder eine nicht umkehrbare positive Entropieproduktion J_d^2 der Diffusion im Werte von

$$J_d^2 = \frac{a_1}{T} k_1 (\chi_{12})_r^2 + \frac{a_2}{T} k_2 (\chi_{21})_r^2.$$

Diese Art der Abstimmung der rotorisch-dyadischen Derivationen erster Ordnung meiner Diffusionstheorie auf das Entropieprinzip rührt zum Teil von Lohr¹ her. Hier möge auch auf eine eigenartige Modifikation der Theorie der Elektrolyse hingewiesen werden, welche Lohr am angeführten Orte entwickelt.

24. Theorie der Oberflächenspannung.

155. Für eine Nahwirkungstheorie der Oberflächenspannung hätte es kein Vorbild gegeben die Auffindung der rotorisch-dyadischen Derivationen und die Kenntnis der stofflichen Natur der Spannungsdjade führte aber den Verfasser² fast ohne weiteres Zutun zum Verständnis der Oberflächenspannung und zur Aufstellung des Nahwirkungsgesetzes derselben.

Es mögen ψ , χ und τ drei reale dyadische Variable bezeichnen, die derartig in den Verwandlungsgliedern und in den rotorisch-dyadischen Derivationen der Differentialgesetze auftreten, daß man im Ruhefalle mit Annäherung folgende Gleichungen erhält:

$$291) \quad \mathfrak{z} \psi = \nabla \times h \tau \quad \text{und} \quad 292) \quad x \tau = \nabla \times \chi,$$

worin \mathfrak{z} , x und h Materialkonstante sind. Hieraus folgt:

$$293) \quad \mathfrak{z} \psi = \nabla \times (b \nabla \times \chi).$$

¹ Lohr, Denkschr. d. Wien. Akad., Bd. 93 (1916), p. 384 ff.

² Jaumann, Geschlossenes System von Differentialgesetzen. Wien. Akad., Bd. 120 (1914), p. 430 ff.

Die stoffliche Spannungsdyaade \bar{b} ist eine lineare Funktion der sämtlichen dyadischen Variablen τ und τ_1 (vergleiche weiter oben § 91). Nehmen wir an, daß dieselbe cet. par. auch der dyadischen Variablen ψ proportional ist $\bar{b} = k\psi$, so folgt

$$(204) \quad \bar{b} = a \times (b \times \chi), \text{ wovon } a = k_1 x \text{ und } b = h/x \text{ ist.}$$

Aus dem Vorkommen rotorisch-dyadischer Derivationen in den Differentialgesetzen folgt das Auftreten von Spannungen, welche in jenen Teilen des Mediums (Oberflächenschichten) merklich ist, in welchen die räumliche Derivation $\nabla \times \chi$ sehr große Werte hat. Es muß also χ eine für das Material oder den Zustand desselben charakteristische Variable sein, zum Beispiel eine chemische Zustandsvariable (oder auch eine Funktion derselben und der Dichte und Temperatur).

Nehmen wir der Einfachheit wegen an, daß χ eine skalare Variable ist. Dann ergibt sich aus (294) für die Kraft pro Volumeneinheit

$$\bar{b} = b \nabla a \cdot \nabla \times \chi.$$

Es ist dabei berücksichtigt, daß $\nabla \cdot \nabla \chi = 0$ und vorausgesetzt, daß die Gradienten aller Materialeigenschaften in der Oberflächenschicht gleichgerichtet sind, daß also

$$\nabla a \times \nabla b = 0 \text{ und daher } \nabla a \cdot \nabla b \cdot \nabla \chi = (\nabla a \times \nabla b) \times \nabla \chi = 0$$

ist. Bezeichne n eine Verteilung von Einheitsvektoren, welche überall die Richtung dieser Gradienten, also der Normalen der gekrümmten Oberflächenschicht haben, so ist $\nabla \chi = n d\chi/ds$ und $\nabla a = n da/ds$, wovon ds ein Längenelement der Orthogonaltrajektorien der Niveauflächen von χ oder a bezeichnet. Dann ist

$$\bar{b} = f(s)n \cdot \nabla n = f(s)n \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ wovon } f(s) = b \frac{da}{ds} \frac{d\chi}{ds}$$

und r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberflächenschicht sind.

Genaueres hierüber siehe am angeführten Orte. Integriert man über eine die Oberflächenschicht durchsetzende Orthogonaltrajektorie s , so ergibt sich für den Spannungsunterschied auf beiden Seiten σ_1 und σ_2 der Oberflächenschicht der Wert:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = C \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \text{ wovon } C = \int_{s_1}^{s_2} ds f(s) \text{ die Kapillarkonstante ist.}$$

156. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, aus welchen der dyadischen Differentialgesetze III bis VII die rotorisch-dyadischen Beziehungen (291) und (292) für den Ruhefall folgen, welcher Natur also die drei dyadischen Variablen ψ , τ und χ sind. Da erscheint es am natürlichsten, Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und der Diffusion anzunehmen und wir wollen daher ausführlich zeigen, daß die Erscheinungen der Oberflächenspannung aus dem chemischen Gleichungssystem VI-VII, § 154 ohneweiters deduziert werden können. Bezeichne $(Z_{12})_a = Z_{12} - \frac{1}{2}(Z_{12})_s I$ den skalarfreien Teil der chemischen Zustandsvariablen Z_{12} . Der skalfreie Teil der chemischen Schlussgleichung VII₁₂ lautet:

$$\frac{d(Z_{12})_a}{dt} + (F_{12})_a \operatorname{div} v + (F_{12})_a \nabla \times z_{12}.$$

Hierzu ist nach § 154 $(F_{12})_a = k_1 (Z_{12})_a$ und es folgt daher für den quasistatischen Fall

$$(295) \quad k_1 (Z_{12})_a = \nabla \times z_{12} \text{ und ebenso } k_2 (Z_{21})_a = \nabla \times z_{21}.$$

Diese Gleichungen entsprechen der Gleichung (202). Aus den chemischen Differentialgesetzen VI₁₂, VI₂₁, § 154, folgt im Ruhefall:

$$\begin{aligned} \mu_1 \rho_{12} c - l_1 K \rho_1^* \rho_2^* + c_{12} \psi_{12} + s_{21} \psi_{21} &= \nabla \times a_1 Z_{12} \\ \mu_2 \rho_{21} c - l_2 K \rho_1^* \rho_2^* + c_{21} \psi_{21} + s_{12} \psi_{12} &= \nabla \times a_2 Z_{21} \end{aligned}$$

Die elektrolytischen Glieder dieser Gleichungen erklären die elektrokapillaren Erscheinungen worauf wir hier nicht näher eingehen; wir setzen im folgenden $u_1 = u_2 = 0$. Es folgt unter Berücksichtigung von (221)

$$(296) \quad (f_2 c_{12} - f_1 s_{12}) \left(\psi_{12} - \frac{A_1}{A_2} \psi_{21} \right) = \nabla \times (f_2 a_1 \chi_{12} - f_1 a_2 \chi_{21})$$

Diese Gleichung entspricht der Gleichung (291). Aus (295) und (296) folgt das Gesetz der Oberflächenspannung. Die rotorisch-dyadischen Derivationen der rechten Seite von VI_{12} und VI_{21} bewirken, daß im Ruhefalle innerhalb der Oberflächenschicht die gebundenen Anteile ρ_{12} und ρ_{21} nicht genau im stöchiometrischen Verhältnis stehen können. Die Beiträge, welche diese Dichten zu dem Druck, und allgemeiner die Beiträge, welche die dyadischen Variablen ψ_{12} und ψ_{21} zu der Spannungsdyade

$$\theta = (R_1 \psi_{12} + R_2 \psi_{21}) T = R_1 \left(\psi_{12} + \frac{A_1}{A_2} \psi_{21} \right) T$$

liefern, sind also nicht gleich. Nach (296) und (292) ist der Anteil

$$\bar{\theta} = R_1 \left(\psi_{12} - \frac{A_1}{A_2} \psi_{21} \right) T$$

dieser Spannungsdyade θ als Oberflächenspannung zu bezeichnen und es ergibt sich

$$\bar{\theta} = a \nabla \times (f_2 a_1 \chi_{12} - f_1 a_2 \chi_{21}), \text{ worin } a = R_1 / (f_2 c_{12} - f_1 s_{12}).$$

Nach 295) folgt $\bar{\theta} = a \nabla \times (b_1 \nabla \times z_{12} - b_2 \nabla \times z_{21})$, worin $k_1 b_1 = f_2 a_1$ und $k_2 b_2 = f_1 a_2$.

Diese Gleichung entspricht genau der Gleichung (294) und damit ist die Oberflächenspannung erklärt. Es folgt unter anderem: wenn zwei verschiedene Phasen (zum Beispiel Flüssigkeit und ihr Dampf) in einer scharfen Oberflächenschicht aneinandergrenzen, welche Oberflächenspannung zeigt, so sind die thermodynamischen Potentiale derselben im Ruhefalle nicht genau gleich.

25. Theorie der Gravitation.

157. Aus dem geschlossenen System von Differentialgesetzen meiner Theorie ging die erste Nahewirkungstheorie der Gravitation hervor. Aus Verwandlungsgliedern dieser Differentialgesetze, welche der Dichte proportional sind und den zugehörigen rotorisch-dyadischen Derivationen gehen Beziehungen von der Form (293)

$$\alpha \psi = \nabla \times \left(\frac{h}{x} \nabla \times \chi \right)$$

hervor. Falls χ eine annähernd isotrope Variable, ferner $\psi_s = \rho$ und $h = x$ ist, hat der skalare Teil dieser Beziehung die Form

$$(297) \quad \alpha \rho = \operatorname{div} \nabla \chi$$

der Poisson'schen Differentialgleichung des Gravitationsfeldes, worin χ das Gravitationspotential ist. Von prinzipieller Bedeutung ist, daß diese Gleichung nach meiner Theorie nur für den Ruhefall gilt und aus Nahewirkungs- und Differentialgesetzen folgt, welche für den allgemeinen Fall gelten. Das Poisson'sche Gesetz ist an sich kein Nahewirkungsgesetz. Es kann zu einem solchen nur durch Hinzufügung der Fluxion einer realen Variablen erhoben werden. Das Gravitationspotential χ ist nach obiger Ableitung der Gleichung (297) eine reale physikalische Variable und es ist am natürlichsten, die totale Fluxion dieser Variablen dem Gravitationsgesetze (297) hinzuzufügen und es dadurch zu dem Nahewirkungsgesetze der Gravitation auszugestalten:¹

$$\text{VIII) } \alpha \frac{d\chi}{dt} + \alpha \rho = \operatorname{div} \nabla \chi.$$

Die reale Variable χ charakterisiert sich dadurch als das Gravitationspotential, daß in der Bewegungsgleichung (I) das Glied

$$\text{zu (I)} \quad \rho \chi$$

auftritt. Das selbe gibt an die Energiegleichung den Wert $\rho v \cdot \chi$ ab, welcher zu der Divergenz eines Energieflusses $\rho \chi v$ durch das Glied

$$\text{zu VIII)} \quad + \chi \operatorname{div} \rho v$$

ergänzt werden muß, welches also dem Differentialgesetz VIII hinzugefügt werden muß. Man erhält so schließlich die allgemeine Form desselben:

$$\text{VIII)} \quad \alpha \rho \frac{d\chi}{dt} + \beta \chi \operatorname{div} \rho v + \alpha \rho = \operatorname{div} u - \chi,$$

worm α , β und u Konstante sind.² Die Divergenz auf der rechten Seite dieser Gleichung fordert, daß der Energiefaktor derselben konstant, zum Beispiel gleich 1 ist.

15S. Dann bleibt die durch das Verwandlungsglied dieses Gravitationsgesetzes bestimmte nicht umkehrbare Energieproduktion $\alpha \rho$ übrig, welche durch das gleiche und entgegengesetzte, in der Wärmeleichung auftretende Glied

$$\text{zu V)} \quad - \alpha \rho$$

kompensiert werden muß. Hierin ist $\rho = \rho - \rho_0$ und ρ_0 die Dichte des Weltäthers. Es ergibt sich hierdurch eine spontane Wärmeproduktion aller dichten Körper, welche durch den neuen Energiefluß

$$\mathfrak{s} = -u \chi$$

des Gravitationsfeldes vermittelt wird.

Damit ist das Sonnenproblem gelöst, das heißt die Ursache der unerschöpflichen Sonnenstrahlung nachgewiesen. In bezug hierauf und auf die astronomischen Konsequenzen des Nahewirkungsgesetzes VIII) der Gravitation verweise ich auf die zitierte Abhandlung.

Schließlich gestatte ich mir mitzuteilen, daß ich ein umfassendes Werk über die Physik der kontinuierlichen Medien abgeschlossen habe, welches unter dem Titel: »Einführung in die reine theoretische Physik« erscheinen wird.

¹ Vgl. Jaumann, Festsetzung einer Primat in der Gravitationstheorie, Phys. Zeitschr. 15. (1914), p. 159.

² Jaumann, Theorie der Gravitation, Diese Stüb. 121 (1912), p. 95 ff.