DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XII.

I. *Experimentaluntersuchung
über den Zusammenhang zwischen Refraction und
Absorption des Lichtes; von E. Ketteler.*

Um das von mir aufgestellte Dispersionsgesetz ausser an durchsichtigen und metallischen Mitteln¹⁾ auch an solchen Mitteln zu prüfen, die, wie die Farbstofflösungen, als partiell durchsichtig bezeichnet werden können, hatte ich schon seit längerer Zeit eine eigene Experimentaluntersuchung vorbereitet. Dieselbe kam während des letzten Septembers zur Ausführung und wurde, sofern die Benutzung von Sonnenlicht unbedingt erforderlich war, durch die damalige lange Reihe wolkenloser sonniger Tage auf das vortheilhafteste unterstützt.²⁾

Nachdem man sich bezüglich der zu verwendenden Lösungen entschieden hatte, wurde jede einzelne derselben, soweit es anging, erstens spectrometrisch und zweitens photometrisch untersucht. Dieses Doppelverfahren ermöglichte die gleichzeitige Construction der Refractionscurve und der Absorptionscurve, die in der That in grössten Verhältnissen gezeichnet und sodann mit den Formeln der Theorie verglichen wurden. Sofern auch die zugehörigen Wellenlängen für die benutzten beiderlei Apparate verschieden waren und gesondert bestimmt werden mussten, so zerfällt die Arbeit im wesentlichen in die zwei grossen Abschnitte

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 363. 1881.

2) Bei den Beobachtungen und Rechnungen assistirte mir Hr. Cand. C. Pulfrich. Da allmählich die Refraktionsbestimmungen meine Augen stark angriffen, so hat derselbe, dazu besonders vorbereitet durch eine selbständige, demnächst erscheinende Untersuchung über Absorption, die nothwendigen Messungen am Glan'schen Photometer übernommen und sie bei Lampenlicht ausgeführt.

der Bestimmung der Refractions- und der Extinctionsindices. Ich werde beiden eine kurze Einleitung vorausschicken und allgemeine Schlussfolgerungen folgen lassen.

2. Die in Betracht kommenden Formeln. Was die zu verificirenden Ausdrücke betrifft, so haben dieselben die Gestalt:

$$(I) \quad a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \mathcal{A}^2)}{(\lambda^2 - \mathcal{A}^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D} g \lambda}{(\lambda^2 - \mathcal{A}^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

Darin ist a der Refractionsindex, $b = k (\lambda/2\pi)$ der Extinctionsindex und k der zugeordnete, aus der photometrischen Messung sich direct ergebende Absorptionscoefficient. $\mathfrak{D}$ (oderauch $\mathfrak{D} \mathcal{A}^2 = \mathfrak{D}$) ist die Dispersionsconstante, g die Reibungsconstante und $\mathcal{A}$ ($= \lambda_m$) die charakteristische Wellenlänge des bezüglichen Absorptionsstreifens; das Summenzeichen bezieht sich auf die Zahl derselben.

Variirt dabei die Dichte des Mittels, so soll die Dispersionsconstante $\mathfrak{D}$ derselben nahezu proportional bleiben, während dagegen den Constanten g und λ_m selbst innerhalb weiter Grenzen nur verhältnissmässig geringe Aenderungen zuzulegen sind.

Analog der akustischen Bezeichnung eines einfachen Tones, möge fortan ein Mittel mit einem Absorptionsstreifen als einfach bezeichnet werden. Lässt man aber die Summenzeichen fort, so wird $2ab/\lambda$, und werden genähert auch b und k symmetrisch in Beziehung auf eine Wellenlänge λ_μ , die mit $\mathcal{A}$ und g durch die Relation verknüpft ist:

$$(1) \quad \lambda_\mu^2 = \mathcal{A}^2 - \frac{1}{2} g^2.$$

Einfache Mittel charakterisiren sich sonach durch nahezu symmetrisch verlaufende Absorptionscurven.

Vergegenwärtigt man sich nun etwa die Melde'sche Eintheilung der Absorptionsstreifen, und überblickt man die grosse Zahl der von H. W. Vogel in seiner „Practischen Spectralanalyse“ entworfenen Zeichnungen derselben, so erkennt man wohl die grösste Mannigfaltigkeit, nirgends aber absolute Symmetrie. Und sowie das breite Absorptionsband einer Lösung von übermangansauerm Kali bei zunehmender Verdünnung oder bei Steigerung der Dispersivkraft des Beobachtungsapparates sich in schmalere (endlich fünf) Einzel-

streifen zerlegt, so kann man mit Lippich der Ansicht sein, dass wenigstens alle unregelmässigen Absorptionscurven zusammengesetzter Natur seien. Denkt man sich ihre einzelnen Elemente in continuirlicher Folge und supponirt die zugehörigen $\mathfrak{D}$ und g als Functionen von λ , so erscheinen die Beziehungen:

$$(II) \begin{cases} a^2 - b^2 - 1 = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda^2)}{(\lambda^2 - \lambda^2)^2 + g^2 \lambda^2} d\lambda, & 2ab = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{D} g \lambda}{(\lambda^2 - \lambda^2)^2 + g^2 \lambda^2} d\lambda, \\ \mathfrak{D} = \varphi(\lambda), & g = \chi(\lambda), \end{cases}$$

als der analytische Ausdruck dieser kaum mehr abzuwehrenden Anschauung.

Wenngleich die hier besprochenen Verhältnisse bei unserer absoluten Unkenntniss der Functionen $\mathfrak{D}$ und g die Genauigkeit des rechnenden Theiles der Untersuchung im allgemeinen erschweren, so sind doch Farbstoffe bekannt, die im gelösten Zustand wenigstens genähert den Kennzeichen eines einfachen Mittels entsprechen. Ich rechne dahin die anscheinend seltenen Fuchsinpräparate mit einem Absorptionsstreifen, ferner Anilinblau und vor allem das durch die Kundt'schen Arbeiten so bekannt gewordene Cyanin.

Wird aber ein einfacher Farbstoff in einem als hinlänglich durchsichtig vorausgesetzten Lösungsmittel gelöst, so lässt sich in Rücksicht auf einen früheren Aufsatz¹⁾ den Gleichungen (I) die Form geben:

$$(2) \quad a^2 - b^2 - 1 = n^2 - 1 + \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad 2ab = \frac{\mathfrak{D} g \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

wo $n^2 - 1$ die brechende Kraft des Lösungsmittels bedeutet. Diese letztere ist dann darstellbar durch einen der vierconstantigen Ausdrücke:

$$(3) \quad n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 + B} + \frac{C}{\lambda^2 - D} = -\mathfrak{R} \lambda^2 + \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^4}.$$

Indess selbst dann noch, wenn der gelöste Farbstoff ausser dem einen Streifen im sichtbaren Spectrum im hinlänglich entfernten Theile des ultrarotheren oder ultravioletten Strahlungsgebietes weitere Absorptionen zeigte, welche die

1) Ketteler, Wied. Ann. l. c. p. 368 u. 369.

Refractionscurve herabdrücken oder heben oder gar ihre Krümmung beeinflussen, auch dann noch werden vorstehende Ausdrücke anwendbar bleiben. Nur werden dann die Constanten $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ andere Werthe erhalten, und man wird das zugeordnete $n^2 - 1$ passend und kurz als die brechende Kraft des (event. auch durch hinzutretende chemische Einwirkungen) modificirten Lösungsmittels bezeichnen können.

Da jedenfalls die beiden mittleren Glieder der Reihe 3b die Ausschlag gebenden sind, so mag es versuchsweise gestattet sein, $\mathfrak{R}/\mathfrak{A} = x$, $\mathfrak{C}/\mathfrak{B} = y$ als von der Concentration unabhängig zu betrachten. Markiren wir jetzt die Attribute des reinen Lösungsmittels durch angehängte o , und setzen abkürzungsweise:

$$(4) \quad 1 - x\lambda^2 = x, \quad \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{c}{\lambda^2} \right) = y,$$

so gelten sonach die Beziehungen:

$$\begin{aligned} n_o^2 - 1 &= \mathfrak{A}_o x + \mathfrak{B}_o y, \\ n^2 - 1 &= \mathfrak{A}x + \mathfrak{B}y = (\mathfrak{A}_o + \alpha)x + (\mathfrak{B}_o + \beta)y, \quad \text{und daher:} \\ (5) \quad n^2 - 1 &= n_o^2 - 1 + \alpha x + \beta y. \end{aligned}$$

Dieser letzte Ausdruck wäre sonach in den ersten der Ausdrücke (2) einzuführen, sobald die Brechungsexponenten des isolirten Lösungsmittels und damit zugleich die Variablen x und y bekannt sind. — Sofern andererseits die als möglich zugelassenen entfernten Absorptionen im allgemeinen wegen ihres kleineren Wirkungsbereiches die Extinctionscurve im sichtbaren Spectrum ungeändert lassen, so würden zum zweiten der Ausdrücke (2) keinerlei Zusatzglieder hinzutreten.

3. Das anzustrebende Ziel. Was nun die Prüfung dieser Ausdrücke betrifft, so ist vorab zu bemerken, dass unter den vorgedachten Versuchsbedingungen das im ersten vorkommende b^2 durchweg eine so kleine Grösse ist, dass sie in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Andererseits sind im zweiten die Schwankungen von a gegenüber denen von b so gering, dass darin a in erster Näherung als constant betrachtet werden darf. Wäre es nun experimentell ausführbar, unter Benutzung einer genügend intensiven Licht-

quelle und unter Anwendung eines jedes falsche Licht fernhaltenden, genügend empfindlichen Apparates das ganze Spectrum messend zu durchforschen, so würde die gestellte Aufgabe sowohl bloß spectrometrisch als bloß photometrisch gelöst werden können.

Unter Anwendung der prismatischen Methode würden α und β die Erhebung der Brechungscurve des modificirten gegen die des unmodificirten Lösungsmittels bedingen, g würde die Entfernung von Berg und Thal (Maximum und Minimum der Brechung), $\mathfrak{D}$ ihre Höhe und Tiefe bestimmen, und λ_m wäre die Abscisse des Durchschnittspunktes der totalen Brechungscurve und der des modificirten Lösungsmittels. — Bei Benutzung des Spectrophotometers dagegen charakterisirte g die ungefähre Breite des Berges der Absorptionscurve, $\mathfrak{D}$ seine Höhe und λ_m die Lage seiner Mitte. Und um a , resp. n zu ermitteln, würden nach dem Verfahren Wernicke's¹⁾ die einfallenden Strahlen die absorbirende Platte unter verschiedenen Einfallswinkeln treffen müssen.

Denkt man sich nun die sämtlichen Constanten nach jeder der beiden Methoden bestimmt, so werden offenbar die Ausdrücke (2) als bestätigt anzusehen sein, wenn die beiderseits gefundenen Werthe sich zu je zweien als identisch herausstellen.

In Wirklichkeit freilich reicht wenigstens bei den von mir benutzten Präparaten und Hilfsmitteln weder das eine noch das andere Verfahren für sich aus, sondern haben sich beide zu ergänzen. Insbesondere ist es mir nie — auch bei den schwächsten Concentrationen nicht — gelungen, den wirklichen maximalen und minimalen Brechungsindex zu messen, geschweige denn für die noch stärker absorbirten Wellenlängen Refractionsbestimmungen zu erzielen. Damit schwindet denn die Möglichkeit einer directen Ermittlung der Reibungsconstanten und der mittleren Wellenlänge, wohingegen sich die Constanten α und β mit grosser Leichtigkeit ergeben. Umgekehrt eignet sich das Absorptionsverfahren nur schwer zu deren Feststellung, während es seiner-

1) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 17. 1875.

seits die Werthe von g und λ_m unmittelbar und mühelos liefert.¹⁾

Setzen wir also α , β als durch das eine, g , λ_m als durch das andere Verfahren gewonnen. Man berechne dann für jede Curve das zugehörige $\mathfrak{D}$ und construire zur beobachteten Refractions- und Extinctionscurve die mittelst der Ausdrücke (2) berechneten. Stimmen dann nicht bloß beide Systeme innerhalb der Beobachtungsfehler miteinander überein, sondern ergibt sich auch für beide Dispersionsconstanten $\mathfrak{D}$ ein nahezu identischer Werth, so ist auch so die Richtigkeit der Ausdrücke (2) erwiesen.

4. Wahl des Farbstoffs und der Concentrationen; spectroscopische Untersuchung derselben. Das hier gezeichnete Endziel ist zufolge Paragraph 2 günstigsten Falles an einen Farbstoff geknüpft mit einem einzigen symmetrischen Absorptionstreifen, dessen Schwärze asymptotisch abnimmt. Da nun die Absorption des Anilinblau bei spectroscopischer Prüfung sich, wenn auch nur schwach, über den ganzen brechbareren Theil des Spectrums ausdehnt, so konnte wohl nur noch Cyanin in Frage kommen. Dasselbe (von Schuchardt in Görlitz) wurde in möglichst absolutem Alkohohl von 0,798 spec. Gewicht gelöst und in sechs verschiedenen Concentrationen für die Messungen bereit gestellt. Die erste, die frisch untersucht wurde, darf als gesättigt gelten; durch Stehenlassen derselben bildete sich eine erheblich dünnere Lösung, die dann als Normallösung bezeichnet und auf $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{36}$ verdünnt wurde.

Inwiefern diese Lösungen der vorhin formulirten theoretischen Anforderung entsprechen, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

Wiederholt ist im hiesigen Laboratorium bei Anwendung des Vierordt'schen und bestimmter noch bei Anwendung des Glan'schen Photometers constatirt, dass die Ordinate der Absorptionscurve einer farbigen Lösung der Concentration proportional variiren, so bei Cyanin und über-

1) Ausdruck (2b) ist kürzlich (Wied. Ann. 11. p. 871. 1880) von O. Hesse mittelst des Vierordt'schen Photometers an Cyaninlösungen geprüft und anscheinend bestätigt worden.

mangansaurem Kali. Es scheint daher der Schluss berechtigt, dass auch die Aenderungen von $\mathfrak{D}$ (vergl. 2) denen der Dichtigkeit parallel laufen, während g und λ_m constant bleiben. Bei Cyanin indess stellte sich eine Veränderlichkeit der Mittelabszisse ein, derart, dass bei Zunahme der Concentration der Absorptionsstreifen gegen das Violett hin verschoben schien. Um diese Erscheinung klar zu stellen, wurde die mittlere Wellenlänge bei Sonnenlicht mittelst eines Nobert'schen Gitters unter Anwendung eines grossen Meyerstein'schen Spectrometers gemessen und dabei die Flüssigkeit in einem keilförmigen Gefässe vor den Spalt des Collimatorrohres gebracht. Stellte man dann das Fernrohr bei irgend welcher Schichtendicke auf die Mitte des Absorptionsstreifens etwa des ersten Seitenspectrums ein, so verschob sich derselbe beträchtlich, wenn das Gefäss am Spalt vorübergeführt wurde. Also auch bei Aenderung der Schichtendicke tritt jene Verschiebung ein und wieder in dem Sinne, dass bei Vergrösserung derselben der Streifen gegen das Violett rückt.

Wurden dagegen einige Tropfen der Lösung zwischen aufeinander gelegten und bei den stärkeren Concentrationen durch Klammern zusammengepressten Glasplatten vor den Spalt gebracht, so zeigte sich die Mitte der kaum noch wahnzunehmenden Streifen sogar bei allen Concentrationen wenig geändert. Man erhielt nämlich in $\frac{1}{1000}$ mm:

C	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{6}$
λ_m	0,5942	0,5960	0,5957	0,5940	0,5941,

Werthe, die in Anbetracht der Lichtschwäche und in Vergleich mit den grossen, vorhin erhaltenen Verschiebungen als gleich zu nehmen sind. Wurde endlich in ähnlicher Weise festes Cyanin geprüft, welches durch Verdunsten einer Lösung auf einer Glasplatte erhalten war, so zeigten sich deutlich statt eines Absorptionsstreifens deren zwei.¹⁾

Aus der Gesamtheit dieser Versuche zieht man den

1) In Uebereinstimmung mit H. W. Vogel, Beibl. 2. p. 700 1878. Auf die wahrscheinliche Zerlegbarkeit auch der Absorptionscurve der Lösungen in zwei symmetrische Einzelberge, einen flacheren links (nach Violett zu) und einen steileren rechts, gedenke ich in einer späteren Arbeit zurückzukommen.

Schluss, dass der Absorptionsstreifen des Cyanin und ebenso die ihm entsprechende Absorptionscurve merklich unsymmetrisch ist. Denn wenn auch bei wachsender Concentration die Abscisse des höchsten Punktes derselben ihre Lage behält, so rückt doch der Halbierungspunkt der Absorptionsgrenzen mittlerer Schattirung (Helligkeit) — und auf diesen stellt das Auge ein — von Roth zu Violett vor. In der That ergab die spätere photometrische Messung, dass die in Rede stehende Curve zum Roth steiler abfällt als zum Violett.

Gleichzeitig und in demselben Sinn verschiebt sich der Schwerpunkt der von der Absorptionscurve umschriebenen Fläche. Und da der Theorie nach jede Unsymmetrie in der Absorption auch eine solche in der Refraction zur Folge hat, so wird wenigstens bei den grösseren Concentrationen eine gewisse empirische Schwerpunktabscisse an die Stelle der Abscisse des Gipfelpunktes treten, damit überhaupt die Gleichungen (2) in ihrer einfachen Gestalt den Beobachtungen genügen.

I. Die Refractionsbestimmungen.

5. Beschreibung eines neuen Beleuchtungsapparates. Bei den Refractionsbeobachtungen wurde das Sonnenlicht dem Spectrometer mittelst eines Apparates zugeführt, der einer vielfachen Anwendung fähig scheint, und den ich daher zuerst beschreiben will.

Zur Herstellung und Verwendung homogenen Lichtes hat man bisher folgende Wege eingeschlagen:

1) Die Benutzung der natürlichen Linien der Emissions- und Absorptionsspectren.

2) Die Erzeugung derartiger künstlicher Linien, z. B. durch Interferenz und doppelte Brechung. Zu demselben Zweck dient auch der von mir früher¹⁾ beschriebene Beleuchtungsapparat, der jedes beliebige Spectrum und jede beliebige farbige Lichtquelle nachzubilden vermag und diesen Zweck unter Zuziehung passender Schirme (eventuell Zeichnungen) blos mittelst Prismen und Linsen erreicht.

3) Um sich von der unregelmässigen Lage der erwähnten

1) Ketteler, Pogg. Ann. 141. p. 604. 1870.

Linien unabhängig zu machen, entwirft man auf der Spaltplatte des zur Verwendung kommenden Theodolithen etc. ein objectives Spectrum und lässt successiv die Strahlen von der gewünschten Brechbarkeit in denselben eintreten. Hierbei muss die entsprechende Wellenlänge durch irgend welches besondere Verfahren gleichzeitig ermittelt werden.

4) Man kann auch das Beobachtungsfernrohr mit einem eigenen Prismensystem und einer in der Focalebene des Objectives katoptrisch oder dioptrisch erzeugten Scala versehen oder in derselben einen verschiebbaren Faden oder Spalt anbringen. Dieses letztere Verfahren ist in neuerer Zeit namentlich von Glan¹⁾ ausgebildet worden.

Von den genannten vier Methoden finden naturgemäss die beiden ersten nur eine beschränkte Verwendung. Und was die beiden letzteren betrifft, so scheint mir die erstere aus Gründen, die ich gleich entwickeln will, vor der letzteren den Vorzug zu verdienen, vorausgesetzt, dass es gelingt, die Wellenlängen der benutzten Farben ein für allemal zu fixiren.

Wenn ferner bisher wenigstens diejenige Adjustirung, bei welcher die Spectrallinien der Axenrichtung des Theilkreises parallel sind, die gebräuchlichere ist, so gibt es doch Fälle, in welchen die Kreuzung beider entschieden den Vorzug verdient. Kundt²⁾ hat zu dem Ende an dem Objectiv des Fernrohres ein spitzes Glasprisma angebracht, dessen brechende Kante der Kreisebene parallel war. Denken wir uns den Kreis horizontal und den leuchtenden Spalt auf einen Punkt reducirt, so erhält man zunächst so ein verticales lineares Spectrum. Wird dann auf dem Tisch des Apparates in gewöhnlicher Weise ein Beugungsgitter oder ein aus irgend welcher Substanz bestehendes Prisma aufgestellt, so treten zu den verticalen Ablenkungen horizontale hinzu, und so entsteht eine linienförmige Curve, die meist sogenannte Dispersionscurve. Will man dieselbe nicht bloß hell auf dunklem Grunde, sondern gleichzeitig und in möglichster Schärfe auch

1) Glan, Wied. Ann. 11. p. 492. 1830.

2) Kundt, Pogg. Ann. 145. p. 67. 1872.

dunkel auf hellem Grunde erblicken, so empfiehlt es sich, den bisher punktförmigen Spalt auf eine passende Länge zu bringen und quer durch die Mitte desselben ein Haar zu ziehen. In Curve und Lichtband erscheinen dann die Spectrallinien als horizontale Geraden.

Offenbar ist die so erzeugte Dispersionscurve (correcter Refractionscurve) das recht eigentliche Object der Dispersionslehre, und es wird daher ein Apparat, der dieselbe in möglichst rationeller Construction zur Darstellung bringt, passend Dispersiometer genannt werden können. Ueber Ziel und Einrichtung eines solchen Instrumentes hat sich insbesondere Mousson in einem eigenen Aufsatz¹⁾ ausgesprochen.

Der Beleuchtungsapparat nun, den ich beschreiben werde, ergänzt jedes bessere Spectrometer zu einem vollständigen Dispersiometer, und zwar zu einem Dispersiometer mit künstlichen und daher beliebig zahlreichen und beliebig gruppirten Spectrallinien. Und da die Wellenlängen derselben, wenn einmal bestimmt, für alle Folgezeit fixirt, also jeden Augenblick verwendbar bleiben, so soll die Vorrichtung in Ermangelung eines besseren Namens fortan als „Fixator“ bezeichnet werden.

Je nachdem man zu seiner Herstellung ein Prismensystem mit schiefer oder gerader Durchsicht verwendet, ist die Form des Fixators eine doppelte. Dem Folgenden lege ich die einfachere geradlinige zu Grunde, die ich selber benutzt habe. Man denke sich auf einer horizontalen hochkantigen Eisenschiene von etwa 83 cm Länge der Reihe nach befestigt: 1) einen horizontalen Spalt mit Schraube zum Verengern; 2) ein achromatisches Objectiv von beiläufig 12'' Brennweite, in welcher sich eben der Spalt befindet; 3) einen Prismensatz à vision directe mit horizontalen brechenden Kanten; 4) ein zweites mit dem ersten gleiches Objectiv und 5) in dessen Brennweite eine kreisförmige Messingplatte mit einem etwa 60—65 mm langen und 8—10 mm breiten verticalen Schlitz. Dieser Schlitz wird ausgefüllt durch eine dünne Glasplatte, auf welcher im Abstand von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ mm

1) Mousson, Pogg. Ann. 148. p. 660. 1873.

horizontale, schmale und scharfe Linien eingeritzt sind. Sie sind von fünf zu fünf durch eng eingeschriebene Ziffern numerirt. Spalt, Prismen und Objective befinden sich in einem innerlich geschwärzten, kreisförmigen Rohre, und erfüllt den Zwischenraum zwischen dem zweiten Objectiv und der getheilten Platte ein eben solches conisches Rohr; auch die Prismen sind nach Helmholtz's Vorschrift allseitig mit schwarzer Oelfarbe gestrichen.

Die erwähnte Eisenschiene ist mittelst einer langen, mit grösserer Drehscheibe versehenen verticalen Schraube um eine horizontale Axe soweit drehbar, dass die Glastheilung um die ganze Länge des Schlitzes gehoben oder gesenkt werden kann. Und da auch die Drehaxe selbst um etwa 10 mm im gleichen Sinne soll verschoben werden können, so ruht sonach die Eisenschiene mittelst zweier einander ähnlicher Schrauben auf ihrem Fussbrettchen auf. Der Vollständigkeit wegen und um dadurch dem Apparate die weiteste Verwendung zu ermöglichen, denken wir uns dieses Brettchen noch mit Hülfe von Charnieren um 90° um ein zweites drehbar, das seinerseits auf einem passenden Stative festgeklemmt sei.

Der Spalt dieses einfachen Apparates werde jetzt durch Sonnen- oder kräftiges Lampenlicht beleuchtet. Es entsteht dann auf der Glastheilung ein verticales, objectives Spectrum, dessen etwaige natürliche Spectrallinien (wenn man es nicht vorzieht, sie durch eine kleine Verschiebung irgend eines Apparatheiles verwaschen zu machen) als den Theilstrichen parallele scharfe Linien sich darstellen. Das aus dem Fixator austretende Licht werde weiter mit dem Spaltrohr des Spectrometers aufgefangen; von demselben sei indess die Spaltplatte abgenommen und an ihrer Stelle ein System von einem horizontalen und zwei nahe beisammen stehenden verticalen Fäden (Haaren) ausgespannt. Hat man dann Fäden und Glasplatte bis auf einen kleinen Abstand genähert, so wird man durch Drehen der Schrauben des Fixators jede beliebige Farbe in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen, d. h. die in derselben liegenden Theilstriche als künstliche Fraunhofer'sche Linien successiv mit dem Horizontalfaden in Coincidenz bringen

können. Und wenn auf dem Tischchen des Spectrometers Beugungsgitter oder Prismen von der Farbe abhängige horizontale Ablenkungen bewirken, so erscheinen die beiden Verticalfäden in der Form der entsprechenden Refractions-curve gekrümmt. Sie lassen dieselbe wieder als dunkle Linien auf einem gleichfalls gekrümmten farbigen Bande von der Breite des Schlitzes hervortreten.

Dabei möge erwähnt werden, dass ein Zwischenraum von 2 mm zwischen der Glastheilung und den Fäden des Collimators für eine freie Bewegung der ersteren genügt, ohne die Deutlichkeit der Theilstriche zu beeinträchtigen. Da ferner bei dem beschriebenen Arrangement genannte Fäden zum Fadenkreuz des Fernrohres völlig fest sind, so bleiben vorübergehende Erschütterungen des nicht unbedeutend langen Gesamtapparates ohne Einfluss auf die Messungen.¹⁾

Will man endlich die künstlichen Spectrallinien der Axe des Theilkreises parallel machen, so genügt ein Umlegen des Fixators um 90°. Dabei dürfte für manche Untersuchungen der von Vierordt eingeführte bewegliche Ocularspalt ungern entbehrt werden, sodass in Zukunft stets einem Ocular mit Fadenkreuz ein solches mit Spalt beigegeben werden sollte.

6. Die Bestimmung der Wellenlängen. Da im Folgenden unter der theoretischen Refractionscurve diejenige Curve verstanden werden soll, deren Abscissen die Wellenlängen und deren Ordinaten die Refraktionsindices sind, so behandle ich zunächst die ersteren als die charakteristischen Attribute unserer künstlichen Spectrallinien. Zu deren Ermittlung bediente man sich des vorerwähnten Nobert'schen Gitters, dessen Constante (Entfernung zweier Gitterstriche)

1) Bei einem Fixator mit Prismen mit schiefer Durchsicht würden die horizontal einfallenden Lichtstrahlen wohl zweckmässig zunächst durch ein total reflectirendes Prisma vertical abwärts gespiegelt und müssten dann schliesslich horizontal austreten. Behufs Einstellung auf die einzelnen Spectrallinien würde diesmal das Spectrometer selbst gehoben und gesenkt werden müssen. Ein so hergerichteter Apparat würde aber vermuthlich mehr gegen falsches Licht geschützt sein (vgl. unter 10).

0,011302 mm betrug, und erhielt so (pro Collimatorfaden) ebenso viele Dispersionscurven, als Seitenspectra erkennbar waren. Obwohl natürlich die Krümmung derselben fortwährend zunahm, so wurden doch für gewöhnlich nur die intensiven ersten Seitenbilder benutzt. Man brachte successiv den Durchschnitt der einzelnen Spectrallinien mit der rechts und links liegenden Curve in die Mitte des Gesichtsfeldes, bewirkte durch Drehen des Fernrohres eine Coincidenz desselben auch mit dem verticalen Ocularfaden des letzteren und brachte den halben so gewonnenen Ablenkungswinkel als Beugungswinkel in Rechnung. Der von mir benutzte Meyerstein'sche Apparat gestattete (mittels Mikroskopen) die directe Ablesung von zwei Bogensekunden.

Um zu zeigen, welche Genauigkeit sich bei den erwähnten Hilfsmitteln mittelst des Fixators erzielen lässt, theile ich die entsprechende Versuchsreihe als Tabelle I vollständig mit. Die erste Columnne derselben enthält die Nummern der Spectrallinien (Scalentheile), die beiden folgenden geben die zugehörige Wellenlänge (in Tausendsteln des Millimeters), und zwar bezieht sich die erste derselben auf den verticalen Collimatorfaden links (*L*), die zweite auf den Faden rechts (*R*). Die dann folgende weitere Columnne (λ) ist das arithmetische Mittel der Einzelwerthe, die mit alleiniger Ausnahme einiger Bestimmungen für 17 alle im I. Spectrum erhalten sind.

Tabelle I.
Beobachtete Wellenlängen.

Sc.	<i>L</i>	<i>R</i>	δ	λ
<i>A</i> 42	0,7869*	0,7865 ¹⁾	—	0,7867*
41	0,75548	—	—	0,75548
40	0,72672	—	—	0,72672
<i>a</i> 39	0,70156	0,70140	+ 16	0,70148
<i>B</i> 38	0,67838	0,67887	- 49	0,67847
	0,67821	0,67843	- 22	
<i>C</i> 37	0,65917	0,65912	+ 5	0,65915
36	0,64112	0,64134	- 22	0,64123
35	0,62433	0,62422	+ 11	0,62426
34	0,60698	0,60709	- 11	0,60704
<i>D</i> 33	0,59560	0,59577	- 17	0,59569
32	0,58467	0,58451	+ 16	0,58459

1) Durch Zeichnung erhalten.

Sc.	<i>I</i>	<i>R</i>	δ	λ	
<i>E</i>	31	0,57189	0,57180	-11	0,57181
		0,57186	0,57191	- 5	
	30	0,56118	0,56044	-74	0,56089
		0,56086	0,56108	-22	
	29	0,55112	0,55122	-10	0,55117
	28	0,54143	0,54192	-49	0,54170
		0,54165	0,54179	-14	
	27	0,53316	0,53306	+10	0,53311
	26	0,52484	0,52452	+32	0,52448
		0,52419	0,52435	-16	
<i>b</i>	25	0,51609	0,51641	-32	0,51638
		0,51650	0,51652	- 2	
	24	0,50941	0,50952	-11	0,50947
	23	0,50240	0,50266	-26	0,50253
	22	0,49490	0,49589	-99	0,49572
		0,49561	0,49628	-67	
		0,49572	0,49594	-22	
	21	0,48970	0,48981	-11	0,48976
	20	0,48395	0,48368	+27	0,48382
	19	0,47818	0,47868	-50	0,47843
18	0,47328	0,47323	+ 5	0,47326	
<i>F</i>	17	0,46797 (I)	0,46830 (I)	-33	0,46816
		0,46820 (II)	0,46815 (II)	-14	
		0,46820 (III)	0,46824 (III)	+ 5	
	16	0,46337	0,46310	+27	0,46324
	15	0,45828	0,45817	+11	0,45823
	14	0,45401	0,45433	-32	0,45417
	13	0,45023	0,45050	-27	0,45037
	12	0,44580	0,44601	-21	0,44592
	10	0,43824	0,43791	+33	0,43808
	<i>G</i>	8	0,43156	0,43112	+44
6		—	0,42368	—	0,42368

Wie man aus der Tabelle ersieht, beträgt der mittlere Fehler einige Einheiten der vierten Ziffer (einer Einheit derselben entsprechen nahezu zwei Secunden) eine Genauigkeit, die für die weitere Untersuchung völlig genügt. Mittelst der Zahlenwerthe vorstehender Tabelle sind dann durch Interpolation noch für einige intermediäre Scalentheile die Wellenlängen abgeleitet:

Tabelle Ib.

Sc.	λ	Sc.	λ	Sc.	λ
43	0,8179	38,6	0,6923	11	0,4420
40,2	0,7325	18,8	0,4774	9	0,4347
39,4	0,7117	16,8	0,4671	7	0,4274
39,2	0,7065	11,8	0,4451	5	0,4198

Es wird in Tab. I nicht gerade auffallen, dass die successiven Differenzen fortwährend abnehmen, sofern dieselben ja einer constanten Zunahme der prismatischen Ablenkung entsprechen. In Wirklichkeit war indess diese Abnahme der Wellenlängen für die aufeinander folgenden Theilstriche wegen der überaus kräftigen und eigenartigen Dispersion des benutzten Prismensatzes (von Hofmann) viel beträchtlicher als wünschenswerth gewesen wäre. Trägt man die erhaltenen Wellenlängen als Abscissen, die zugehörigen Scalentheile als Ordinaten auf, so stehen eben die Beobachtungen im Roth verhältnissmässig hohler, im Blau dagegen gedrängter, als ich erwartet hatte. Da insbesondere die violetten Strahlen unter zu grossen Winkeln aus den Prismen austraten, als dass man ihnen selbst durch Verlegung der Drehaxe des Fixators den Eintritt in den Collimator hätte ermöglichen können, so blieb die benutzbare Strahlung zwischen einer ziemlich weit über A hinausreichenden rothen und einer nahe bei G liegenden blauvioletten Grenze eingeschlossen. Schwächere Prismen würden selbstverständlich diesen Uebelständen abhelfen.

7. Die Refractionscurve der anomal dispergirenden Mittel. Seit den bekannten Messungen Kundt's¹⁾ hat meines Wissens nur noch Sieben²⁾ bezüglich der Dispersion von Farbstofflösungen exacte Versuche ausgeführt. Während Kundt mit Sonnenlicht arbeitete und an die Beobachtung der Fraunhofer'schen Linien gebunden war, blieb Sieben auf die durch Salze gefärbte Knallgasflamme beschränkt, verfügte also nur über eine weit geringere Lichtstärke und über ebenso unregelmässig zerstreute Spectrallinien. Naturgemäss konnte derselbe blos schwächere Concentrationen untersuchen und musste auch bei diesen auf jede Continuität der Farbenfolge verzichten.

Wenn Kundt und Sieben übereinstimmend auf die Verbreiterung und ein damit verbundenes Verwaschenwerden der Linien in der Nähe oder gar im Innern des Absorptions-

1) Kundt, Pogg. Ann. 145. p. 67. 1872.

2) Sieben, Inauguraldissertation, Bonn 1879. Auszug in Wied. Ann. S. p. 137. 1879.

streifens aufmerksam machen, so scheint mir beides durch die dort auftretende ausserordentliche Steilheit der Refractionscurve eine genügende Erklärung zu finden. Sind doch die Fraunhofer'schen Linien als Absorptionsstreifen von Gasen und sind ebenso ihre Umkehrung, die hellen Flammenlinien, gerade so wenig unendlich schmal wie etwa ihre Seitenbilder im Gitterspectrum.

Freilich gesteht Kundt noch in seiner vierten Mittheilung, dass es ihm nicht gelingen wolle, den stetigen oder unstetigen Uebergang der Refractionscurve vom Roth zum Violett durch den Absorptionsstreifen hindurch zu verfolgen. In der That forderte die Theorie Sellmeiers¹⁾ für die Mitte desselben ein gleichzeitig positives und negatives Unendlichwerden des Brechungsindex. Meine früheren Formeln²⁾ dagegen supponirten bei Beginn und Ende der (merkbaren) Absorption eine Spitzenbildung, während die vorstehend (unter 2) aufgeführten in Uebereinstimmung mit den Versuchen Wernicke's³⁾ an festen Substanzen einen continuirlichen Uebergang der Brechungscurve mittelst eines stetig verlaufenden Maximums und Minimums verlangen.

Auch meine Bemühungen, die Stetigkeit des Verlaufes dieser Curve experimentell zu erhärten, waren anfangs ohne Erfolg. Bekanntlich liegt der Absorptionsstreifen des Cyanin im Gelbgrün, und gerade für diese Farbzone entwickelte der Fixator ein intensives falsches Licht, das sich bisher durch keinerlei Mittel beseitigen liess. Ich verfiel daher auf Chlorophyll, dessen breite, kräftige Absorptionsbande im Roth ein leichteres Gelingen in Aussicht stellte, Wirklich hat denn auch eine concentrirte Chlorophylllösung in einem Hohlprisma von 45° brechendem Winkel zum Ziele geführt, und soll die von ihr dargebotene Erscheinung durch Taf. IV Fig. 1 veranschaulicht werden. Während die beiden Refractionscurven *L* und *R* (entsprechend den zwei den Schlitz *SS'* durchziehenden Verticalfäden des Collimators) sowohl

1) Sellmeier, Pogg. Ann. 147. p. 386 u. 525. 1872.

2) Ketteler, Pogg. Ann. 160. p. 466. 1877.

3) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 17. 1875.

im oberen (rothen) wie im unteren (orangefarbenen) Farbenfelde sich scharf vom Hintergrunde abheben, werden sie in dem dazwischen liegenden Absorptionsfelde immer blasser und verschwommener, bis sie endlich ganz dem Auge entgehen. Etwas Aehnliches gilt vom farbigen Hintergrund, der nur spärlich und sozusagen wolkig erleuchtet ist. Nichtsdestoweniger erscheint dieser durch die Ränder des Schlitzes begrenzte rothe Lichtstreif ganz unverkennbar in der von der Theorie verlangten Form mit doppelter Krümmung, wenngleich eine auch nur einigermaßen genaue Messung derselben unmöglich bleibt.

Dass natürlich auch die übrigen Absorptionsstreifen des Chlorophylls Knickungen und Schwächungen der Refractionscurve zur Folge hatten, konnte leicht beobachtet werden.

8. Die Einzelbestimmungen. Hiernach theile ich die für die einzelnen Concentrationen erhaltenen Brechungsexponenten, die in Tabelle II zusammengestellt sind, mit einer Ausnahme vollständig mit. Für diese Messungen standen drei Kundt'sche Prismen zur Verfügung, deren brechende Winkel nahezu 16° , 30° und 45° waren (die genaueren Werthe sind in der Tabelle aufgeführt). Es ist indess die einzige Versuchsreihe, die mit dem spitzen Prisma erhalten worden, als wenig befriedigend fortgelassen. Durch die Deckplatte der Prismen, die zur Verhinderung der Verdunstung mit etwas Schmalz aufgedrückt wurde, ging ein in Fünftelgrade getheiltes Geissler'sches Thermometer. Da das eingeschlagene Verfahren der minimalen Ablenkung bei Benutzung des Fixators keine anderen Vorsichtsmassregeln verlangt als ohne denselben, so sei blos noch angeführt, dass ich wieder, wie bei der Messung der Wellenlängen, die Einstellungen am Spectrometer ausführte, während mein Assistent, Hr. Pulfrich, die Ablesungen vornahm und ausserdem die nöthigen Aenderungen am Fixator und Heliostaten besorgte. Der hierbei benutzte Heliostatenspiegel wurde nicht durch Uhrwerk, sondern mittelst zweier Schrauben durch die Hand bewegt und fast für jede Einstellung aufs neue regulirt. Sofern das Licht die Prismen an ihrer äussersten Schneide durchlaufen musste, so war leider die

Regulirung des Spiegels eine gewissermassen haarspaltende Arbeit, die nur mit grösster Hingebung und Geduld vollführt werden konnte.

Tabelle II.
Beobachtete Brechungsexponenten.

Sc.	Conc. Lösung	Normal-lösung $\frac{2}{3}$	Conc. $\frac{2}{3}$	Conc. $\frac{1}{3}$	Conc. $\frac{1}{12}$	Conc. $\frac{1}{36}$	Alkohol
43	1,37660	—	—	—	—	—	—
42	1,37835	1,36993	—	1,36197*	—	—	—
41	1,38023	1,37128	1,36698	1,36279	1,35887	—	1,35743
40,2*	—	—	1,36802	—	—	—	—
40	1,38265	1,37301	—	1,36359	1,35950	1,35858	1,35759
39,4	1,38432	—	—	—	—	—	—
39,2	—	—	—	—	—	—	1,35820
39	1,38566	1,37495	1,36966	1,36464	1,36006	—	—
38,6	1,38715*	—	—	—	—	—	—
38	—	1,37763	1,37160	1,36591	1,36068	1,35951	—
37	—	1,38122*	—	1,36759*	1,36136	1,36011	1,35922
36	—	—	—	—	—	1,36079*	—
35	—	—	—	—	—	—	1,36001
33	—	—	—	—	—	—	1,36087
31	—	—	—	—	—	—	1,36156
29	—	—	—	—	—	1,36261*	1,36224
28	—	—	—	—	—	1,36286	—
27	—	—	—	—	—	1,36316	1,36294
25	—	—	—	—	—	1,36392	1,36370
23	—	—	—	—	—	1,36461	1,36437
22	—	—	—	1,36481*	—	—	—
21	—	—	—	1,36528*	1,36525	1,36524	1,36506
20	—	1,36449	—	1,36573	—	—	—
19	—	—	—	1,36627	1,36603	1,36600	1,36570
18,8*	—	1,36560	—	—	—	—	—
18	—	1,36620	—	1,36676	—	—	—
17	—	1,36690	1,36772*	1,36720	1,36669	1,36666	—
16,8*	—	—	—	—	—	—	1,36646
16	—	1,36774	1,36811	1,36767	—	—	—
15	—	1,36853	1,36879	1,36808	1,36737	1,36732	1,36711
14	—	1,36913	1,36922	1,36850	—	1,36763	—
13	—	1,36977	1,36956	1,36888	1,36801	1,36799	1,36761
12	—	—	1,37021	1,36924	—	—	—
11,8*	—	1,37050	—	—	—	—	—
11	—	—	1,37060	1,36955	1,36865	1,36865	1,36821
10	—	1,37150	1,37101	1,36992	—	—	—
9	—	—	1,37146	1,37028	1,36924	—	1,36892
8	—	1,37267	1,37191	1,37063	—	—	—
7	1,37326	—	1,37232	1,37100	—	—	1,36946
Prisma	44° 53' 14"	80° 11' 26"	44° 53' 13"	44° 53' 14"	44° 53' 14"	44° 53' 14"	44° 53' 14"
Zeit	h m	h m	h m	h m	h m	h m	h m
und	10 45 — 25,63°	9 50 — 25,07°	11 45 — 24,82°	9 5 — 25,36°	9 30 — 26,02°	11 45 — 26,80°	11 37 — 25,17
Temp.	11 15 — 26,06	11 10 — 25,85	12 50 — 26,19	9 45 — 25,78	10 45 — 26,28	12 0 — 26,93	12 50 — 25,37
	1 30 — 26,03	13 45 — 26,10	—	11 0 — 26,38	—	12 40 — 26,87	—

Was endlich den Gang der Untersuchung betrifft, so wurde mit der concentrirten Lösung begonnen und wurden die folgenden in der Reihenfolge ihrer Verdünnung erledigt, sodass also das reine Lösungsmittel den Schluss bildete. Jede einzelne Beobachtungsreihe nahm $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch. Nach Notirung der Zimmer- und Prismen-temperatur sowie der Zeit ging man vom rothen Ende des Spectrums aus, machte gewöhnlich beim Durchgang durch den Absorptionsstreifen eine zweite Notirung und jedenfalls eine dritte an der erreichbaren blauen Grenze des Spectrums. Vorstehendes wird zum Verständniss der Tabelle II (p. 498) genügen, wobei einstweilen bemerkt werde, dass sämtliche Brechungsverhältnisse nach einer sogleich zu besprechenden Regel auf die gleiche Temperatur von 25° C. als Normaltemperatur reducirt sind

Ein einem Scalenthail oder einem Brechungsindex beigefügter Stern deutet auf eine gewisse Unsicherheit bei der Feststellung.

Vergleicht man endlich die von mir erhaltenen Zahlen mit denen Kundt's, so ergibt sich, dass meine concentrirte Lösung etwas gesättigter war, als die stärkste Kundt's, während seine schwächere Lösung nahezu mit der Concentration $\frac{2}{3}$ zusammenfallen dürfte.

9. Die Temperaturcorrection. Bei der Beschaffenheit des Versuchslocales hat sich eine kleine langsame Temperaturerhöhung nicht vermeiden lassen; dieselbe betrug nach Ausweis der vorstehenden Tabelle für die einzelne Reihe durchweg etwa $1\frac{1}{2}$ Grad. Nun lässt sich bekanntlich nach Wüllner¹⁾ für Flüssigkeiten wie Alkohol und innerhalb eines nicht zu weiten Intervalles das Brechungsverhältniss einer bestimmten Farbe als eine lineare Function der Temperatur behandeln, entsprechend der Formel:

$$\nu = \nu_0 - \epsilon t,$$

und ist von ihm für Alkohol und rothes Licht der Temperaturcoefficient $\epsilon = 0,00039$ gefunden worden, während derselbe mit der Brechbarkeit ein wenig zunahm. Würde

1) Wüllner, Pogg. Ann. **188**. p. 1. 1868.

diese Formel auch für unsere Lösungen gelten, und wäre der Coefficient ϵ in Anbetracht der Kleinheit der Temperaturänderung etwa für zwei Farben (Roth und Blau) bekannt, so würde die Reduction aller Einstellungen auf eine Normaltemperatur anstandslos erfolgen können. Leider gebrach es an Zeit, eine solche Untersuchung bei Sonnenlicht zur Ausführung zu bringen, und werde ich vielleicht später auf dieses für anomal dispergirende Substanzen gewiss nicht uninteressante Thema zurückkommen. Da die Wüllner'schen Zahlen nur sehr wenig mit den Wellenlängen variiren, so habe ich mich vorläufig begnügt, den Temperaturcoefficienten einer Cyaninlösung mittlerer Concentration für Lithiumlicht zu bestimmen. Die Zahlen der folgenden Tabelle wurden für das Prisma von 45° mittelst eines kleinen Spectrometers erhalten, dessen Nonius nur halbe Minuten angab.

Tabelle III.

t	ν	δ	t	ν	δ
24,2°	1,36778	0	26,8	1,36665	+ 4
25,1	1,36733	— 5	28,1	1,36584	+19
26,0	1,36713	—16	29,6	1,36535	0

In der ersten Columnne stehen die Temperaturen, in der zweiten die entsprechenden Brechungsverhältnisse und in der dritten die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der folgenden Formel berechneten Werthen:

$$\nu = 1,37867 - 0,0045 \cdot t.$$

Demnach habe ich zunächst für rothes Licht die Temperaturcoefficienten der einzelnen Lösungen in Einheiten der fünften Decimale angenommen wie folgt:

Conc. Lös.	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{\infty}$
47	46	45	44	41	40	39

und habe dieselben annäherungsweise auch allen übrigen Farben zugelegt. — Mit Hülfe dieser Werthe und der in Tab. II enthaltenen Zeitangaben sind dann die erforderlichen Reductionen ausgeführt.

10. Construction der Curven. Die Zahlen der Tab. I und II gestatten zunächst die Construction der be-

obachteten Stücke der Refractionscurven. Die betreffenden Zeichnungen wurden auf Coordinatenpapier in solchen Dimensionen ausgeführt, dass im horizontalen Sinne einer Zunahme der Wellenlängen um fünf Einheiten der vierten Ziffer je 1 mm entsprach, und dass im verticalen Sinne schon die Zunahme der Brechungsindices um eine Einheit der vierten Decimale durch 1 mm repräsentirt wurde. Bei derartiger Ausdehnung konnten wenigstens die grösseren Beobachtungsfehler leicht erkannt und beseitigt werden. Die so ausgeglichenen Curven sind in Fig. 2 Taf. IV reducirt wiedergegeben und als ausgezogene Linien behandelt. Die Reduction ist in der Weise vorgenommen, dass dem ursprünglichen Abstand von 10 mm je der Abstand zweier horizontalen oder verticalen Linien in der Figur entspricht. Vergleicht man diese wirklich beobachteten Stücke mit den dazwischen liegenden punktirten, welche die Rechnung ergänzt hat, so findet man die beiden inneren Beobachtungsgrenzen, die ungefähr um ein Drittel der Gesamtlänge voneinander abstehten, durchweg an die gleichen Wellenlängen geknüpft. Es deutet das darauf hin, dass weniger die Grösse der Absorptionscoëfficienten als vielmehr das schon erwähnte, aus secundären Ursachen im Fixator entwickelte falsche Licht der Untersuchung hinderlich war. Abgesehen natürlich von der Alkoholcurve hat nur die schwächste Concentration etwas tiefer in das Absorptionsgebiet hinein verfolgt werden können.

Gerade aus diesen Zeichnungen ersieht man auch, dass, wie schon angeführt wurde, die Beobachtungen im Roth gegen die fast zu gedrängten im Blau etwas spärlich ausgefallen sind. Charakteristisch bei allen Curven ist die starke Krümmung derselben für die grösseren und ihre fast geradlinige Form für die kleineren Wellenlängen.¹⁾

11. Die Berechnung der Alkoholcurve. Die Formel, nach der zunächst die Messungen am Alkohol berechnet wurden, hat die bereits unter 2 aufgeführten Formen:

1) Dieses letztere gilt auch für die unmittelbar beobachteten Curven, die man näherungsweise erhält, wenn man die Scalentheile (oder auch etwa $1 \lambda^2$ statt λ) als Abscissen nimmt.

$$n_0^2 - 1 = -\mathfrak{R}_0 \lambda^2 + \mathfrak{A}_0 + \frac{\mathfrak{B}_0}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}_0}{\lambda^4},$$

oder:

$$(6) \quad \begin{cases} n_0^2 - 1 = \mathfrak{A}_0 x + \mathfrak{B}_0 y \\ x = 1 - \kappa \lambda^2, \quad y = \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{c}{\lambda^2} \right). \end{cases}$$

Wenngleich zur Ermittlung der vier Constanten vier einzelne Beobachtungspaare genügen würden, so habe ich in Anbetracht der fundamentalen Bedeutung dieser Constanten für alle folgenden Curven ihrer Berechnung das Gruppenverfahren zu Grunde gelegt und in demselben 12 Beobachtungspaare verwerthet, die über alle Theile des Spectrums gleichförmig vertheilt waren.¹⁾

Die so gewonnenen Constanten findet man am Kopfe der Tab. IV. Mit ihrer Hülfe wurden dann zu sämtlichen Wellenlängen die bezüglichen x , y und $n_0^2 - 1$ und aus diesen weiter die n_0 selbst berechnet, soweit sie sich wenigstens den directen Beobachtungen der Alkoholcurve zuordnen. Tabelle IV gibt die Zusammenstellung von Beobachtung und Rechnung, und man ersieht aus der Columnne der δ , dass die Uebereinstimmung, wie nicht anders erwartet werden durfte, eine vollständige ist.

Tabelle IV.

Alkohol.

$$\log \mathfrak{R}_0 = 0,139\ 22 - 2$$

$$\mathfrak{A}_0 = 0,842\ 724$$

$$\log \mathfrak{B}_0 = 0,526\ 24 - 3$$

$$\log \mathfrak{C}_0 = 0,755\ 12 - 4$$

$$\kappa = 0,016\ 351$$

$$\mathfrak{A}_0 = 0,842\ 724$$

$$\mathfrak{B}_0 = 0,008\ 359\ 3$$

$$c = 0,169\ 39$$

Sc.	beobachtet	berechnet	δ	Sc.	beobachtet	berechnet	δ
41	1,35743	1,35739	+4	23	1,36437	1,36436	+1
40	1,35789	1,35788	+1	21	1,36506	1,36503	+3
39,2*	1,35820	1,35825	-5	19	1,36570	1,36569	+1
37	1,35922	1,35922	0	16,8*	1,36646	1,36640	+6
35	1,36001	1,36004	-3	15	1,36711	1,36702	+9
33	1,36087	1,36082	+5	13	1,36761	1,36760	+1
31	1,36156	1,36155	+1	11	1,36821	1,36826	-5
29	1,36224	1,36226	-2	9	1,36892	1,36888	+4
27	1,36294	1,36296	-2	7	1,36946	1,36953	-7
25	1,36370	1,36369	+1				

1) Vgl. darüber Ketteler, Pogg. Ann. 144. p. 1. 1871.

Die Brechungsexponenten sind sonach für eine Durchsichtigkeit, wie sie dem reinen Alkohol entspricht, bis auf etwa fünf Einheiten der fünften Decimale genau ermittelt worden.

12. Formeln für die übrigen Curven. Sobald dem Alkohol Farbstoff zugesetzt wird, tritt nicht blos zu den Gliedern der Gl. (6) ein neues, charakteristisches Glied hinzu, sondern nehmen auch die Constanten derselben andere Werthe an. Betrachten wir versuchsweise α und c als von der Concentration unabhängig, sodass folglich blos $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 + \alpha$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_0 + \beta$ veränderlich bleiben, so gibt die Combination der Gleichungen (2) und (5):

$$a^2 - n_0^2 = \alpha x + \beta y + \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

Darin ist überdies in Rücksicht darauf, dass die ausführbar gewesenenen Messungen von der Mitte der Absorption weit entfernt blieben, das Quadrat des Extinctionscoëfficienten b vernachlässigt worden. In dieser Gestalt ist die Formel für numerische Rechnungen um so bequemer, als sämtliche Glieder der rechten Seite verhältnissmässig kleine Grössen sind.

Um sie insbesondere für die Constantenberechnung noch geeigneter zu machen, setze man zunächst abkürzungsweise:

$$(7) \quad a^2 - n_0^2 = z,$$

und schreibe:

$$z - \alpha x - \beta y = \frac{\mathfrak{D}}{\lambda^2 - \lambda_m^2 + g^2 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}}.$$

Nun sei g^2 durch correspondirende Absorptionsversuche festgestellt; es habe den von der Concentration unabhängig angenommenen kleinen Werth:

$$g^2 = 0,00231.$$

Die in Rede stehenden Rechnungen denken wir uns ferner systematisch in der Weise vorgenommen, dass man immer von der dünneren Lösung zur nächstfolgenden dichteren fortschreitet. Wird dann etwa für eine unendlich dünne Lösung der Constanten λ_m der Anfangswerth:

$$\lambda_0 = 0,5954$$

zugelegt, so lässt sich für die weiteren setzen:

$$\lambda_m^2 = \lambda_0^2 + c.$$

Jedenfalls werden alle diese Zusatzglieder so klein sein, dass man die Producte $g^2 c$ vernachlässigen darf, und wenn daher zur weiteren Abkürzung:

$$(8) \quad \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = \varphi, \quad \lambda^2 - \lambda_0^2 + g^2 \varphi = N$$

gesetzt wird, so geht obenstehender Ausdruck über in:

$$z - \alpha x - \beta y = \frac{\mathfrak{D}}{N - c}.$$

Durch Fortschaffung des Nenners erhält man:

$$(z - \alpha x - \beta y) N - (z - \alpha x - \beta y) c = \mathfrak{D},$$

oder:

$$(z - \alpha x - \beta y) N - \frac{\mathfrak{D} c}{N - c} = \mathfrak{D},$$

oder endlich:

$$(9) \quad z N - \alpha . x N - \beta . y N - \gamma \frac{1}{N - c} - \mathfrak{D} = 0.$$

In dieser Gleichung entspricht einer jeden Wellenlänge λ das System der bereits bekannten, sich ihr zuordnenden Grössen z, x, y, N . Wäre jetzt c wenigstens näherungsweise bekannt, so führe man seinen Werth in den Nenner des vierten Gliedes und berechne aus vier Beobachtungen die vier Constanten $\alpha, \beta, \gamma, \mathfrak{D}$; der Quotient $\gamma/\mathfrak{D}$ gibt dann sofort auch für c (und entsprechend für λ_m) einen hinlänglich brauchbaren Werth.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind nun für sämtliche Lösungen die bezüglichen Constanten berechnet, und zwar wurden in der Regel die Scalentheile 42, 38, 20, 10 zu Grunde gelegt. Die an den Köpfen der Tabellen V bis X stehenden Zahlen unterscheiden sich freilich von den direct berechneten oftmals durch kleine relative Verschiebungen, die im Interesse der Ausgleichung der Beobachtungsfehler nachträglich an ihnen vorgenommen sind.

13. Erläuterungen zu den Tabellen V bis X. Bevor wir auf den weiteren Inhalt der Tabellen eingehen, werde zunächst rücksichtlich der Abhängigkeit des allgemeinen Refractionscoëfficienten ν und Extinctionscoëfficienten q

vom Einfallswinkel e , resp. Brechungswinkel r an die bekannten Formeln¹⁾ erinnert:

$$v^2 - q^2 = a^2 - b^2, \quad vq \cos r = q\sqrt{v^2 - \sin^2 e} = ab.$$

Aus ihnen leitet man für die in Rede stehenden Hauptcoefficienten a , b für senkrechten Einfall beispielsweise ab:

$$2a^2 = + (v^2 - q^2) + \sqrt{(v^2 - q^2)^2 + 4v^2 q^2 \cos^2 r}.$$

$$2b^2 = - (v^2 - q^2) + \sqrt{(v^2 - q^2)^2 + 4v^2 q^2 \cos^2 r}.$$

Sofern nun bei der Methode der Minimalablenkung der Brechungswinkel gleich dem halben brechenden Winkel des Prisma ist, also für Prismen von 30° und 45° die nicht unbeträchtlichen Werthe 15° , resp. $22\frac{1}{2}^\circ$ erreicht, so müsste streng genommen mittelst vorstehender Formeln auf senkrechten Einfall reducirt werden, wobei allerdings ein Näherungswerth von q oder b genügen würde. Da indess die zur Constantenberechnung benutzten Beobachtungen hinlänglich weit vom Absorptionsmaximum abstehen, um b^2 vernachlässigen zu können, so folgt aus diesen Formeln, dass innerhalb des benutzten Strahlungsgebietes:

$$v = a, \quad q = b,$$

und dass sonach innerhalb dieser Grenzen die mit beliebigen Prismen bestimmten Brechungsindices mit dem gesuchten Hauptbrechungsindex zusammenfallen.

Sind nun durch die unter 12 besprochene Rechnung α , β , $\mathfrak{D}$, λ_m (nebst g) bekannt, so erhält man zunächst den modificirten Index n des Lösungsmittels mittelst des Ausdrucks:

$$(10) \quad n = \sqrt{n_0^2 + \alpha x + \beta y}.$$

Derselbe ist stets für fünf verschiedene Wellenlängen in Columne n der Tabellen V bis X angegeben, sodass man sich mit Hülfe dieser Werthe die Curve der n veranschaulichen kann.

Sodann ergeben die Formeln (2), nämlich:

$$(11) \quad a^2 - b^2 = n^2 + \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad 2ab = \frac{\mathfrak{D}g\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}$$

für jede Wellenlänge die ihr entsprechenden Werthe $(a^2 - b^2)$ und $2ab$. Näherungsweise substituirte man in der zweiten

1) Vgl. u. a. Carl's Repert. 16. p. 261. 1880; Berl. Monatsber. Nov. 1879 und Wied. Ann. 7. p. 119. 1879.

$\sqrt{a^2 - b^2}$ statt a und berechnete so b und wenn nöthig b^2 , um letzteres dann zur Berechnung von a in die erste einzusetzen. Dieses Verfahren ist für logarithmische Rechnungen das bequemste.

Die so berechneten Werthe von a findet man mit den beobachteten in den bezüglichen Columnen der Tabellen V bis X zusammengestellt, und sind ausserdem auch die Differenzen δ zwischen Beobachtung und Rechnung, soweit solche gebildet werden konnten, aufgenommen. Die letzte Columne endlich enthält die berechneten Extinctionscoëfficienten b für das ganze eigentliche Absorptionsgebiet.

Mit Hülfe dieser Zahlen sind endlich auch die theoretischen Curven (Taf. IV Fig. 2) construirt, und zwar selbstverständlich die Absorptionscurven in demselben Maassstab wie die Refractionscurven; nur sind die ersteren der Raumersparniss wegen bedeutend heraufgerückt. Die beobachteten Stücke der Refractionscurven fallen in der Figur nahezu mit den berechneten zusammen.

Tabelle V.

Concentrirte Lösung.

 $\alpha = 0,036\ 486$ $\beta = 0,001\ 024\ 0$ $\mathfrak{D} = 0,005\ 797\ 0$ $\lambda_m = 0,5801$

Sc.	n	beobachtet	a berechnet	δ	b
43	—	1,37660	1,37659	+ 1	0,0007
42	—	1,37835	1,37831	+ 4	0,0010
41	1,37148	1,38023	1,38027	— 4	0,0014
40	—	1,38265	1,38270	— 5	0,0019
39,4	—	1,38432	1,38429	+ 3	0,0024
39	—	1,38566	1,38552	+ 14	0,0028
38,6	—	1,38715*	1,38680	+ 35	0,0032
37	1,37371	—	1,3931	—	0,0062
36	—	—	1,3982	—	0,0098
35	—	—	1,4045	—	0,0166
34	—	—	1,4111	—	0,0320
33	—	—	1,4096	—	0,0510
32	1,37605	—	1,3913	—	0,0717
31	—	—	1,3544	—	0,0896
30	—	—	1,3391	—	0,0484
28	—	—	1,3418	—	0,0222
26	—	—	1,3492	—	0,0123
24	—	—	1,3546	—	0,0060
20	1,38134	—	1,3617	—	0,0045
15	—	—	1,3673	—	0,0028
10	1,38544	—	1,3712	—	0,0021
7	—	1,37326	1,37322	+ 4	0,0018

Tabelle VI.

Normallösung (3_3).

$\alpha = 0,021\,642$

$\mathfrak{D} = 0,003\,452\,3$

$\beta = 0,000\,910\,1$

$\lambda_m = 0,586\,16$

Sc.	n	α		δ	b
		beobachtet	berechnet		
42	—	1,36993	1,36982	+11	—
41	1,36591	1,37128	1,37132	— 4	—
40	—	1,37301	1,37308	— 7	0,0012.4
39	—	1,37495	1,37510	—15	0,0018.2
38	—	1,37763	1,37756	+ 7	0,0027.8
37	1,36806	1,38122*	1,38038	+84	0,0042.7
36	—	—	1,3839.1	—	0,0069.6
35	—	—	1,3881.3	—	0,0123.2
34	—	—	1,3909.8	—	0,0245.9
33	—	—	1,3854.1	—	0,0376.8
32	1,37038	—	1,3682.1	—	0,0447.4
31	—	—	1,3508.7	—	0,0340.8
30	—	—	1,3480.1	—	0,0220.5
28	—	—	1,3523.1	—	0,0104.1
26	—	—	1,3567.8	—	0,0060.2
24	—	—	1,3600.4	—	0,0040.6
20 *	1,37557	1,36449	1,36443	+ 6	0,0023.9
18,8*	—	1,36560	1,36557	+ 3	0,0020.8
18	—	1,36620	1,36620	0	0,0015.7
17	—	1,36690	1,36698	— 8	—
16	—	1,36774	1,36771	+ 3	—
15	—	1,36853	1,36846	+ 7	—
14	—	1,36913	1,36906	+ 7	—
13	—	1,36977	1,36962	+15	—
11,8*	—	1,37050	1,37039	+11	—
10	1,37958	1,37150	1,37149	+ 1	—
8	—	1,37267	1,37249	+18	—

Tabelle VII.

Concentration (2_3).

$\alpha = 0,015\,592$

$\mathfrak{D} = 0,002\,188\,0$

$\beta = 0,000\,515\,4$

$\lambda_m = 0,589\,92$

Sc.	n	α		δ	b
		beobachtet	berechnet		
42	—	—	1,36590	—	—
41	1,36349	1,36698	1,36702	— 6	—
40,2*	—	1,36802	1,36809	— 7	—
39	—	1,36966	1,36985	—19	0,00123
38	—	1,37160	1,37162	— 2	0,00190
37	1,36551	—	1,37366	—	0,00297
36	—	—	1,37616	—	0,00496
35	—	—	1,37904	—	0,00902
34	—	—	1,37989	—	0,01819

Sc.	n	beobachtet ^a	berechnet	δ	b
33	—	—	1,37385	—	0,02631
32	1,36765	—	1,36189	—	0,02725
31	—	—	1,35413	—	0,01854
30	—	—	1,35396	—	0,01183
28	—	—	1,35736	—	0,00574
26	—	—	1,36030	—	0,00341
24	—	—	1,36249	—	0,00233
20	1,37242	—	1,36575	—	0,00138
17	—	1,36772*	1,36752	+ 20	0,00105
16	—	1,36811	1,36808	+ 3	0,00097
15	—	1,36879	1,36867	+ 12	—
14	—	1,36922	1,36914	+ 8	—
13	—	1,36956	1,36959	— 3	—
12	—	1,37021	1,37013	+ 8	—
11	—	1,37060	1,37060	0	—
10	1,37609	1,37101	1,37108	— 7	—
9	—	1,37146	1,37150	— 4	—
8	—	1,37191	1,37190	+ 1	—
7	—	1,37232	1,37242	— 10	—

Tabelle VIII.

Concentration ($1/3$).

$\alpha = 0,009\ 535$

$\mathfrak{D} = 0,001\ 131\ 8$

$\beta = 0,000\ 105\ 5$

$\lambda_m = 0,591\ 93$

Sc.	n	beobachtet ^a	berechnet	δ	b
42	—	1,36197*	1,36200	— 3	—
41	1,36100	1,36279	1,36284	— 5	—
40	—	1,36359	1,36376	— 17	—
39	—	1,36464	1,36476	— 12	0,00086
38	—	1,36591	1,36591	0	0,00103
37	1,36288	1,36759*	1,36716	+ 43	0,00162
36	—	—	1,36871	—	0,00274
35	—	—	1,37038	—	0,00507
34	—	—	1,37058	—	0,01021
33	—	—	1,36678	—	0,01411
32	1,36485	—	1,36076	—	0,01353
31	—	—	1,35782	—	0,00879
30	—	—	1,35823	—	0,00560
28	—	—	1,36033	—	0,00276
26	—	—	1,36213	—	0,00166
24	—	—	1,36353	—	0,00115
22	—	1,36481*	1,36473	+ 8	0,00086
21	—	1,36528*	1,36524	+ 4	0,00076
20	1,36918	1,36573	1,36576	— 3	0,00068
19	—	1,36627	1,36622	+ 5	—
18	—	1,36676	1,36666	+ 10	—
17	—	1,36720	1,36712	+ 8	—

Sc.	n	α		δ	b
		beobachtet	berechnet		
16	—	1,36767	1,36754	+13	—
15	—	1,36808	1,36800	+8	—
14	—	1,36850	1,36837	+13	—
13	—	1,36888	1,36873	+15	—
12	—	1,36924	1,36915	+9	—
11	—	1,36955	1,36953	+2	—
10	1,37248	1,36992	1,36992	0	—
9	—	1,37028	1,37027	+1	—
8	—	1,37063	1,37062	+1	—
7	—	1,37100	1,37103	-3	—

Tabelle IX.

Concentration ($^{1}_{12}$).

$\alpha = 0,002\,779$

$\mathfrak{D} = 0,000\,278\,1$

$\beta = 0,000\,012\,3$

$\lambda_m = 0,5932$

Sc.	n	α		δ	b
		beobachtet	berechnet		
42	—	—	1,35824	—	—
41	1,35841	1,35887	1,35886	+1	—
40	—	1,35950	1,35947	+3	—
39	—	1,36006	1,36006	0	0,00017
38	—	1,36068	1,36068	0	0,00026
37	1,36025	1,36136	1,36132	+4	0,00042
36	—	—	1,36201	—	0,00070
35	—	—	1,36274	—	0,00131
34	—	—	1,36304	—	0,00264
33	—	—	1,36222	—	0,00353
32	1,36218	—	1,36103	—	0,00322
31	—	—	1,36074	—	0,00204
30	—	—	1,36115	—	0,00130
28	—	—	1,36221	—	0,00065
26	—	—	1,36317	—	0,00039
24	—	—	1,36402	—	0,00027
21	1,36607	1,36525	1,36520	+5	0,00018
19	—	1,36603	1,36594	+9	0,00015
17	—	1,36669	1,36664	+5	—
15	—	1,36737	1,36737	0	—
13	—	1,36801	1,36798	+3	—
11	1,36932	1,36865	1,36868	-3	—
9	—	1,36924	1,36932	-8	—

Tabelle X.

Concentration ($1/_{30}$).

$\alpha = 0,001\ 376$

$\mathfrak{D} = 0,000\ 751\ 0$

$\beta = 0$

$\lambda_m = 0,594\ 01$

Sc.	n	beobachtet	^a berechnet	δ	b
42	1,35738	—	1,35748	—	—
40	—	1,35858	1,35854	+ 4	—
38	—	1,35951	1,35954	— 3	0,00007.1
37	1,35972	1,36011	1,36002	+ 9	0,00011.4
36	—	1,36079*	1,36050	+29	0,00019.5
35	—	—	1,36100	—	0,00036.7
34	—	—	1,36139	—	0,00073.3
33	—	—	1,36139	—	0,00095.8
32	1,36165	—	1,36132	—	0,00084.9
31	—	—	1,36156	—	0,00053.2
30	—	—	1,36194	—	0,00034.0
29	—	1,36261*	1,36233	+28	0,00023.5
28	—	1,36286	1,36274	+12	0,00017.0
27	—	1,36316	1,36311	+ 5	0,00013.1
25	—	1,36392	1,36390	+ 2	0,00008.5
23	—	1,36461	1,36460	+ 1	—
21	1,36553	1,36524	1,36530	— 6	—
19	—	1,36600	1,36598	+ 2	—
17	—	1,36666	1,36664	+ 2	—
15	—	1,36732	1,36733	— 1	—
14	—	1,36768	1,36763	+ 5	—
13	—	1,36799	1,36792	+ 7	—
11	1,36876	1,36865	1,36859	+ 6	—

Durchgeht man die Tabellen im einzelnen, so war zunächst die Lösung der Tabelle V so undurchsichtig, dass ausser den sieben Beobachtungen im Roth nur eine einzige im Blau gemacht werden konnte. Da natürlich die Unsicherheit der Einstellung mit der Annäherung an den Absorptionsstreifen wächst und die anvisirten Collimatorfäden, immer blasser und verschwommener werdend, sich schliesslich im Hintergrunde verlieren, so wird es kaum auffallen, dass in Tabelle V, VI, VIII und X die extremen Differenzen im Roth ungewöhnlich gross sind. Das Gleiche gilt bezüglich der blauen Grenze von Tabelle VII und X. Bemerkenswerther Weise sind diese starken Abweichungen sämmtlich positiv.

Während im übrigen namentlich die beiden letzten Tabellen befriedigen, schneiden sich für die stärkeren Concen-

trationen die beobachtete und berechnete Curve in zwei Punkten im Roth, und zwar sind für alle die Differenzen der Zwischenpunkte negativ und überschreiten wohl auch die gewöhnliche Grösse der Beobachtungsfehler. Im Blau dagegen sind die δ vorwiegend positiv und kleiner.

Vielleicht macht sich hier eben der unter (4) angedeutete Einfluss der Unsymmetrie der Absorption bemerkbar. Jedenfalls würde die Uebereinstimmung eine noch bessere geworden sein, wenn man die von uns als constant behandelten Coëfficienten x und c gleichfalls als mit der Concentration veränderlich angenommen hätte. Indess möge es bei der Vierzahl der Variabeln sein Bewenden haben.

II. Die Absorptionsbestimmungen.

14. Der Apparat. Um die auf ihre Refraction untersuchten Cyaninlösungen soweit wie möglich auch auf Absorption zu prüfen, bediente man sich des Glan'schen Spectrophotometers¹⁾, und zwar in derjenigen Form, wie sie gegenwärtig von Schmidt und Haensch in Berlin construiert wird. Da Einrichtung und Handhabung des Instrumentes durch die Arbeiten Hrn. Glan's selbst genügend bekannt sind, und da andererseits das benutzte Exemplar kurz vorher Hrn. Pulfrich zur Ausführung einer eigenen Untersuchung gedient hat, so werde ich mich auf die nöthigsten Angaben beschränken.

Bekanntlich unterscheidet sich das Photometer von einem in grösserem Maassstab ausgeführten Spectroskop mit Scala und verschiebbarem Vierordt'schen Ocularspalt nur durch die Einrichtung des Collimatorrohres. Der verticale Spalt desselben, vor den die zu untersuchenden Flüssigkeiten in einem später zu beschreibenden Gefässe gebracht wurden, ist durch einen die Mitte durchziehenden schmalen Metallstreifen in zwei Hälften getheilt, deren Bilder durch ein doppelt brechendes Prisma in der Focalebene des Fernrohrs bis zur scharfen Berührung genähert werden. Beide Bilder sind senkrecht zu einander polarisirt, und sofern sie durch ungleiche einfallende Lichtmengen ungleich intensiv beleuchtet

1) Glan, Wied. Ann. 1. p. 351. 1877.

werden, können sie mittelst Drehung eines eingeschalteten Nicols auf gleiche Helligkeit zurückgeführt werden.

Nennt man i_1 , resp. i_2 die Intensität des durch beide Spaltheilften eingedrungenen Lichtes, und α den zur Herbeiführung gleicher Helligkeit nöthigen Drehungswinkel, so besteht die Beziehung:

$$\frac{i_1}{i_2} = k \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

unter k eine Constante verstanden. Entspricht insbesondere der Gleichheit der Beleuchtung ($i_1 = i_2$) ein Drehungswinkel α' , so wird $k = \cot^2 \alpha'$.

Dieser Drehungswinkel α' hat sich bei dem benutzten Instrument als für alle Farben gleich erwiesen. Um endlich die Scalentheile in Wellenlängen ausdrücken zu können, waren zuvor die Fraunhofer'schen und wichtigeren Flammenlinien bei directer Beobachtung in die Scala eingetragen. Man verzeichnete dann auf Coordinatenpapier die Scalentheile als Abscissen, die bekannten Wellenlängen der erwähnten Linien als Ordinaten, und erhielt so eine zu den nöthigen Interpolationen hinlänglich brauchbare Curve.

Sämmtliche Messungen wurden bei der ruhigen, constanten Flamme einer Petroleumlampe ausgeführt, und da die Durchsichtigkeit der zu untersuchenden Lösungen, selbst der schwächsten unter ihnen, für diese Lichtquelle verhältnissmässig gering war, so kam es darauf an, sie in möglichst dünnen Schichten vor den Spalt zu bringen. Es gelang das für die vier schwächeren Lösungen in folgender Weise. Man brachte einige Tropfen derselben zwischen zwei Glasplatten, die durch ein recht dünnes Glimmerblättchen auseinander gehalten wurden, und sorgte dafür, dass auch der Zwischenraum zwischen Glas und Glimmer von der Flüssigkeit erfüllt wurde. Beim Hindurchsehen erhielt man so zwei ungleich helle Felder, und hatte also nur nöthig, dieselben vor je einer Spaltheilfte des Photometers aufzustellen. Da bei dieser Vorrichtung die Refractionsindices von Flüssigkeit und Glimmer leidlich gleich, und andererseits das Quadrat der Extinctionsindices ausserordentlich klein ist, so wird die Schwächung des Lichtes beim Uebergang von Lösung in Glimmer

und von Glimmer in Lösung annähernd vernachlässigt werden dürfen (ebenso die Ungleichheit der Spiegelung und Brechung seitens der hinteren Glasplatte) und daher für beide Felder, resp. Spalthälften nur diejenige Verschiedenheit übrig bleiben, die von dem Durchlaufen der Glimmerschicht für die eine und einer gleich dicken Flüssigkeitsschicht für die andere herrührt. Man wird daher die Dicke (d) des Glimmerblättchens als Dicke der wirksamen Schicht bezeichnen dürfen.

15. Berechnung der Extinctionscoefficienten; sphärometrische Dickenbestimmungen. Dies vorausgesetzt, werden sich die Amplituden des zu beiden Spalthälften gelangenden Lichtes verhalten wie $1 : e^{-2\pi/\lambda \cdot (b d)}$, unter e die Grundzahl des natürlichen Logarithmensystems verstanden. Und da das Verhältniss ihrer Intensitäten als der Quadrate beider die vorstehende Gleichung befriedigen, so hat man:

$$e^{\frac{4\pi}{\lambda} b d} = \cot^2 \alpha' \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

folglich in Brigg. Logarithmen:

$$(12) \quad \frac{4\pi}{\lambda} b d \log e = \log (\cot^2 \alpha' \operatorname{tg}^2 \alpha),$$

welche Gleichung zur Bestimmung des einer Wellenlänge λ sich zuordnenden Extinctionscoefficienten b dient, wenn ausser α' und α auch noch d bekannt ist.

Die Dicken der Glimmerblättchen wurden mittelst eines Sphärometers bestimmt, dessen Constante (Verschiebung der Schraubenspitze pro 500theiligen Grad) = 0,000 856 mm war. Wegen der Düntheit der Blättchen und der Kleinheit ihrer Oberfläche, die trotz der unvermeidlich aufgeworfenen Ränder mit einer ebenso kleinen, dicken planparallelen Glasplatte überdeckt werden musste, verlangte die Genauigkeit der Messung eine grössere Zahl von Ablesungen.

Hier bemerke ich nun vorab, dass die photometrische Untersuchung der oben genannten Lösungen nur bei den beiden dünnsten ($1/36$ und $1/12$) die ganze Breite des Absorptionsstreifens, incl. Maximum, durchschreiten konnte, während der Apparat für die concentrirteren ($1/3$ und $2/3$)

schon in einiger Entfernung vom Absorptionsstreifen seine Dienste versagte. Sofern daher für gegenwärtige Arbeit nur die Aufnahme der beiden vollständigen Versuchsreihen von Interesse ist, so theile ich in der folgenden kleinen Tabelle auch nur die Dickenbestimmungen der beiden bezüglichen Glimmerblättchen mit:

Tabelle XI.

$C = \frac{1}{36}$ 27 26 27 28 28 26 27 Mittel: 27,0

$C = \frac{1}{12}$ 20 22 21 21 20 22 22 22 Mittel: 21,3.

Die Zahlen dieser Tabelle sind Sphärometergrade. Mit Hülfe des obigen Reductionsfactors ergibt sich daraus in Millimetern:

$$d_{\frac{1}{36}} = 0,0231 \text{ mm}; \quad d_{\frac{1}{12}} = 0,0183 \text{ mm}.$$

16. Die Beobachtungsreihen. Hiernach sind für die genannten Concentrationen die unmittelbaren Ergebnisse der photometrischen Messung in den Tabellen XII und XIII zusammengestellt. Die erste Columnne enthält die Scalentheile des Glan'schen Apparates, die zweite die entsprechenden Wellenlängen. In der dritten findet man sodann die Drehungswinkel α (der Nonius gab einzelne Minuten; man beschränkte sich auf Ablesungen im ersten Quadranten), während die Constante α' einer jeden Tabelle vorgedruckt ist, in der vierten stehen die Quotienten der sogenannten übrig bleibenden Lichtmengen ($J = i_2/i_1$), und in der fünften endlich die mittelst Gleichung (12) berechneten Extinctionsindices b .

Tabelle XII.

Concentration ($\frac{1}{36}$).

$d = 0,0231 \text{ mm}$ $\alpha' = 43^\circ 0'$

Sc.	λ	α	J	b
15,1	0,6528	$43^\circ 20'$	0,977	0,00005
15,6	0,6339	$43^\circ 40'$	0,954	0,00010
16,1	0,6158	$46^\circ 45'$	0,770	0,00056
16,4	0,6068	$50^\circ 38'$	0,585	0,00112
16,8	0,5949	$52^\circ 38'$	0,507	0,00139
17,1	0,5856	$51^\circ 43'$	0,542	0,00124
17,6	0,5723	$48^\circ 45'$	0,669	0,00079
18,1	0,5604	$46^\circ 55'$	0,761	0,00053
18,6	0,5490	$45^\circ 5'$	0,865	0,00028
19,1	0,5383	$44^\circ 17'$	0,914	0,00017
20,1	0,5192	$43^\circ 5'$	0,994	0,00001

Tabelle XIII.

Concentration ($\frac{1}{12}$).

$d = 0,0183 \text{ mm}$ $\alpha' = 44^\circ 0'$

Sc.	λ	α	J	b
15,5	0,6375	$45^\circ 10'$	0,922	0,00023
16,0	0,6203	$50^\circ 10'$	0,649	0,00117
16,3	0,6102	$55^\circ 7'$	0,453	0,00210
16,5	0,6045	$57^\circ 40'$	0,374	0,00259
16,7	0,5975	$59^\circ 15'$	0,330	0,00288
17,0	0,5889	$59^\circ 8'$	0,335	0,00279
17,3	0,5800	$57^\circ 12'$	0,387	0,00239
17,5	0,5750	$55^\circ 13'$	0,450	0,00200
18,0	0,5630	$51^\circ 50'$	0,576	0,00135
18,5	0,5510	$49^\circ 5'$	0,701	0,00085
19,0	0,5402	$47^\circ 12'$	0,800	0,00053
20,0	0,5210	$45^\circ 5'$	0,927	0,00017

Die Beobachtungen wurden in der Richtung vom Roth zum Violett hin ausgeführt; die mittlere Temperatur betrug etwa 25°. Noch überzeugte man sich durch einen directen Versuch, dass selbst erheblichere Temperaturänderungen die Resultate der Messung nicht beeinflussen konnten. Dagegen mag allerdings die nicht ganz zu vermeidende Verdunstung und ebenso eine leichte Änderung des Winkels α' infolge von Helligkeitsschwankungen der Lampe die einzelnen Zahlen einer (etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nehmenden) Reihe um mehr oder weniger gegen einander verschoben haben.

17. Berechnung der Absorptionscurven. Wir benutzen zu dem Ende die zweite der Gleichungen (2), und um die Rechnung selbständig durchführen zu können, werde in Anbetracht der geringen Ausbuchtungen der entsprechenden Refractionscurven der in $2ab$ vorkommende Brechungsindex a näherungsweise durch den des Lösungsmittels n_0 oder noch einfacher durch den ungefähren Mittelwerth von n_0 für die charakteristische Abscisse λ_m ersetzt. Nennen wir ihn n_m , setzen abkürzungsweise:

$$(13) \quad \frac{\mathfrak{D}g}{2n_m} = \mathfrak{D}', \quad \mathfrak{D} = \frac{\mathfrak{D}' 2n_m}{g}$$

und führen endlich noch mittelst Gl. (1) die Mittelabscisse λ_μ ein, so erhält das Absorptionsgesetz die sehr bequeme Form:

$$(14) \quad \frac{b}{\lambda} = \frac{\mathfrak{D}'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \gamma}, \quad \gamma = g^2(\lambda_\mu^2 + \frac{1}{4}g^2).$$

Das Verfahren ist demnach folgendes. Man construirt zunächst die Curve der beobachteten Extinctionscoëfficienten und entnehme der Zeichnung den Werth von λ_μ . Sodann genügen zwei Beobachtungspaare, um mittelst des Ausdruckes:

$$(15) \quad \frac{b_1}{\lambda_1} (\lambda_1^2 - \lambda_\mu^2)^2 - \frac{b_2}{\lambda_2} (\lambda_2^2 - \lambda_\mu^2)^2 = \gamma \left(\frac{b_2}{\lambda_2} - \frac{b_1}{\lambda_1} \right)$$

die Constante γ und durch deren Substitution in Gl. (14) auch $\mathfrak{D}'$ berechnen zu können. Weiter findet man (bei Vernachlässigung von g^4) hinlänglich genau: $g^2 = \gamma/\lambda_\mu^2$ und daraus endlich auch $\mathfrak{D}$.

Bei dieser Constantenbestimmung benutzte man vier Punkte, die dem Scheitelpunkt der Curve ziemlich nahe lagen, je zwei auf der rechten und je zwei auf der linken Seite desselben, und erhielt so zunächst zwei Werthe von γ , aus denen man das Mittel nahm. Der daraus abgeleitete Endwerth von $\mathfrak{D}'$ ist ebenso das Mittel aus den vier Einzelwerthen desselben. Für den mittleren Brechungsexponenten endlich wurde angenommen $n_m = 1,36$.

18. Resultate. Sämmtliche Constanten findet man am Kopf der Tabellen XIV und XV. Dieselben enthalten ausser den Wellenlängen die beobachteten und die berechneten Extinctionsindices sowie die Differenzen zwischen beiden. Wegen der bereits angedeuteten Fehlerquellen sind dieselben alle auf fünf Stellen abgerundet, und sofern eine eingehende Prüfung der Gleichung (14) nach den Arbeiten der Herren Hesse und Pulfrich vorläufig unnöthig schien, darf die erzielte Uebereinstimmung — die Abweichungen erreichen im Mittel eben eine Einheit der vierten Decimale — als ausreichend gelten. Wollte man hiernach den Absorptionsgang construiren, so würden die beobachteten Curven, entsprechend den grösseren Differenzen δ nach dem Roth zu, etwas weniger symmetrisch ausfallen als die berechneten.

Tabelle XIV.

Concentration ($1/30$).

$$\mathfrak{D} = 0,000\ 102 \quad g^2 = 0,00209$$

$$\lambda_\mu = 0,5940$$

λ	δ		δ
	beobachtet	berechnet	
0,6528	0,00005	0,00018	—13
0,6339	0,00010	0,00035	—25
0,6158	0,00056	0,00082	—26
0,6068	0,00112	0,00108	+ 4
0,5949	0,00139	0,00139	0
0,5856	0,00124	0,00121	+ 3
0,5723	0,00079	0,00072	+ 7
0,5604	0,00053	0,00043	+10
0,5490	0,00028	0,00028	0
0,5383	0,00017	0,00020	— 3
0,7192	0,00001	0,00012	—11

Tabelle XV.

Concentration ($1/12$).

$$\mathfrak{D} = 0,000\ 239 \quad g^2 = 0,00262$$

$$\lambda_\mu = 0,5930$$

λ	δ		δ
	beobachtet	berechnet	
0,6375	0,00023	0,00073	—50
0,6203	0,00117	0,00138	—21
0,6102	0,00210	0,00199	+11
0,6045	0,00259	0,00245	+14
0,5975	0,00288	0,00283	+ 5
0,5889	0,00279	0,00281	— 2
0,5800	0,00239	0,00231	+ 8
0,5750	0,00200	0,00190	+10
0,5630	0,00135	0,00120	+15
0,5510	0,00085	0,00077	+ 8
0,5402	0,00053	0,00054	— 1
0,5210	0,00017	0,00032	—15

Das Mittel aus den beiden Werthen von g^2 ist 0,00235; in etwas anderer Weise behandelt ergab sich:

$$g^2 = 0,00231,$$

und dieser Werth ist allen Refractionsrechnungen zu Grunde gelegt. Vielleicht hätte eine etwas kleinere (möglicher Weise mit Zunahme der Concentration etwas abnehmende) Zahl den Beobachtungen namentlich nach dem Roth hin noch besser genügt.¹⁾

Schlussfolgerungen.

19. Beziehungen der Constanten zur Concentration. In beiden Theilen der Arbeit ist bisher jede Versuchsreihe für sich behandelt, und es konnte dargethan werden, dass sowohl die Refractionscurve wie die Absorptionscurve den für sie aufgestellten (Näherungs-) Gesetzen befriedigend entsprechen, und dass die immerhin vorhandenen kleinen Abweichungen aus einer Reihe von Ursachen erklärbar sind. Im Folgenden gebe ich zunächst in den Tabellen XVI und XVII eine Zusammenstellung sämtlicher Constanten, wie sie aus beiden Methoden abgeleitet wurden.

Tabelle XVI.

Die Constanten der Refraction.

Conc.	$\mathfrak{D}$	α	β	λ_m
$\frac{1}{36}$	0,000 075	0,00138	0	0,5940
$\frac{1}{12}$	0,000 278	0,00278	0,000 012	0,5932
$\frac{1}{3}$	0,001 132	0,00953	0,000 105	0,5919
$\frac{2}{3}$	0,002 188	0,01559	0,000 515	0,5899
$\frac{3}{3}$	0,003 452	0,02164	0,000 910	0,5862
$\frac{5}{3}$	0,005 797	0,03649	0,001 024	0,5801

Tabelle XVII.

Die Constanten der Absorption.

Conc.	$\mathfrak{D}$	λ_μ
$\frac{1}{36}$	0,000 102	0,5940
$\frac{1}{12}$	0,000 239	0,5930

Was zunächst die erstere Tabelle betrifft, so lehrt ein Blick auf die beiden ersten Columnen derselben, dass die

1) Vgl. die Anmerkung auf p. 487.

Dispersionsconstante $\mathfrak{D}$ der Concentration proportional ist. Da diese Beziehung für die fünf ersteren Lösungen zutrifft, so ist die unbekannte Concentration der letzteren nahezu als $\frac{5}{9}$ zu bezeichnen. Weil indess für die genaue Ermittlung der Concentrationsverhältnisse weniger die verwickelte Refraction als vielmehr die einfachere Absorption geeignet scheint, so möge es auch dahingestellt bleiben, welche der beiden Constanten D und $\mathfrak{D}$ ($= D \lambda_m^2$) der Proportionalitätsbeziehung am besten entspricht.

Auch die Constanten α befolgen im ganzen ziemlich das nämliche Gesetz, dagegen dürfte das Verhältniss $\beta:\alpha$ wohl erst durch eine Erweiterung der Beobachtungsgrenzen zum Violett hin klarzustellen sein. In Beziehung endlich auf die charakteristische Wellenlänge λ_m (als empirische Schwerpunktsabszisse der Absorptionscurve) bemerkt man, dass im ganzen gleichen Zuwächsen der Concentration gleiche Abnahmen derselben sich zuordnen.

Die in Tabelle XVII aufgeführten λ_μ sind den bezüglichen λ_m ($= \sqrt{\lambda_\mu^2 + \frac{1}{2} g^2}$) als gleich zu betrachten. Wenn sich ferner das Verhältniss der Dispersionsconstanten $\mathfrak{D}$ nicht gleich dem Concentrationsverhältniss 3, sondern gleich 2,4 herausstellte, so rührt das lediglich von den Fehlern der sphärometrischen Messung her.¹⁾ In der That habe ich wiederholt gerade für dünne Lösungen die genaue Proportionalität von Absorption und Concentration durch directe Versuchsreihen bestätigt gefunden, und vorstehende Tabelle XVI macht dieselbe nun auch für stärkere Lösungen wahrscheinlich.

20. Identität der beiderlei Constanten. Wenn gegenwärtige Arbeit sich die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Refraction und Absorption zur Aufgabe stellte, und wenn insbesondere unter 3 erörtert wurde, wie das Dispersionsgesetz durch simultane Verwerthung beider Erscheinungen zu verificiren sei, so glaube ich nunmehr am

1) Eine spätere Wiederholung der Absorptionsversuche zum Zweck ihrer Controle und unter Anwendung eines einzigen Glimmerblättchens war leider durch einen unglücklichen Zufall unmöglich gemacht.

Ziele zu stehen. Vergleicht man nämlich die einander entsprechenden Dispersionsconstanten der Tabellen XVI u. XVII, wie sie beide Beobachtungsmethoden unter Zugrundelegung einer nahezu gleichen Reibungsconstante ergeben haben, so dürfen dieselben meines Erachtens in Anbetracht der geringen Genauigkeit des sphärometrischen Verfahrens und andererseits auch des Näherungscharakters der zur Berechnung benutzten Formeln wohl als gleich erachtet werden. Bildet man für jede der beiden Lösungen den Mittelwerth, so stehen die so gewonnenen Zahlen:

$$\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} = 0,000\,088; \quad \mathfrak{D}_{\frac{1}{12}} = 0,000\,258$$

auch im genauen Concentrationsverhältniss 1:3.

Ich halte demnach das von mir aufgestellte Dispersionsgesetz (und zwar in seiner allgemeinsten Fassung) durch gegenwärtige Arbeit in allen Hauptpunkten für experimentell erwiesen.

Dieses Ziel ist erreicht worden unter wirksamer Beihilfe des vorbeschriebenen Fixators, dessen bisherige provisorische Ausführung freilich die Lösung mancher Einzelfrage für jetzt noch beschränkt hat.

Bonn, im Januar 1881.

II. *Ueber das Verhältniss der Intensitäten der beiden Natriumlinien; von Dr. W. Dietrich,*

Docent an der technischen Hochschule zu Stuttgart.

Eine Intensitätsvergleichung von Strahlen verschiedener Wellenlängen durch das Auge ist bekanntlich im allgemeinen nicht zulässig; nur in einem Falle treten keine physiologischen Schwierigkeiten bei einer derartigen Vergleichung auf, nämlich wenn der Unterschied der Wellenlängen sehr klein ist. Und in diesem Falle darf man auch wohl voraussetzen, dass man keinen grossen Fehler begeht, wenn man aus der optischen die mechanische Intensitätsgleichheit folgert. Mit Hülfe dieser Voraussetzung