

Werk

Titel: Ueber die Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge

Autor: Rubens, H.; Nichols, E. F.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0769

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

herausgegeben von

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 24. October 1896.

Nr. 43.

Ueber Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge.

Von Prof. H. Rubens und Prof. E. F. Nichols.

(Original-Mittheilung.)

Seitdem man sich an die Vorstellung gewöhnt hat, die Lichtstrahlen und die Strahlen elektrischer Kraft als Bestandtheile eines gemeinsamen Spectrums aufzufassen, ist mehrfach der Versuch gemacht worden, durch Verlängerung des ultrarother Spectrums oder durch Erzeugung kürzerer elektrischer Wellen die beiden getrennten Spectralgebiete einander zu nähern. Während es nun in der letzten Zeit durch die schönen Arbeiten der Herren Righi¹⁾ und Lebedew²⁾ möglich geworden ist, elektrische Wellen von 100mal kleinerer Länge zu erzeugen als die kürzesten, welche Hertz anwandte, sind in der Vergrößerung der Wellenlänge ultrarother Strahlen seit Langleys Untersuchungen keine erheblichen Fortschritte zu verzeichnen. Im Gegentheil ist man genöthigt, nach den Dispersionsbestimmungen, welche Herr Paschen³⁾ und der Eine von uns⁴⁾ am Steinsalz vorgenommen haben, die Angaben Langleys⁵⁾ erheblich zu modificiren, so dass die grössten bisher beobachteten Wellenlängen kaum mehr als 0,015 mm, d. i. die 25fache Wellenlänge der gelben Natriumlinie, betragen. Die äusserste Grenze der exacten Wellenlängenmessung, bis zu welcher Herr Paschen⁶⁾ bei der Bestimmung der Dispersion des Flussspath vordringen konnte, liegt bei 0,00943 mm, was etwa der 16fachen Wellenlänge der Natriumlinie entspricht.

Die Untersuchung ultrarother Strahlen von grosser Wellenlänge bietet so grosse Schwierigkeiten, weil die glühenden Körper oder Flammen, welche als Strahlungsquellen dienen, diese Strahlen nur als einen verschwindend kleinen Bruchtheil ihrer Gesamt-

strahlung aussenden. Die zu untersuchenden Strahlen müssen daher von den übrigen, welche sie vollkommen überdecken, erst getrennt werden, wenn man ihre Eigenschaften studiren will. Es geschieht dies im allgemeinen durch Anwendung einer Spectralanordnung, meist indem man sich eines Prismas von Steinsalz oder Flussspath bedient. In dem von einem Flussspathprisma erzeugten Wärmespectrum ist die Beobachtung von Wellenlängen, welche grösser als 0,01 mm sind, infolge der Absorption des Fluorits ausgeschlossen, während sich Steinsalz für diese Spectralgebiete noch als durchlässig erweist. Freilich ist auch für dieses Material die Durchlässigkeit keine unbeschränkte, wie schon Magnus⁷⁾ vor 26 Jahren feststellte. Er beobachtete nämlich, dass eine 5 mm dicke Steinsalzplatte nur etwa $\frac{1}{3}$ der von reinem, auf 150° erwärmten Steinsalz ausgehenden Strahlen hindurchlässt. Die Anwendung eines Gitterspectrums schliesst zwar den Energieverlust durch Absorption aus, bringt aber andere schwerwiegende Nachteile mit sich, deren wesentlichste die geringe Intensität der Beugungsbilder und die Uebereinanderlagerung der Spectra sind.

Dagegen liefern uns die neueren Dispersions-theorien einen Hinweis, wie man ohne Benutzung einer Spectralanordnung einigermaassen homogene Strahlen von grosser Wellenlänge in hinreichender Intensität erzeugen kann, um das Studium ihrer Eigenschaften, insbesondere die Messung der Wellenlänge, zu ermöglichen. Frühere Untersuchungen des Einen von uns⁸⁾ haben den Beweis geliefert, dass die von H. von Helmholtz auf elektromagnetischer Grundlage entwickelte Dispersionslehre, welche zu der nämlichen Endgleichung führt, wie die ältere elastisch-optische Theorie von Ketteler, sich mit den Thatsachen in guter Uebereinstimmung befindet. Für den Fall, dass innerhalb des untersuchten Spectralgebietes keine oder nur schwache Absorption vorhanden ist, lautet die den beiden Theorien gemeinsame Dispersionsformel:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{M_2}{\lambda_2^2 - \lambda^2}$$

⁷⁾ G. Magnus, Pogg. Ann. 139, 445, 1870.

⁸⁾ H. Rubens, Wied. Ann. 54, 267 (1894) und Wied. Ann. 54, 476 (1895) (Rdsch. IX, 389).

¹⁾ A. Righi, Rendiconti Acc. d. Lincei (5) 2, 505, (1893) (Rdsch. VIII, 523).

²⁾ P. W. Lebedew, Wied. Ann. 56, 1, (1895) (Rdsch. X, 614).

³⁾ F. Paschen, Wied. Ann. 53, 337 (1894) (Rdsch. IX, 582).

⁴⁾ H. Rubens, Wied. Ann. 54, 476 (1895) (Rdsch. IX, 389, 606).

⁵⁾ S. Langley, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 9, 433 (1886) (Rdsch. I, 95, 385).

⁶⁾ F. Paschen, Wied. Ann. 53, 301 (1894).

n bedeutet hierin den Brechungsindex, λ die zugehörige Wellenlänge; λ_1 und λ_2 sind die Wellenlängen, welche angenähert der Mitte der beiden benachbarten im Ultraviolett und Ultraroth befindlichen Absorptionsstreifen entsprechen. b^2 , M_1 und M_2 sind andere für den betreffenden Körper charakteristische Constanten. Die Theorie lehrt, dass die Absorption innerhalb der beiden Streifen, deren ungefähre Lage durch die Wellenlängen λ_1 und λ_2 gegeben ist, ausserordentlich gross und zwar von der Grössenordnung sein muss, welche die Metalle für Lichtstrahlen besitzen, da geringere Absorptionen auf den Gang der Dispersion von verschwindendem Einfluss sind. Man wird daher, wenn man die von einer passenden Wärmequelle ausgesandten Strahlen an der Oberfläche eines Körpers reflectiren lässt, für diejenigen Strahlen, welche den beiden Absorptionsstreifen des Körpers entsprechen, metallische Reflexion zu erwarten haben, während alle anderen Strahlen nur schwach, wie Lichtstrahlen von einer Glasplatte, reflectirt werden⁹⁾. Nehmen wir nun an, die Reflexion sei innerhalb der Absorptionsstreifen 20- bis 30mal stärker als in den anderen Spectralgebieten, und lassen wir die Strahlen der Wärmequellen nicht 1mal, sondern 3mal an Spiegeln aus der betreffenden Substanz reflectiren, so werden hierbei die Strahlen, welche den Mitten der Absorptionsstreifen entsprechen, durch die Reflexionen nur wenig geschwächt und in Beziehung auf ihre relative Intensität den anderen Strahlen gegenüber im Verhältniss 8000:1 bzw. 27000:1 bevorzugt. Wählt man nun fernerhin die Wärmequelle derart, dass sie vorzugsweise¹⁰⁾ die zu untersuchenden Strahlen enthält, was am einfachsten und vollkommensten dadurch erreicht wird, dass man den gleichen Körper, aus welchem die Spiegel hergestellt sind, strahlen lässt, so erhält man nach 3maliger Reflexion nur noch solche Strahlen in messbarem Betrage, welche der Wellenlänge der beiden Absorptionsstreifen entsprechen. Da indessen die ultravioletten Strahlen, welche ein erwärmter Körper aussendet, gegenüber den ultraroth von

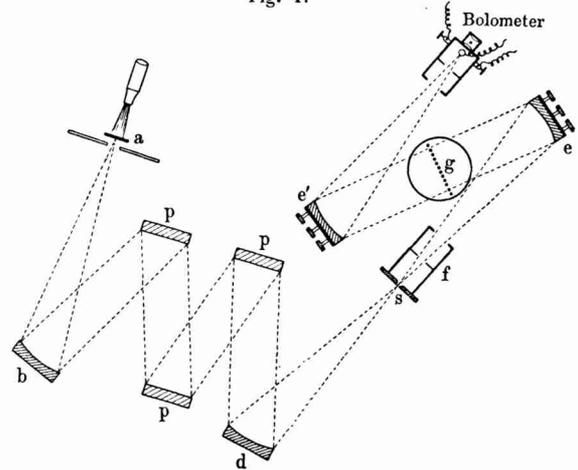
⁹⁾ Unmittelbar vor Beginn dieser Arbeit hat der Eine von uns (E. F. Nichols) nach einer anderen Methode das Reflexionsvermögen des Quarzes in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht (Ber. d. Berliner Akad. 20, X, 1896) und ist dabei zu dem Ergebniss gelangt, dass in dem Spectralbereiche zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0,008$ und $0,009$ mm metallische Reflexion stattfindet.

¹⁰⁾ Unter „vorzugsweise“ ist hier nicht etwa zu verstehen, dass der grössere Theil der von dem erwärmten Körper ausgesandten Strahlen ihrer Wellenlänge nach mit dem Absorptionsstreifen übereinstimmen, sondern es soll hierdurch nur ausgedrückt werden, dass der betreffende Körper im Verhältniss zu seiner Gesamtstrahlung eine grössere Menge der zu untersuchenden Strahlen aussendet als ein vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur. Es entsprechen z. B. die von erhitztem Flussspathpulver ausgehenden Strahlen nur zum weitaus geringsten Theil dem Absorptionsgebiet, in welchem metallische Reflexion stattfindet, doch ist der Procentsatz dieser Strahlen immerhin ein höherer als bei Anwendung anderer Lichtquellen.

verschwindend geringer Intensität sind, so hat man es praktisch nur mit einer Strahlengattung zu thun, nämlich derjenigen, welche in bezug auf ihre spectrale Lage mit dem ultrarothem Absorptionsstreifen zusammenfällt.

Nach den vorausgehenden Betrachtungen ist die von uns gewählte Versuchsanordnung ohne weiteres verständlich. Dieselbe ist in Fig. 1 schematisch dar-

Fig. 1.



gestellt. a bedeutet die Wärmequelle, welche aus einem mit der betreffenden Substanz (z. B. Flussspathpulver) überzogenen Platinblech besteht, das von der Rückseite durch eine Gebläselampe erhitzt wird. Durch den innen versilberten Hohlspiegel b werden die Strahlen parallel gemacht und nun an drei Platten oder Prismenflächen p des betreffenden Materials reflectirt. Durch einen zweiten Hohlspiegel d werden nunmehr die Strahlen in der Spaltebene eines mit Hohlspiegeln e und e' montirten Spectrobolometers wieder vereinigt. Auf das Tischchen desselben kann nach Belieben ein aus ungefähr $\frac{1}{5}$ mm dicken Drähten gefertigtes Beugungsgitter¹¹⁾ aufgesetzt werden, um die Bestimmung der Wellenlänge der in den Spalt des Spectrometers gelangenden Strahlen zu ermöglichen.

Um die für den vorliegenden Zweck ausreichende Bolometerempfindlichkeit zu erlangen, war es nothwendig, mit einem Galvanometer von grosser Leistungsfähigkeit zu arbeiten. Als solches bewährte sich das von Herrn du Bois und dem Einen von uns neuerdings construirte Panzergalvanometer. Dasselbe besass trotz der durch den Berliner Strassenverkehr beständig hervorgerufenen, magnetischen Störungen eine vorzügliche Ruhelage, und liess uns mit Sicherheit Temperaturerhöhungen des belichteten Bolometerzweiges von ein Hunderttausendstel Celsiusgrad erkennen. Die Breite des Bolometers, sowie die Spaltbreite betrug bei allen Versuchen ungefähr

¹¹⁾ Ueber die Herstellung und die Eigenschaften dieses Gitters ist „Naturw. Rdsch.“, VIII. Jahrg., Nr. 36, 1893 ausführlich berichtet worden. Das hier angewandte Exemplar zeichnete sich infolge der beträchtlichen Dicke der Drähte durch besondere Regelmässigkeit aus. Im Spectrum 23. Ordnung ergab sich die Lage der Bilder noch auf 0,1 Prom. richtig.

3,6 mm, was einer Winkeldrehung von etwa 20 Minuten entsprach. Als Bolometer hatte zuerst ein Instrument gedient, welches aus 13 parallel aufgespannten Eisenstreifen von 0,25 mm Breite und $\frac{1}{200}$ mm Dicke gefertigt und mit Lampenruss geschwärzt war und infolge seines grossen Widerstandes und hohen Temperaturcoefficienten eine ausserordentlich grosse Empfindlichkeit besass. Da sich indessen durch die späteren Versuche herausstellte, dass die zu untersuchenden Strahlen von einer Russchicht in der angewandten Dicke kaum merklich absorbirt werden, wurde das Eisenbolometer gegen ein Platinbolometer vertauscht. Dasselbe bestand aus 5 parallelen, $\frac{1}{2}$ mm breiten Platinstreifen von 0,001 mm Dicke. Es wurde in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nach Angabe der Herren Lummer und Kurlbaum¹²⁾ angefertigt und ist uns durch den Herrn Präsidenten Kohlrausch in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür wir an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen. Die Schwärzung geschah in der bekannten Weise durch Ueberziehen mit Platinmoor. Dieses Bolometer ergab, obwohl es für Strahlen von geringerer Wellenlänge weniger empfindlich war als das zuerst angewandte, dennoch einen etwa doppelt so grossen Ausschlag bei Belichtung mit Strahlen, welche dreimal von Flussspathflächen reflectirt waren. Es ist hieraus ersichtlich, dass Platinmoor die Eigenschaften eines vollkommen schwarzen Körpers in höherem Maasse besitzt als Lampenruss, eine Thatsache, welche auch schon aus den Versuchen der Herren Lummer und Kurlbaum hervorgeht.

Nach der in dem vorstehenden beschriebenen Methode sind von uns bisher Versuche mit zwei Substanzen ausgeführt worden und zwar mit Quarz und Flussspath. Für beide Stoffe ist die Dispersion im ultrarothem Spectralgebiet so weit als möglich untersucht und es hat eine Berechnung der Constanten der Ketteler-Helmholtzschen Gleichung mit Hülfe dieser Beobachtungen stattgefunden. Herr Paschen findet auf diese Weise die mittlere Wellenlänge des ultrarothem Absorptionsstreifens im Fluorit gleich ca. 0,03 mm¹³⁾, der Eine von uns die entsprechende Wellenlänge für den Absorptionsstreifen im Quarz = 0,01 mm¹⁴⁾. Beide Werthe sind durch die Dispensionsmessungen nur sehr ungenau bestimmt, da zwar das Vorhandensein des ultrarothem Absorptionsstreifens die Dispersion in den der Untersuchung zugänglichen Gebieten bereits sehr wesentlich beeinflusst, aber die Lage desselben noch eine verhältnissmässig geringe Rolle spielt.

Man würde also nach der Kettelerschen oder Helmholtzschen Theorie für die nach dreimaliger Reflexion an Quarz und Fluorit noch übrigen Strahlen eine mittlere Wellenlänge von 0,01 bzw. 0,03 mm zu erwarten haben.

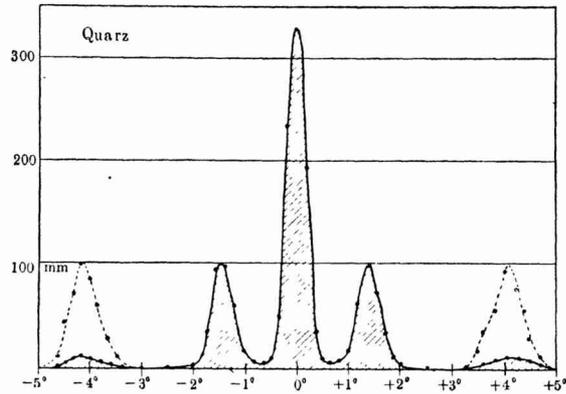
¹²⁾ O. Lummer und F. Kurlbaum, Wied. Ann. 46, 204. (1892).

¹³⁾ F. Paschen, Wied. Ann., 53, 812 (1894).

¹⁴⁾ H. Rubens, l. c., S. 480.

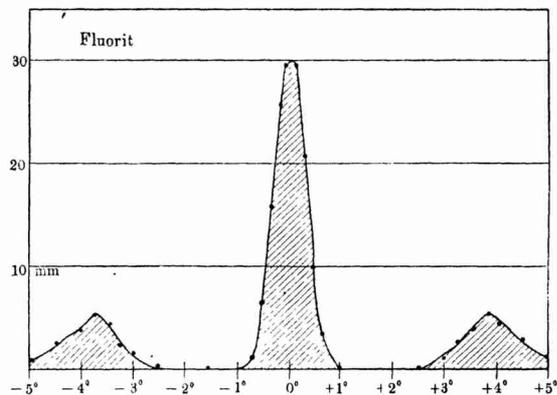
In der That beweisen die von uns angestellten Versuche die Richtigkeit dieser Ueberlegungen. In den Fig. 2 und 3 finden sich die graphischen Dar-

Fig. 2.



stellungen zweier Versuchsreihen, von welchen die eine mit Flussspath, die andere mit Quarz ausgeführt worden ist. Die Ordinaten bedeuten die beobachteten

Fig. 3.



Galvanometerausschläge, die Abscissen die zugehörigen Ablesungen am Theilkreise des Spectrometers, welche die Stellung des Bolometers charakterisiren¹⁵⁾. In der Mitte der Figuren ist in beiden Fällen das Hauptbild deutlich zu erkennen, um welches sich die Beugungsbilder erster Ordnung und bei der mit Quarz angestellten Versuchsreihe auch noch diejenigen dritter Ordnung symmetrisch gruppiren¹⁶⁾. Infolge der ausserordentlich grossen Gitterconstanten des benutzten Beugungsgitters, welche mit Hülfe des 1. bis 23. Beugungsbildes der gelben Natriumlinie zu 0,37165 mm, durch Ausmessung auf der Theilmachine zu 0,37167 mm bestimmt worden war, ent-

¹⁵⁾ Der Maassstab der Ordinaten ist in Fig. 3, welche die mit Flussspath ausgeführte Versuchsreihe enthält, zehnmal grösser gewählt als in Fig. 2, welche die Versuche mit Quarz wiedergibt.

¹⁶⁾ Um die Lage der Beugungsmaxima dritter Ordnung, welche in der Figur kaum zu erkennen sind, deutlicher hervortreten zu lassen, ist die Curve der Fig. 2 an den betreffenden Stellen mit zehnfach vergrösserten Ordinaten punktirt hinzugefügt. Die Beugungsbilder mit gerader Ordnungszahl fallen infolge der eigenartigen Construction dieser Gitter aus.

spricht ein Grad Ablenkung im Beugungsspectrum einer Wellenlänge von ungefähr 0,0065 mm.

Versuche mit Quarz. Die drei benutzten Quarzplatten waren senkrecht zur Axe geschnitten; die Incidenz der Strahlen betrug ungefähr 15 Grad. Die Entfernung der Maxima der Beugungsbilder erster Ordnung von der Mitte des Centralbildes betrug $1^{\circ}22'$, diejenige der Beugungsbilder dritter Ordnung von dem Centralbilde $4^{\circ}6'$. Die mittlere Wellenlänge der beobachteten Strahlen rechnet sich hiernach auf 0,00887 bzw. 0,00882 mm. Die Uebereinstimmung zwischen beiden Zahlen liegt vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler und bildet zugleich eine wichtige Controle für die Leistungsfähigkeit des angewendeten Beugungsgitters bis zu Ablenkungswinkeln von über 4° . Infolge der beträchtlichen Breite des Spectrometerspaltes sowie des Bolometers lassen sich aus der hier mitgetheilten Versuchsreihe genauere Schlüsse über die Energievertheilung innerhalb der Beugungsbilder nicht ziehen; dagegen kann man aus dem Umstande, dass die Beugungsbilder dritter Ordnung in der Figur nur sehr wenig breiter erscheinen, als diejenigen erster Ordnung und selbst das Hauptbild, die Thatsache herleiten, dass die beobachteten Strahlen einigermaassen homogen sein müssen und in bezug auf ihre Wellenlänge Unterschiede von höchstens 10 Proc. aufweisen werden. Wendet man ein mit Eisenoxyd überzogenes Platinblech von etwa 1000° als Wärmequelle an, so ist es leicht, von diesen Strahlen so kräftige Wirkungen zu erhalten, dass der bestrahlte Bolometerwiderstand um ungefähr $\frac{1}{50}$ Celsiusgrad erwärmt wird; es entsprach dies bei unserer Versuchsanordnung einem Scalenausschlag von etwa 2 m. Die Eigenschaften dieser Strahlen sind wohlbekannt, da dieselben auch ohne Schwierigkeiten in messbarer Stärke in dem von einem Prisma aus Steinsalz oder Flussspath entworfenen Spectrum beobachtet werden können. Wir haben daher auf eine weitere Untersuchung derselben verzichtet und uns den Versuchen mit Fluorit zugewandt.

Versuche mit Flussspath. Lässt man die Strahlen, welche von einem mit feinem Flussspathpulver überzogenen, hellrothglühenden Platinblech ausgehen, dreimal an Flussspathflächen reflectiren, so erhält man kaum mehr als etwa ein Promille der ursprünglichen Energie. Dieser Rest der Strahlung bewirkt unzerlegt eine Temperaturerhöhung des Bolometerwiderstandes um ungefähr $\frac{1}{300}$ Celsiusgrad (120 mm Ausschlag) und es bedurfte der grössten Genauigkeit und Sorgfalt, um in dem mit dieser geringen Energiemenge entworfenen Gitterspectrum die genaue Lage der Maxima erster Ordnung auf beiden Seiten des Centralbildes nachzuweisen. Aus Fig. 3, welche eine der vielen zu diesem Zweck ausgeführten Versuchsreihen enthält, ist zu ersehen, dass die Maxima der Beugungsbilder erster Ordnung um $3^{\circ}45'$ von der Mitte des Centralbildes entfernt sind; es entspricht dies einer mittleren Wellenlänge von 0,0244 mm. In Uebereinstimmung hiermit ergaben auch die übrigen Serien Werthe der mittleren Wellenlänge,

welche zwischen 0,024 und 0,025 mm schwanken. Auch diese Strahlen sind, so weit man dies aus der Breite der Beugungsbilder schliessen kann, nicht wesentlich unhomogener als die durch mehrfache Reflexion an Quarz erhaltenen.

Diese Wärmestrahlen von $\frac{1}{40}$ mm Wellenlänge zeigen in mehrfacher Hinsicht andere Eigenschaften, wie die bisher untersuchten, welche dem sichtbaren Spectrum viel näher liegen. Eine 2 mm dicke Platte aus Flussspath absorbiert dieselben vollständig; eine 5 mm dicke Steinsalzplatte lässt nur ungefähr 3 Proc., eine ebenso dicke Platte aus Sylvin nur ungefähr 5 Proc. derselben hindurch. Ueberhaupt ist es uns trotz eifriger Bemühungen nicht gelungen, einen Körper ausfindig zu machen, welcher diese Strahlen einigermaassen vollkommen hindurch lässt, etwa wie Flussspath die Strahlen des ersten ultrarotheren Spectrums bis zu einer Wellenlänge von 0,007 mm. Am durchlässigsten erwiesen sich Platten aus gegossenem Chlorsilber, von denen schon Schultze-Sellack¹⁷⁾ im Jahre 1870 gezeigt hat, dass diese um so durchlässiger sind, je grösser die Wellenlänge der auffallenden Strahlen gewählt wird. Eine ungefähr 0,5 mm dicke Chlorsilberplatte liess etwa 70 Proc. der auffallenden Strahlung durch, während eine $2\frac{1}{2}$ mm starke Platte aus dem gleichen Material bereits 75 Proc. dieser Strahlen absorbierte.

Um das Verhalten der Strahlen gegen Lampenruss zu untersuchen, wurde das Absorptionsvermögen einer dünnen Chlorsilberplatte gemessen und dann dieselbe mit Hülfe einer Kerze mit einer für Lichtstrahlen undurchlässigen Russschicht bedeckt. Hierauf wurde die Absorptionsbestimmung wiederholt, und es ergab sich das interessante Resultat, dass die Absorption der berussten Platte für die untersuchten Wärmestrahlen nur ungefähr 5 Proc. grösser war, als diejenige der unberussten. Dieser Versuch zeigt, dass Lampenruss für solche Strahlen auch nicht angenähert mehr als schwarzer Körper betrachtet werden darf (vergl. oben).

Es erschien uns ferner von Interesse, zu untersuchen, ob diese Strahlen von Wasserdampf und Kohlensäure merklich absorbiert werden, wie dies mit den Wärmestrahlen von kürzerer Wellenlänge vielfach der Fall ist. Es wurde zu diesem Zweck durch den Collimator des Spectrobolometers (Fig. 1, f) zeitweilig ein Strom von Kohlensäure, bzw. trockener Luft geleitet; ein Einfluss auf die Intensität der Strahlen konnte indessen hierbei nicht wahrgenommen werden. Ebenso war es in bezug auf die Grösse der beobachteten Ausschläge gleichgültig, ob man in der Nähe der Wärmequelle einen Wasserdampfstrahl in den Strahlengang hineinblies oder nicht. Die Absorptionsfähigkeit von Wasserdampf und Kohlensäure für diese Strahlen scheint hiernach sehr klein zu sein.

Stellt man die Zahlen, welche unsere Versuche für die mittlere Wellenlänge der nach dreimaliger Reflexion von Quarz- und Flussspath-Flächen restiren-

¹⁷⁾ C. Schultze-Sellack, Pogg. Ann. 139, 182 (1870).