2. *Über das Reflexionsvermögen einiger Lösungen im ultraroten Spektrum;* *von F. Gehrts.*

(Auszug aus der Berliner Dissertation.)

Einleitung.

Die Untersuchungen über die spezifische Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, daß zwischen den Wärmeschwingungen eines Körpers und den optisch sich bemerkbar machenden ultraroten Eigenschwingungen nahe Beziehungen bestehen. Mehreren Forschern ist es gelungen, ultrarote Frequenzen aus thermischen und elastischen Daten unter gewissen speziellen Annahmen zu berechnen.¹⁾ Trotzdem besteht über die Natur der ultraroten Eigenschwingungen, besonders im langwelligen Reststrahlgebiet, noch eine große Unsicherheit. Eine Methode, dieser Frage auf experimentellem Wege näher zu treten, könnte in der Untersuchung des Verhaltens der betreffenden Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen sich bieten. Doch ist eine derartige Untersuchung bei dem jetzigen Stande der ultraroten Technik, solange es noch nicht gelungen ist, im langwelligen Reststrahlgebiete spektral zu arbeiten, nicht durchzuführen. Man muß sich heute noch darauf beschränken, zunächst einmal das kurzwelligere Gebiet eingehender zu untersuchen und zu sehen, ob sich daraus nicht auch einige Rückschlüsse auf das langwellige machen lassen. Arbeiten, welche zu dem Zweck unternommen waren, das Reflexionsvermögen für Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen im kurzwelligen ultraroten Spektrum zu studieren, sind schon mehrfach ausgeführt worden. So untersuchte Pfund²⁾ das Reflexionsvermögen einiger Substanzen in festem und geschmolzenem Zustande. Er fand, daß für eine Reihe von Nitraten $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CO}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ das zwischen $7,0 \mu$ und $7,5 \mu$ liegende charak-

1) Literatur siehe H. Rubens und H. v. Wartenberg, Berliner Berichte 1914, p. 169.

2) A. H. Pfund, Astroph. Journ. 24. p. 19. 1906.

teristische Reflexionsmaximum auch im flüssigen Zustande vorhanden ist, und schloß daraus, daß es sich hier um eine intramolekulare Schwingung handelt, die durch den Übergang in einen anderen Aggregatzustand nicht wesentlich geändert wird.

Lösungen.

Über die *Absorption* von Lösungen im Ultraroten besitzen wir eine große Zahl von Beobachtungen.¹⁾ Doch gehen die Beobachtungen bei wässrigen Lösungen, die vor allem für Salze in Frage kommen, infolge der außerordentlich starken Absorption des Wassers nur bis zu geringen Wellenlängen. Bei weiteren Untersuchungen ist man allein auf die Messung des Reflexionsvermögens angewiesen.

Nächst den Messungen von Pfund²⁾ über das *Reflexionsvermögen* von Salzsäure und Salpetersäure, ferner von Schwefelsäure bei verschiedener Konzentration, hat wohl die erste Untersuchung über das Reflexionsvermögen von Lösungen, speziell auch von Salzen im ultraroten Spektrum, Coblentz³⁾ angestellt. Er untersuchte das Reflexionsvermögen der Lösungen von Schwefelsäure, Cadmiumsulfat, Nickelsulfat, Kupfersulfat, Zinksulfat, Natrium- und Kaliumsulfat. Sodann ist noch die Arbeit von Ångström⁴⁾ zu erwähnen, die sich speziell mit dem Einfluß des gelösten Salzes auf das Reflexionsmaximum des Wassers bei $3,2\ \mu$ beschäftigt.

Den Brechungsindex der Lösungen direkt zu bestimmen, ist infolge der starken Absorption nicht leicht. Auch indirekte Bestimmungen aus dem Reflexionsvermögen und dem Extinktionskoeffizienten an der Hand der Cauchyschen Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 - g^2}{(n+1)^2 + g^2},$$

worin R das Reflexionsvermögen (für senkrechte Inzidenz) und g den Extinktionskoeffizienten, n den Brechungsindex bedeutet, wie sie Rubens und Ladenburg⁵⁾ für Wasser ausgeführt haben, stoßen auf große Schwierigkeiten. Immerhin gibt der Verlauf des Reflexionsvermögens allein in diesen

1) W. Coblentz, Phys. Rev. **17**. p. 51. 1903; Investigations of infra-red-spectra I, 1905, Anhang 4; supplementary investigations VI, 1908.

2) A. H. Pfund, l. c.

3) W. Coblentz, Investigations of infrared-spectra IV, 1906.

4) A. K. Ångström, Phys. Rev. **47**. 1914.

5) Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**. p. 16. 1909.

Fällen ein ungefähres Bild von dem Gange des Brechungsindex bei Vernachlässigung von g^2 gegen $(n-1)^2$ in der Cauchy'schen Formel. Beim Wasser weichen die aus dem Reflexionsvermögen allein unter Vernachlässigung des Extinktionskoeffizienten erhaltenen Werte von den exakt berechneten nur sehr wenig ab, stimmen sogar meist damit vollkommen überein.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich neben dem Reflexionsvermögen von Sulfatlösungen mit dem Reflexionsvermögen von Lösungen der Nitrate, Karbonate und Chromate, deren Reflexionsvermögen im festen Zustande Pfund¹⁾, Morse²⁾, Coblentz³⁾ und Clark⁴⁾ untersucht haben. Außerdem wurde das Reflexionsvermögen von Lösungen einiger bisher auch in festem Zustande nicht untersuchter organischer Salze bestimmt.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen identisch mit der von den Herren Rubens und Ladenburg bei der Untersuchung des Reflexionsvermögens von Wasser und Alkohol verwendeten. Sie ist in der Fig. 1 dargestellt. Als Strahlungsquelle diente der Stift einer Nernstlampe N . Ein reelles Bild

Fig. 1.

dieses Stiftes wurde nach Reflexion an den Planspiegeln P_1 und P_2 sowie der zu untersuchenden Fläche (Flüssigkeitsoberfläche, Silberspiegel) mit Hilfe des Hohlspiegels H_1 auf den Spalt S_1 eines Spiegelspektrometers entworfen. Der zweite Spalt S_2 wurde dann durch den Hohlspiegel H_2 auf der temperaturempfindlichen Lötstelle eines Mikroradiometers M ab-

1) A. H. Pfund, l. c.

2) Morse, *Astroph. Journ.* **26**, p. 225. 1907.

3) W. Coblentz, *Supplementary investigations V*, 1908.

4) H. A. Clark, *Astroph. Journ.* **35**, p. 48. 1912.

gebildet. Da sehr wesentlich ist, daß der Vergleichssilberspiegel stets in derselben Horizontalebene liegt wie die Flüssigkeitsoberfläche, so wurde er sorgfältig mit Hilfe eines Tasters und einer Libelle justiert. Das Reflexionsvermögen des Silber spiegels ist als vollständig angenommen und gleich 100 gesetzt, so daß das Reflexionsvermögen der Flüssigkeiten überall bis auf eine unterhalb 1 Proz. liegende Korrektur in Prozenten der aufgefallenen Strahlung angegeben ist. Der Nernststift war ein 3 mm dicker hohler Glühstift von ca. 3 cm Länge und erhielt seinen Strom aus der Akkumulatorenbatterie. Gebrannt wurde er mit einer Stromstärke von ca. 1 Amp. Als Klappschirm diente vor dem Spektrometer zwischen 1 und 5μ eine Blechklappe, von 5μ ab eine Glasplatte. Das Spektrometer war ein Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Einrichtung zur Erhaltung der minimalen Ablenkung. Als Prisma diente teils ein Flußspatprisma mit einem brechenden Winkel von 60° , einer Höhe von 2,9 cm und einer Breite von 3,9 cm, teils ein Steinsalzprisma mit einem brechenden Winkel von $59^\circ 42'$, einer Höhe von 5,0 cm und einer Breite der Seitenflächen von ebenfalls 5,0 cm. Der Inzidenzwinkel betrug bei der Reflexion ca. 15° . Für die Dispersionskurve wurden für Flußspat die Werte von Paschen¹⁾, für Steinsalz die Werte von Rubens und Trowbridge²⁾ benutzt. Das Mikroradiometer war, um Störungen durch Luftströmungen zu vermeiden, mit einer luftdicht schließenden Glocke versehen. Die Verschußplatte war eine Steinsalzplatte von 0,8 mm Dicke. Um die Einwirkungen von eventuellen Erschütterungen auf die Flüssigkeitsoberfläche zu vermeiden, wurde der Boden des Gefäßes mit einer Schicht Glasperlen bedeckt, die eine vorzügliche dämpfende Wirkung ausübten und zugleich die Entstehung eines zweiten Bildes durch die Bodenfläche des Gefäßes verhinderten.

Wasser.

Da ausschließlich wässrige Lösungen untersucht werden sollten, so war es die erste Aufgabe, zunächst noch einmal das Reflexionsvermögen des Wassers einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Die Dispersion des Wassers ist bis 18μ schon unter-

1) F. Paschen, *Ann. d. Phys.* **4**, p. 302. 1901.

2) H. Rubens und Trowbridge, *Ann. d. Phys.* **60**, p. 724. 1897.

sucht worden. Rubens¹⁾ hat die Dispersion des Wassers mit dem Hohlprisma bis $1,256\ \mu$ gemessen. Nach der refraktometrischen Methode wurde sie dann von Seegert²⁾ bis etwa $2,3\ \mu$ bestimmt. Die Methode, die Rubens und Ladenburg³⁾ anwandten und bei der es ihnen gelang, bis $18\ \mu$ vorzudringen, bestand darin, daß sie den Extinktionskoeffizienten und das Reflexionsvermögen bestimmten und daraus auf Grund der bekannten, schon oben erwähnten Cauchyschen Formel den Brechungsindex indirekt ermittelten. Nach derselben Methode hat Ångström⁴⁾ auf Grund seiner Neubestimmung des Reflexionsvermögens unter Benutzung der Werte des Extinktionskoeffizienten von Rubens und Ladenburg die Dispersion des Wassers berechnet.

Die Absorption des Wassers wurde untersucht von Julius⁵⁾, Paschen⁶⁾, Aschkinass⁷⁾, Coblentz⁸⁾ und Rubens und Ladenburg⁹⁾. Aschkinass findet drei starke Absorptionsbanden bei $3,06\ \mu$, $4,7\ \mu$ und $6,08\ \mu$. Dieselben Werte erhielten Rubens und Ladenburg für die drei letzten Maxima. Coblentz fand das von Aschkinass bei $2,0\ \mu$ gefundene Maximum bei $1,9\ \mu$.

Untersuchungen über das Reflexionsvermögen des Wassers sind von Rubens und Ladenburg in den oben erwähnten Arbeiten zuerst mit Erfolg gemacht worden, sowie später von Ångström.¹⁰⁾ Die ersteren bestimmen das Reflexionsvermögen des Wassers von $\lambda = 1\ \mu$ bis $\lambda = 21\ \mu$, Ångström von $\lambda = 1\ \mu$ bis $\lambda = 5,0\ \mu$. Außer den schon von Rubens und Ladenburg gefundenen Maxima bei $3,2\ \mu$ und $4,5\ \mu$ glaubt Ångström noch ein drittes schwaches Reflexionsmaximum bei $1,95\ \mu$ gefunden zu haben.

Die Tab. 1 und Fig. 2 zeigen die von mir beobachteten Werte für das Reflexionsvermögen des Wassers von $1\ \mu$ bis

1) H. Rubens, Wied. Ann. **45**. p. 238. 1892.

2) B. Seegert, Diss. Berlin, 1908.

3) H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**. p. 16. 1909.

4) A. K. Ångström, Arkiv för Matematik, Astronom. ooch Fysik. **8**. Nr. 26. 1912.

5) Julius, Verh. Kon. Akad. Amsterdam, 1892.

6) F. Paschen, Ann. d. Phys. **53**. p. 334. 1894.

7) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **55**. p. 431. 1895.

8) W. Coblentz, Investigations I.

9) H. Rubens und E. Ladenburg, loc. cit.

10) A. K. Ångström, l. c.

11,5 μ . Die Messungen von 1 μ bis 7,0 μ wurden mit dem Flußspatprisma gemacht, die von 7,0 μ bis 11,5 μ mit dem Steinsalzprisma. Die Spaltbreite betrug bei den Beobachtungen von 1 μ bis 2,4 μ 0,2 mm, von 2,5 μ bis 2,9 μ 0,3 mm, von 2,9 μ bis 4,0 μ 0,4 mm, von 4,1 μ bis 6,0 μ 0,8 mm, von 6,0 μ bis 7,0 μ 1 mm. Bei dem Steinsalzprisma wurde bei den Messungen von 7,9 μ bis 8,5 μ eine Spaltbreite von 0,8 mm, von 8,6 μ bis 11,5 μ eine Spaltbreite von 1 mm verwendet.

Tabelle 1. Wasser.

λ	R	$\text{\AA}$	G	λ	R	$\text{\AA}$	G
1,0	1,93	2,05	1,97	5,3			1,83
1,2		2,05	2,02	5,4			1,78
1,3			2,02	5,55	1,70	2,00	1,65
1,5	1,88	2,00	1,98	5,6			1,69
1,7			1,97	5,7			1,60
1,9			1,86	5,8	1,45		1,34
2,0	1,70	1,75	1,77	5,9			1,50
2,2			1,74	6,00	2,14		1,90
2,4	1,48	1,40	1,46	6,05			2,20
2,5			1,43	6,10			2,28
2,6	1,26	1,15	1,19	6,15			2,38
2,7			0,86	6,20	2,50		2,42
2,75			0,76	6,25			2,42
2,8	1,59	0,75	0,78	6,30			2,34
2,85			1,11	6,35			2,32
2,9			1,78	6,4			2,22
2,95			2,86	6,5	2,12		2,08
3,00	2,90	3,05	3,43	6,6			2,06
3,1			4,26	6,8			1,98
3,2	3,90	3,90	4,35	7,0	2,00		1,93
3,3			3,90	7,1			1,84
3,4	3,24	3,70	3,50	7,2			1,82
3,5			2,98	7,3			1,76
3,6	2,60	2,90	2,91	7,4			1,77
3,7			2,75	7,5			1,68
3,8	2,26	2,30	2,52	7,6			1,71
3,9			2,36	7,7			1,70
4,0	2,09	2,25	2,26	7,8			1,65
4,1			2,26	7,9			1,64
4,2			2,23	8,0	1,68		1,67
4,3			2,14	8,1			1,66
4,4			2,10	8,2			1,66
4,5	2,16	2,50	2,13	8,3			1,65
4,6			2,08	8,4			1,60
4,7			2,05	8,5			1,55
4,8			2,06	8,6			1,57
4,9			2,04	8,7			1,52
5,0	1,98	2,15	2,02	8,8			1,48
5,1			2,02	8,9			1,47
5,2			1,86				

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

λ	R	G	λ	R	G
9,0	1,40	1,48	10,3	0,72	0,85
9,1		1,43	10,4		0,79
9,2		1,35	10,5		0,80
9,3		1,30	10,6		0,78
9,4		1,21	10,7		0,73
9,5		1,18	10,8		0,72
9,6		1,14	10,9		0,68
9,7		1,18	11,0		0,75
9,8		1,09	11,1		0,82
9,9		1,05	11,2		0,89
10,00	0,85	1,08	11,3		0,95
10,1		0,96	11,5		0,99
10,2		0,94			

Wasser.

Fig. 2.

Die Kurve in Fig. 2 zeigt im wesentlichen denselben Verlauf wie die von Rubens und Ladenburg und die von Ångström. Das Maximum der ersten großen Bande liegt ebenso wie bei den obigen Beobachtungen bei $3,2 \mu$, das Maximum der zweiten Bande in Übereinstimmung mit Rubens und Ladenburg bei $6,2 \mu$. Dagegen tritt die äußerst schwache Erhebung, welche Rubens und Ladenburg sowie Ångström bei $4,5 \mu$ fanden, bei meinen Versuchen nicht merklich hervor, sondern die Reflexionskurve verläuft zwischen $4,3 \mu$ und $4,6 \mu$ fast genau horizontal. Ångström hat die Wellenlänge des dem Reflexionsmaximum bei $3,2 \mu$ vorangehenden Minimums genauer zu $2,7 \mu$ bestimmt. In guter Übereinstimmung damit fand ich die Lage dieses Minimums bei $2,75 \mu$.

folgenden Lösungen von Silbernitrat und Kaliumkarbonat. Bemerkenswert ist das Hervortreten des Wassermaximums bei $6,2\ \mu$. Das Maximum der Bande liegt zwischen $7,5\ \mu$ und $7,55\ \mu$. Für das Maximum bei geschmolzenem Ammoniumnitrat (Kurve *b* der Fig. 3) fand Pfund eine Wellenlänge von $7,45\ \mu$, das bedeutet gegenüber meinen Messungen an der Lösung eine Differenz von $0,05$ bis $0,1\ \mu$. Allerdings kann man in Anbetracht der Schwierigkeit der Messung des Reflexionsvermögens von Schmelzen kaum einen sicheren Schluß auf eine Verschiebung des Maximums hieraus ziehen. Das dem Maximum vorausgehende Minimum liegt in der Lösung bei $6,6\ \mu$, bei Pfund bei $6,2\ \mu$, also um $0,4\ \mu$ verschoben. Daß die Breite der Bande bei Pfund erheblich größer ist, wird wahrscheinlich durch die größere Reinheit des von mir benutzten Spektrums erklärt.

Sodann wurde eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat untersucht. Die Kurve *a* der Fig. 4 zeigt ebenso wie beim

Ammoniumnitrat das Wassermaximum bei $6,2\ \mu$, doch ist es hier infolge der geringeren Konzentration des gelösten Salzes und der höheren Konzentration der Wassermoleküle stärker ausgeprägt. Das Maximum bei $6,2\ \mu$ zeigt hier ein Reflexionsvermögen von $3,03$ Proz. gegenüber $1,00$ Proz. beim Ammoniumnitrat. Das dem Maximum vorausgehende Minimum liegt bei $6,85\ \mu$, das Maximum bei $7,65\ \mu$. Das Reflexionsvermögen von festem Silbernitrat wurde von Pfund unter-

sucht. Die von ihm erhaltene Kurve ist in der Fig. 4 als Kurve *b* eingetragen. Pfund fand ein Maximum bei $7,45 \mu$. In Lösung ist also das Maximum um $0,2 \mu$ nach der Seite der längeren Wellen verschoben. Pfund gibt für die Bande beim festen Silbernitrat nur ein einziges Maximum an.

Morse untersuchte das Reflexionsvermögen einer Reihe von mineralischen Karbonaten, desgleichen später Coblenz. Indessen eignen sich alle diese Substanzen infolge ihrer geringen Löslichkeit nicht gut zur Untersuchung in Lösung. Gut ist dagegen Kaliumkarbonat (Pottasche) brauchbar. Doch ist das Reflexionsvermögen der festen Substanz leider nicht bekannt. Die Karbonate besitzen drei Reflexionsmaxima

Fig. 5.

zwischen $6,5 \mu$ und $7,2 \mu$, zwischen $11,2 \mu$ und $11,9 \mu$, dann zwischen 13μ und $14,8 \mu$. Von diesen wurde das Maximum bei 7μ als das intensivste und zur Messung geeignetste gewählt. Die Fig. 5 gibt die von mir erhaltenen Resultate wieder. Man sieht zunächst wieder das Wassermaximum bei $6,2 \mu$ hervortreten, daneben das dem Kaliumkarbonat angehörige Maximum bei $7,3 \mu$. Auffallend ist dabei, daß das Maximum des Kaliumkarbonats so weit nach der Seite der längeren Wellen liegt. Wie Coblenz und Morse fanden, zeigt sich bei den Reflexionsmaximis der festen Karbonate und der übrigen Salze ein Gang in dem Sinne, daß die Maxima im allgemeinen mit wachsendem Molekulargewicht nach der Seite der längeren Wellen verschoben liegen. Doch liegt das Maximum von Cerussit PbCO_3 mit dem erheblich höheren Molekulargewicht als Kaliumkarbonat erst bei $7,2 \mu$. Das

läßt darauf schließen, daß man auch hier beim Kaliumkarbonat wohl mit einer beträchtlichen Verschiebung des Reflexionsmaximums in Lösung gegenüber der festen Substanz zu rechnen haben wird.

Das Reflexionsvermögen von festen Sulfaten untersuchten Pfund und Coblentz. Die Sulfate zeigen hiernach eine starke charakteristische Bande in der Nähe von $9,1\ \mu$. Im folgenden sind die Resultate wiedergegeben, die von mir an Lösungen von Cadmiumsulfat und Ammoniumsulfat erhalten wurden.

Die Messungen wurden mit dem Steinsalzprisma ausgeführt, und zwar betrug die Spaltbreite bei Cadmiumsulfat von $7,5\ \mu$

Fig. 6.

bis $9,5\ \mu$ 0,6 mm, von $9,6\ \mu$ bis $11,6\ \mu$ 1 mm, beim Ammoniumsulfat überall 0,6 mm. Die Fig. 6 gibt das Reflexionsvermögen einer gesättigten Lösung von Cadmiumsulfat wieder. Die Bande besitzt ein Hauptmaximum bei $9,25\ \mu$ und möglicherweise ein Nebenmaximum bei $9,6\ \mu$. Pfund fand bei der Untersuchung von festem Cadmiumsulfat eine scharf ausgeprägte Bande mit einem Maximum bei $9,1\ \mu$ (Kurve *b* der Fig. 6). Demgegenüber wäre also eine Verschiebung des Hauptmaximums von $0,15\ \mu$ zu konstatieren. Eine gesättigte und eine verdünnte Lösung von Cadmiumsulfat untersuchte auch Coblentz und fand in Übereinstimmung mit dem obigen Resultat ein Reflexionsmaximum bei $9,2\ \mu$.

Als zweites Sulfat wurde dann Ammoniumsulfat wegen seiner guten Löslichkeit gewählt. Das Reflexionsvermögen der festen Substanz ist bisher nicht bekannt. Die Bande zeigt ein Maximum bei $9,1\ \mu$. (Vgl. Fig. 7.)

Die festen Chromate und speziell auch Kaliumchromate sind von Clark¹⁾ untersucht worden. Kaliumchromat besitzt danach eine sehr intensive Bande selektiver Reflexion mit

Fig. 7.

zwei Maximis bei $10,86 \mu$ und $11,05 \mu$ (von denen das bei $11,05 \mu$ das stärkere ist), ferner ein kleines Maximum bei $11,65 \mu$. Die von Clark erhaltene Kurve ist als Kurve *b* in

Fig. 8.

die Fig. 8 eingezeichnet. Kurve *a* der Fig. 8 zeigt das Reflexionsvermögen einer gesättigten Lösung von Kaliumchromat. Die Kurve besitzt nur ein Maximum bei $11,4 \mu$, das dem Maximum der festen Substanz bei $11,05 \mu$ entspricht. Das

1) H. A. Clark, l. c.

zweite Maximum bei $10,86 \mu$ ist, wenn überhaupt vorhanden, bei der großen Spaltbreite (1 mm) und geringen Dispersion des Steinsalzes wohl schwer auffindbar.

Verschiebung des Reflexionsmaximums beim Übergang der Substanz in Lösung.

Bei dem Reflexionsvermögen von Lösungen beobachtet man die Tatsache, daß die Reflexionsmaxima in vielen Fällen gegenüber der festen Substanz nach der Seite der längeren Wellen verschoben sind. Schon Coblenz fand eine derartige Verschiebung für folgende Substanzen: CdSO_4 , NiSO_4 , NaSO_4 , K_2SO_4 . Die Resultate sind hier noch einmal zusammengestellt:

	Maximum fest	Beobachter	Maximum gelöst	Differenz
CdSO_4	9,1	Pfund	9,2	0,1
NiSO_4	8,9—9,15	Coblenz	9,2—9,5	0,3
NaSO_4	9,2	Pfund	9,2	0,18
K_2SO_4	8,85	Pfund	9,4	0,55

Dagegen liegt beim Kupfersulfat nach Coblenz sowohl bei der festen Substanz wie bei der Lösung das Maximum an derselben Stelle. Die Verschiebung der Maxima, die bei den von mir untersuchten Salzen gefunden wurde, gibt die folgende Zusammenstellung wieder.

	Maximum fest	Beobachter	Maximum gelöst	Differenz
AgNO_3	7,45	Pfund	7,65	0,2
CaSO_4	9,1	Pfund	9,25	0,15
K_2CrO_4	11,05	Clark	11,4	0,35

Auffallend ist die verhältnismäßig große Verschiebung bei den Kaliumsalzen K_2SO_4 und K_2CrO_4 . Auch Kaliumnitrat zeigt, wie eine Bestimmung der Lage des Maximums in Lösung ergab, eine sehr erhebliche Verschiebung.

	Maximum fest	Beobachter	Maximum gelöst	Differenz
KNO_3	7,15	Coblenz	7,5	0,35
	7,05	Pfund		0,45

Coblenz schreibt diese Verschiebung der Einwirkung der umlagernden Wassermoleküle zu; zum größten Teil wird sie aber sicher durch das Kleinerwerden des Extinktionskoeffizienten beim Übergang des Körpers in Lösung bedingt, worauf später noch einmal eingegangen werden soll.

Verhalten der Banden bei Änderung der Konzentration.

Coblentz untersuchte Cadmiumsulfat und Nickelsulfat in zwei verschiedenen Konzentrationen und fand, daß das Reflexionsvermögen der Konzentration proportional sei. Es war die Frage, ob zwischen Konzentration und Reflexionsvermögen genaue Proportionalität bestände oder das Reflexionsvermögen einer Lösung durch eine andere Funktion dargestellt

Fig. 9.

werden müsse als durch eine lineare von der Form $R = R_0 + k \cdot c$, wo R das Reflexionsvermögen der Lösung bedeutet, R_0 das Reflexionsvermögen des reinen Lösungsmittels, c die Konzentration und k eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante sein würde. Diese Frage war von Interesse für die Vergleichung der Intensitäten der Banden zweier Salze bei gleicher Konzentration (Gewichts- oder Molekularkonzentration). Die Fig. 9 zeigt das Resultat der Untersuchungen. Die Messungen wurden mit Ammoniumnitratlösung angestellt, an der Stelle des Maximums der Bande bei $7,5\mu$. Aufgetragen sind als Abszissen nicht das Reflexionsvermögen dem absoluten Werte nach, sondern die Ausschläge des Radiomikrometers in Millimetern, als Ordinaten die zugehörigen Konzentrationen (1 g pro 100 ccm Lösung). Die Tab. 2 gibt die numerischen Werte wieder.

Tabelle 2. Ammoniumnitrat in Wasser bei $7,5\mu$.

Konzentration	mm	Konzentration	mm
0,0	3,1	32,2	7,9
4,8	3,8	61,5	13,6
9,4	4,2	77,0	17,7
17,7	5,3	93,0	22,0

Man sieht, daß das Reflexionsvermögen, in dieser Weise gemessen, nicht eine lineare Funktion der Konzentration ist, sondern durch eine Kurve dargestellt wird, die ihre konkave Seite der Ordinatenachse zukehrt. Um jedoch näheren Aufschluß darüber zu erhalten, wurde das Reflexionsvermögen einer zweiten Substanz, und zwar Ammoniumsulfat bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Hierbei beschränkte sich die Messung jedoch nicht auf die Beobachtung des Reflexionsvermögens an einer einzigen Stelle, sondern es wurde jedesmal die gesamte Kurve aufgenommen. Die Fig. 10 zeigt die dabei erhaltenen Resultate.

Fig. 10.

Zunächst bemerkt man eine starke Gesamtverbreiterung der ganzen Bande mit steigender Konzentration, dann ist bemerkenswert das Tieferwerden des Minimums und sein allmähliches Hinaufrücken nach der Seite der kürzeren Wellenlänge. Schließlich ist noch eine deutliche Verschiebung des Maximums in derselben Richtung bemerkbar. Bei der Kurve mit der stärksten Konzentration liegt das Maximum bei $9,1 \mu$, bei der verdünntesten Lösung bei $9,3 \mu$. Das bedeutet also eine Gesamtverschiebung des Reflexionsmaximums um $0,2 \mu$. Die beobachtete Tatsache, daß mit steigender Konzentration das Reflexionsmaximum sich nach der Seite der kürzeren Wellenlängen verschiebt, ist einfach durch das Anwachsen des Extinktionskoeffizienten zu erklären. Diese Tatsache soll

durch ein Beispiel erläutert werden, das an der Hand der Drudeschen Dispersionstheorie durchgerechnet ist.

Die Drudesche Dispersionstheorie führt für den Extinktionskoeffizienten κ und den Brechungsindex ν zu folgenden Beziehungen:

$$\nu^2 (1 - \kappa^2) = 1 + \sum_h \frac{\vartheta_h' (1 - \tau_h^2/\tau^2)}{(1 - \tau_h^2/\tau^2)^2 + (a_h/\tau)^2},$$

$$2 \nu^2 \kappa = \sum_h \frac{\vartheta_h' \cdot a_h/\tau}{(1 - \tau_h^2/\tau^2)^2 + (a_h/\tau)^2}.$$

In diesen Formeln bedeutet τ_h die Eigenperiode des Resonators, τ die betreffende Periode, für die wir ν und κ berechnen. ϑ_h' und a_h sind zwei Konstante, und zwar ist a_h die Dämpfungskonstante der Eigenschwingungen, ϑ_h' dagegen hängt mit der Zahl N der schwingungsfähigen Resonatoren durch die Beziehung zusammen: $\vartheta_h' = \vartheta_h \cdot N_h$, wobei ϑ_h wieder eine Konstante ist, die die Leichtigkeit angibt, mit der die schwingenden Teilchen aus ihrer Gleichgewichtslage verschiebbar sind. In die obigen Formeln wollen wir die Bezeichnungsweise von Rubens einführen. Rubens definiert die Absorptionskonstante a als den reziproken Wert derjenigen Weglänge, auf welcher der Strahl auf $1/e$ seiner Intensität geschwächt wird. Unter dem Extinktionskoeffizienten g versteht er dann den Betrag $g = a \cdot \lambda / 4\pi$, und das Reflexionsvermögen ist

$$R = \frac{(n-1)^2 + g^2}{(n+1)^2 + g^2}$$

(n der Brechungsindex). Rechnen wir ferner auf Wellenlängen um, so erhalten wir

$$n^2 - g^2 = 1 + q_1 \frac{\lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_h^2)}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + q_2^2 \cdot \lambda^2}$$

$$2 n g = q_1 \cdot q_2 \frac{\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + q_2^2 \cdot \lambda^2}$$

Hier entsprechen die Wellenlängen λ und λ_h τ und τ_h . q_1 und q_2 sind zwei Konstante, die mit ϑ_h' und a_h durch die folgenden Beziehungen zusammenhängen:

$$q_1 = \vartheta_h' \quad q_2 = a_h \cdot c \cdot 2\pi$$

(c ist die Lichtgeschwindigkeit).

Nehme ich unter dem Summenzeichen der obigen Formel nur je ein Glied, sehe ich also von dem Einfluß ultravioletter Eigenschwingungen ab, so erhalte ich für das Reflexionsvermögen Kurven, die nahezu symmetrisch verlaufen und sich auf beiden Seiten des Reflexionsmaximums asymptotisch der Abszissenachse nähern. Sie stehen also ihrem Typus nach mit den experimentell erhaltenen nicht im Einklang. Immerhin erhält man auch hier schon die Erscheinung, daß mit wachsendem Extinktionskoeffizienten das Reflexionsmaximum sich nach der Seite der kürzeren Wellenlänge verschiebt. Für den Grenzfall, daß der Extinktionskoeffizient verschwindet, fällt das Reflexionsmaximum mit dem Maximum des Extinktionskoeffizienten zusammen; in allen anderen Fällen liegt es links vom Extinktionsmaximum.

Bei den von mir experimentell erhaltenen Kurven für das Reflexionsvermögen von Lösungen geht dem Maximum stets ein scharf ausgeprägtes Minimum voran, die Kurven ähneln in ihrem Verlaufe denen für den Brechungsindex. Diese Erscheinung tritt dann auf, wenn der Extinktionskoeffizient g klein gegen $n - 1$ ist. Dann können wir die Cauchysche Formel abgekürzt schreiben:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}.$$

Durch Differentiation sieht man sofort, daß $dR/dl = 0$, wenn $dn/dl = 0$, d. h. daß das Reflexionsvermögen ebenso wie der Brechungsindex vor dem Maximum noch ein Minimum hat, und daß für den Grenzfall $g = 0$ die Extreme zusammenfallen.

Kann g nicht gegen $n - 1$ vernachlässigt werden, so liegen Reflexionsmaximum und -minimum links von den entsprechenden Extremen des Brechungsindex. Es findet demnach mit wachsendem Extinktionskoeffizienten eine Verschiebung des Reflexionsmaximums nach der Seite der kürzeren Wellenlängen statt. Bezogen auf das Extinktionsmaximum, wird man also bei kleinen Werten des Extinktionskoeffizienten das Reflexionsmaximum rechts vom Extinktionsmaximum zwischen dem Maximum des Brechungsindex und dem Extinktionsmaximum finden, bei großen Werten links vom Extinktionsmaximum.

Den ersteren Fall haben wir beim Wasser. Hier liegt das Reflexionsmaximum bei $3,2 \mu$, z. B. rechts vom entsprechenden

Extinktionsmaximum bei $3,0 \mu$, und fällt mit dem Maximum des Brechungsindex zusammen. Andererseits liegt, wie Havelock¹⁾ berechnete, beim Steinsalz, bei welchem der Extinktionskoeffizient sehr hoch ist, das Maximum des Reflexionsvermögens bei kürzeren Wellen als das Maximum des Extinktionskoeffizienten.

Bei den Lösungen ist der Extinktionskoeffizient bei geringen Konzentrationen zunächst klein, wächst dann aber mit steigender Konzentration angenähert proportional mit dieser, so daß er nicht mehr gegen $n - 1$ vernachlässigt werden kann. Infolgedessen wird eine Verschiebung in dem oben erwähnten Sinne hervorgerufen.

Fig. 11.

An der Hand der Dispersionsformeln (1) und (2) sind die folgenden Kurven berechnet, die die Verschiebung des Reflexionsmaximums näher zeigen sollen. Dem Einfluß des Lösungsmittels wurde dadurch Rechnung getragen, daß zu dem Ausdruck unter der Summe der Formel (1) noch ein konstantes Glied von der Größe $C = 0,7$ hinzugefügt wurde. Die Fig. 11 zeigt das Reflexionsvermögen für $q_1 = 0,01$; $q_1 = 0,05$; $q_1 = 0,1$ ($q_2 = 0,1$ und $C = 0,7$). Das Reflexionsmaximum liegt für:

$$q_1 = 0,01 \text{ bei } 9,0 \mu$$

$$q_1 = 0,05 \text{ „ } 8,95 \mu$$

$$q_1 = 0,1 \text{ „ } 8,90 \mu$$

1) T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. Am. 86. p. 11. 1911.

Die Drudesche Dispersionstheorie gibt also die Verbreiterung der Banden und Verschiebung des Reflexionsmaximums, wie aus den Kurven hervorgeht, wieder. Bezüglich der Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Konzentration zeigt die Fig. 12 das Reflexionsvermögen von

Reflexionsvermögen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei $9,1 \mu$.

Fig. 12.

Ammoniumsulfatlösung in verschiedenen Konzentrationen bei $9,1 \mu$. Die Fig. 13 stellt das Reflexionsvermögen des jeweiligen Maximums als Funktion der Konzentration dar. Man sieht daraus also, daß sowohl bei der ersten wie bei der zweiten Kurve keine Proportionalität zwischen Reflexionsvermögen und Konzentration besteht. Die folgende Tabelle gibt eine numerische Zusammenstellung.

Tabelle 3.

Gew.-%	g auf 100 g H_2O	C	R_1	R_2
41,2	70	50,9	10,16	10,16
33,3	50	39,8	7,45	7,45
20,0	25	22,3	4,3	4,64
9,1	10	0,6	2,35	2,48
0,0	0	0,0	1,34	1,21

Dabei bedeutet R_1 das Reflexionsvermögen bei $9,1 \mu$, R_2 das Reflexionsvermögen an der Stelle des jeweiligen Reflexionsmaximums, C die Konzentration (1 g pro 100 ccm Lösung).

Aus den Kurven sieht man, daß man für die eigentümliche Form derselben nicht die oben erwähnte Verschiebung des Reflexionsmaximums bei Veränderung der Konzentration verantwortlich machen kann. Eine lineare Abhängigkeit des

Reflexionsvermögen beim jeweiligen Maximum.

Fig. 13.

Reflexionsvermögens von der Konzentration ist übrigens nach der Drudeschen Theorie nicht zu erwarten, wenn man das Beersche Gesetz als richtig annimmt, mit welchem angenäherte Proportionalität zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Konzentration bestehen soll. Unter dieser Annahme ergibt die Drudesche Theorie, in Übereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen, ein beschleunigtes Anwachsen des Reflexionsvermögens mit der Konzentration.

Einfluß der Dissoziation auf das Reflexionsspektrum.

Solange keine Veränderungen im Molekül selbst vorkommen, zeigt sich also bei einer Substanz in festem Zustande und in Lösung innerhalb des von mir untersuchten Wellenlängenbereiches nur der Unterschied, daß das Reflexionsmaximum in Lösung um einen mehr oder minder großen Betrag nach der Seite der längeren Wellen verschoben ist. Nun treten andererseits beim Übergang eines Salzes in Lösung auch tief in den Bau des Moleküls eingreifende Prozesse ein, wie Dissoziation und Hydratation, von denen man erwarten könnte, daß sie auch auf das Reflexionsspektrum einigen Einfluß aus-

üben würden. Vor allen Dingen müßte man dieses von der Dissoziation erwarten. Durch die Arbeiten von Pfund, Morse, Clark, Coblentz u. a. ist festgestellt worden, daß auf die Lage des Reflexionsmaximums das Metallion nur von sehr geringem Einfluß ist, derart, daß sich im allgemeinen mit wachsendem Molekulargewicht des Kations nur eine geringfügige Verschiebung des Reflexionsmaximums von etwa $0,1-0,5 \mu$ ergibt. Aus dem geringen Einfluß, den das Kation auf die Bande hat, kann man wohl mit Recht schließen, wie es auch Pfund, Coblentz, Morse usw. tun, daß der Sitz der Bande im Innern des Anions ist, nicht aber durch Schwingungen des Anions gegen das Kation oder beider gegeneinander hervorgerufen wird. Diese Ansicht findet eine Stütze in dem Befund von Morse über den Einfluß des Sauerstoffs im Säureradikal auf das Reflexionsmaximum. Morse und Clark nehmen an, daß der resonierende Teil im Säureradikal im wesentlichen der Sauerstoff ist. Höchstwahrscheinlich haben wir es aber wohl zum mindesten mit einer Schwingung im Innern des Anions zu tun. Dann wird entweder diese Schwingung durch die Abtrennung des Kations bei der Dissoziation verhältnismäßig wenig beeinflusst werden, und der Effekt wird nur in einer Verschiebung von derselben Größenordnung bestehen, wie sie durch das verschiedene Atomgewicht des Kations in der Lage des Maximums hervorgebracht wird, oder aber die Bedingungen für das Auftreten der Banden werden ganz zerstört. Im ersteren Falle müßte man außer den Banden für das undissoziierte Molekül auch die Banden für das Anion finden. Auf jeden Fall aber müßte sich der Prozeß der Dissoziation beim Hauptmaximum bemerkbar machen. Einen Einfluß der Dissoziation auf das Reflexionsspektrum glaubte Pfund bei der Schwefelsäure beobachtet zu haben. Er fand interessante Veränderungen der Reflexionsmaxima bei wachsender Verdünnung der Säure. Die Lage der Maxima ist im folgenden noch einmal zusammengestellt, zugleich mit den Resultaten von Coblentz.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$	7,20	8,60		10,35
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_3\text{O}$		8,60	9,60	11,35
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Coblentz)		8,60	9,55	10,42 11,35

Doch können wir aus dem Verhalten der Schwefelsäure leider wenig schließen. Wie aus den Kurven hervorgeht und auch

Coblentz annimmt, sind die Banden bei $7,20\ \mu$ und $10,35\ \mu$ (Coblentz $10,42\ \mu$) durch das Vorhandensein von SO_3 bestimmt. Dasselbe nimmt Coblentz auch für die Bande bei $8,6\ \mu$ an. Es bleiben also nur die Banden bei $9,6\ \mu$ und $11,35\ \mu$ übrig. Doch läßt es sich nicht sagen, ob eine hiervon eventuell den SO_4 -Ionen (dissoziierten) zuzuschreiben ist. Außerdem kommt bei der Schwefelsäure noch hinzu, daß die starke Hydratbildung das Reflexionsspektrum möglicherweise stark beeinflusst. Ferner sind die Bindungsverhältnisse, mit denen der Wasserstoff und das SO_4 -Radikal aneinandergebunden sind, wie aus den chemischen Verhältnissen hervorgeht, so verschieden von den Bindungsverhältnissen der Metallionen in den Salzen der Schwefelsäure, daß sich kaum ein Schluß daraus ziehen läßt. Bei den Salzen wies Coblentz auf Veränderungen in der Form des Reflexionsmaximums hin, die er beim Übergang des Körpers in Lösung fand, und setzte sie in Zusammenhang mit der Dissoziation. Coblentz beobachtete am Kaliumsulfat in gesättigter Lösung zwei Maxima, ein kleineres bei $9,1\ \mu$ und ein größeres bei $9,4\ \mu$, während Pfund für die feste Substanz nur ein Maximum bei $8,85\ \mu$ angibt. Doch ist hierzu zu bemerken, daß Pfund beim festen Kaliumsulfat nur eine Bestimmung der Lage des Maximums vornahm, nicht aber eine Messung der ganzen Kurve, ihm also unter Umständen ein zweites kleineres Maximum sehr wohl entgangen sein könnte.

Eine andere dahingehende Beobachtung machte Coblentz beim Nickelsulfat. Hier zeigte sich, daß die in einer konzentrierten Nickelsulfatlösung komplexe Bande mit Maxima bei $9,15\ \mu$ ($9,2\ \mu$) und $9,5\ \mu$ in einer verdünnten Lösung nur noch ein einfaches Maximum bei $9,5\ \mu$ besitzt. Wir hätten hier also den entgegengesetzten Effekt, nämlich das Verschwinden einer Bande bei abnehmender Konzentration zu beobachten. Bei den von mir untersuchten Substanzen kämen als eventuell komplex Silbernitrat und Cadmiumsulfat, eventuell auch Ammoniumnitrat in Frage. Indes sind sowohl bei Coblentz wie bei mir bei den Lösungen die Abweichungen vom glatten Verlauf der Reflexionskurve zu gering, als daß sie nicht auch auf Versuchsfehlern beruhen könnten. Ferner ist auch die Reflexionskurve der in Frage kommenden festen Substanzen bisher nicht so eingehend untersucht, um das Auftreten einer

Erscheinung in dem oben gezeigten Sinne mit Sicherheit behaupten zu können. Es wurde deshalb einmal versucht, ob sich nicht am Hauptmaximum durch Dissoziationsbeeinflussung das Problem untersuchen ließe. Bringt man zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion in Lösung, so beeinflussen sie bekanntlich ihre Dissoziation in dem Sinne, daß sie bei beiden zurückgeht, also die Konzentration der nichtdissoziierten Moleküle erhöht wird. Macht man also die Annahme, daß die Hauptbande des Reflexionsvermögens allein durch die undissoziierten Moleküle hervorgerufen wird, während eine den Ionen eigentümliche Bande verschoben oder ganz verschwunden sein müßte, so würde man durch den Zusatz des zweiten Elektrolyten ein höheres Reflexionsvermögen erreichen, als es ohnehin bei derselben Konzentration vorhanden wäre. Um dies

Kurve a: Ammoniumnitratlösung mit Salpetersäure

Fig. 14.

zu prüfen, wurden verschiedene Mengen von Ammoniumnitrat in einer verdünnten Lösung von Salpetersäure (10 g 65proz. Salpetersäure auf 100 g Wasser) gelöst und das jeweilige Reflexionsvermögen gemessen. Die Resultate sind in der Fig. 14 wiedergegeben. Der Effekt ist nicht wesentlich größer, als die Versuchsfehler.

Der Grund für dieses negative Ergebnis liegt möglicherweise noch in der ungünstigen Anordnung der Versuchs-

bedingungen. Bei einer derartigen Lösung wird im wesentlichen die Dissoziation der Salpetersäure herabgedrückt, in erheblich geringerem Maße aber die des Ammoniumnitrates. Es käme also darauf an, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß das Umgekehrte der Fall ist.

Interessant würde es sein, den Einfluß der Dissoziation bei Lösungen im langwelligen Reststrahlgebiet¹⁾ zu untersuchen, vorausgesetzt, daß überhaupt solche Reststrahlfrequenzen auch in Lösungen noch gefunden werden. Dort müßte aller Voraussicht nach ein erheblicher Einfluß der Dissoziation merkbar sein, da wir es bei langwelligen Reststrahlen höchstwahrscheinlich mit den Schwingungen der Ionen gegeneinander im Molekül oder im Raumgitter des Kristalles zu tun haben. Hier wird auch die Bindung zwischen Base und Säureradikal und damit auch die Schwingung selbst sehr wesentlich durch das Atomgewicht des Kations beeinflusst, was aus der großen Verschiebung der Reststrahlfrequenzen bei wachsendem Atomgewicht des Kations hervorgeht. Die Chloride und Bromide besitzen in ihrem Säureradikal ein Sauerstoffatom nicht, es fehlt ihnen infolgedessen die kurzwellige intramolekulare Schwingung, wozu noch in den meisten Fällen als wesentlich die Einatomigkeit des Säureradikals hinzukommt. Haben wir es bei den langwelligen Reststrahlen mit Schwingungen von ganzen Raumgittern zu tun, so wird ja die Schwingung durch den Übergang der Substanz in Lösung vollkommen verändert. Das Raumgitter wird dann zerstört, und es kommt nur noch eine Schwingung der Ionen gegeneinander im Molekül in Betracht. Tritt Dissoziation ein, so verschwindet die Schwingungsmöglichkeit vollkommen. Für die letztere Anschauung scheint die Tatsache zu sprechen, daß eine konzentrierte Kochsalzlösung kein wesentlich höheres Reflexionsvermögen den Reststrahlen von Steinsalz gegenüber zeigt als reines Wasser.²⁾ Doch haben wir hier möglicherweise auch mit einer beträchtlichen Verschiebung des Reflexionsmaximums in Lösung gegenüber der festen Substanz zu rechnen. Auch hierdurch läßt sich vielleicht die angeführte Tatsache erklären.

1) Z. B. Reststrahlen von Steinsalz, Sylvin usw.

2) H. Rubens und E. Ladenburg, Berl. Ber. 1908.

Reflexionsvermögen von Lösungen organischer Salze.

Über die Absorption flüssiger organischer Verbindungen sind wir durch die Messungen von Coblenz¹⁾ gut unterrichtet; doch ist auffallenderweise die Kenntnis der Absorptionsspektren der Salze organischer Säuren im Ultraroten noch sehr gering, obwohl gerade das Studium der Salze besonders geeignet ist, auf die Fragen nach dem Zusammenhange zwischen Konstitution und ultraroten Frequenzen Antwort zu geben. Durch eine Reststrahlmethode bestimmte Porter²⁾ die Wellenlänge einer Bande der Weinsäure zu $5,72 \mu$. Desgleichen fand er für Kaliumnatriumtartrat ein Maximum bei $6,4 \mu$. Pfund fand für das letztere Salz drei Maxima bei $6,35 \mu$, $7,35 \mu$ und $9,05 \mu$. Porter fand ferner für Ferrocyankalium ein Maximum bei $4,84 \mu$. Zu erwähnen ist, daß Cyansilber AgCn Reststrahlen von der ungefähren Wellenlänge 93μ liefert.³⁾ Andere Angaben über das Reflexionsvermögen organischer Salze liegen wohl kaum vor. Die folgenden Beobachtungen betreffen eine Reihe von organischen Salzen, die bisher nicht untersucht wurden, sich infolge ihrer außerordentlich hohen Wasserlöslichkeit auch wohl kaum zur Untersuchung in festem Zustande eignen würden.

Kaliumrhodanit und Ammoniumrhodanit.

Coblenz hatte durch seine Untersuchungen über die Absorptionsspektren gefunden, daß das Auftreten gewisser Atomgruppen mit dem Auftreten einiger charakteristischer Absorptionsbanden parallel geht. So fand er für die Senföle die Bande bei $4,78 \mu$ und schloß daraus, daß sie für die Gruppe NCS charakteristisch sei. Bei den isomeren Estern, den Sulfocyanaten, ist diese Bande verschwunden und nur eine schwache Bande bei $4,68 \mu$ vorhanden, ein schönes Beispiel für die Einwirkung der Isomerie auf die Absorption. Während sich nun von der Sulfocyansäure CSNH zwei Reihen Ester ableiten von der Konstitution $\text{R}-\text{S}-\text{C}:\text{N}$ und $\text{R}-\text{N}:\text{C}:\text{S}$ sind bei ihren Salzen beide Formen tautomer. Es war nun die Frage, wie diese sich verhalten würden. Die Figg. 15 und 16 geben das Reflexionsvermögen einer gesättigten Lösung von

1) W. Coblenz, Investigations I.

2) Porter, *Astroph. Journ.* **22**. p. 229. 1905.

3) H. Rubens und H. v. Wartensberg, l. c.

Kaliumrhodanit und Ammoniumrhodanit wieder. Beide Salze besitzen eine scharfe Bande bei $4,95 \mu$, die wir, da sie unabhängig von der Base vorkommt, wohl dem Säureradikal,

Fig. 15.

Ammoniumrhodanit CSNNH₄ 61,8% ig

Fig. 16.

also der Gruppe NSC zuschreiben können. Wir haben hier also eine Kombination des von Coblentz beobachteten Einflusses gewisser Atomgruppen und dem von Pfund gefundenen Ver-

halten der Salze mit gleichem Säureradikal. Es war nun eine interessante Aufgabe, zu untersuchen, ob dasselbe Verhalten auch bei rein organischen Salzen der Fall sei.

Formiate.

Es wurden zunächst einmal Salze der niedrigsten Säuren: der Fettsäuren, der Ameisensäure, wegen ihres einfachen

Fig. 17.

Fig. 18.

Baues untersucht. Die Resultate sind in den Figg. 17 bis 19 wiedergegeben. Man sieht, daß bei allen drei Salzen, beim Kaliumformiat, Ammoniumformiat und Natriumformiat

eine scharfe intensive Bande bei $6,3\mu$ bzw. $6,35\mu$ vorhanden ist. Daran anschließend noch einige kleinere Maxima. Den Salzen stehen in vieler Beziehung, vor allem in bezug auf den

Natriumformiat $\text{H} \cdot \text{COONa}$ 86,7%ig

Fig. 19.

Bau des Moleküls, die Ester sehr nahe. Es war daher interessant zu beobachten, ob ein Ester der Ameisensäure ebenfalls in der Nähe der Banden der Salze eine Bande haben

Äthylformiat HCOOC_2H_5

Fig. 20.

würde. Die Fig. 20 gibt das Reflexionsvermögen des Äthylesters der Ameisensäure wieder, der eine deutliche Bande bei $6,0\mu$ zeigt, also in einem Abstände von $0,3\mu$ von der Hauptbande der Salze. Es möge aber darauf hingewiesen werden, daß die für Äthylformiat angegebenen Werte des Reflexionsvermögens keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen

können. Hier tritt die Erscheinung auf, daß der über der Flüssigkeitsoberfläche lagernde Dampf die erhaltenen Werte des Reflexionsvermögens beeinflusst, wie es Rubens und Ladenburg beim Alkohol gezeigt haben. Es kam hier beim Äthylformiat aber auch nur darauf an, das Vorhandensein eines Reflexionsmaximums festzustellen, und darum wurde kein Wert darauf gelegt, den Dampfdruck durch Herabsetzung der Temperatur herunterzudrücken.

Acetate.

Schließlich wurde noch das Reflexionsvermögen von Salzen der Essigsäure untersucht, und zwar wurde Kaliumacetat und Natriumacetat gewählt. Die Kurven zeigen zunächst einen

Kaliumacetat $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$

Fig. 21.

Natriumacetat $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$

Fig. 22.

kleinen Rest vom Wassermaximum bei $6,2 \mu$, außerdem aber zwei Banden, und zwar Kaliumacetat bei $6,45 \mu$ und $7,15 \mu$, Natriumacetat dagegen bei $6,5 \mu$ und $7,15 \mu$. Die obigen Messungen wurden mit dem Flußspatprisma ausgeführt. Die Spaltbreite betrug bei Kaliumrhodanit und Ammoniumrhodanit $0,8 \text{ mm}$, bei den übrigen Substanzen 1 mm .

Zusammenfassung.

1. Das Reflexionsvermögen des Wassers wurde in dem Gebiete von $1,0$ — $11,5 \mu$ nochmals einer genauen Untersuchung unterzogen. Die Resultate decken sich im wesentlichen mit denen von Rubens und Ladenburg sowie von Ångström. Es wurde ferner das Reflexionsvermögen der

wässrigen Lösungen folgender anorganischer Salze bestimmt: Ammoniumnitrat, Silbernitrat, Kaliumkarbonat, Cadmiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumchromat. Es ergaben sich für die Lage der Reflexionsmaxima der festen Substanzen und der Substanzen in Lösungen folgende Differenzen:

	Maximum fest	Maximum gelöst	Diffe- renz
AgNO_3	7,45	7,65	0,2
CdSO_4	9,1	9,25	0,15
K_2CrO_4	11,05	11,4	0,35

2. Die Messungen am Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat ergaben, daß das Reflexionsvermögen einer Lösung sich nicht durch eine lineare Funktion der Konzentration darstellen läßt, sondern mit wachsender Konzentration stärker ansteigt. Bei steigender Konzentration verschiebt sich das Reflexionsmaximum nach der Seite der kürzeren Wellen. Es wurde gezeigt, daß beide Erscheinungen im Einklang mit der Drudeschen Dispersionstheorie stehen. Die Verschiebung des Reflexionsmaximums wird durch das Anwachsen des Extinktionskoeffizienten bei steigender Konzentration hervorgebracht.

3. An den wässrigen Lösungen einiger bisher nicht untersuchter organischer Salze wurden die folgenden Reflexionsmaxima gefunden.

Kaliumrhodanit CSNK . . .	4,95	
Ammoniumrhodanit CSNNH ₄ .	4,95	
Kaliumformiat HCOOK . . .	6,30	7,5
Ammoniumformiat HCOONH ₄ .	6,35	6,90
Natriumformiat HCOONa . .	6,3	7,6
Kaliumacetat CH ₃ COOK . .	6,45	7,15
Natriumacetat CH ₃ COONa . .	6,5	7,15

Auch bei den organischen Salzen besitzen die Salze derselben Säure im wesentlichen dieselben Reflexionsmaxima, wie es von Coblenz, Pfund, Clark u. a. für anorganische Salze gezeigt wurde. Die dem Säureradikal organischer Salze entsprechenden Eigenschwingungen scheinen auch bei den entsprechenden Estern aufzutreten (Senföle, Äthylformiat).

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 24. Juli 1915.)