**16. Nachtrag zu der Abhandlung:
Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dis-
persionsformeln an den optischen Constanten ano-
mal dispergirender, fester Farbstoffe;
von A. Pflüger.**

(Hierzu Taf. I, Fig. 7 u. 8.)

In der angezogenen Arbeit¹⁾ habe ich die vollständigen Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformeln:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} n^2 - \kappa^2 - 1 = \sum \frac{D \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \\ 2n\kappa = \sum \frac{D g \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \end{array} \right.$$

an den optischen Constanten des festen Cyanins geprüft und sie im ganzen sichtbaren Spectrum, mit Ausnahme des Roth, bestätigt gefunden. Die Differenz im Roth besagt, dass entweder die Theorie der Verbesserung bedürftig ist, oder dass eine unbekannte Fehlerquelle meiner directen Messungen der Constanten im Roth besteht. Und zwar habe ich betont, dass ich den Messungen des Brechungsindex n durchaus Vertrauen schenke, dass höchstens bei den photometrischen, sehr viel schwierigeren Messungen des Extinctionsindex κ möglicherweise eine solche Fehlerquelle habe übersehen werden können, wenngleich ich über die Art derselben absolut nichts auszusagen wusste. Sie müsste in dem Sinne gewirkt haben, dass die Extinctionsindices im Roth zu klein befunden wurden. Denn dies ist, die Richtigkeit der Brechungsindices vorausgesetzt, eine *Forderung der Theorie*.

In der That hat nun die Bestimmung der optischen Constanten des Cyanins mittelst der Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion²⁾ ergeben, dass dieselben mit den direct ermittelten Werthen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut

1) Pflüger, Wied. Ann. 65. p. 314. 1898.

2) Pflüger, Wied. Ann. 65. p. 314. 1898.

übereinstimmen, mit *alleiniger Ausnahme des Roth!* Und zwar sind hier die beiden neu gefundenen Werthe der κ ¹⁾ grösser, während die n mit den direct gefundenen übereinstimmen.

Weiter habe ich an derselben Stelle auseinandergesetzt, warum man mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit schliessen darf, dass die neuen Werthe der κ die richtigen sind. Dies vorausgesetzt ist also die Forderung der Theorie qualitativ erfüllt. Zur Gewissheit wird diese Annahme sich steigern, wenn es gelingt, mit Hülfe der neuen κ die Formeln (1) auch im Roth zu erfüllen. Ich habe darum der Extinctionscurve im Roth die entsprechende Erhöhung gegeben und die sämmtlichen, in der citirten Abhandlung ausführlich beschriebenen Rechnungen wiederholt.

Die neue Curve:

$$Y = \frac{2 n \kappa}{\lambda^3},$$

die ja mit der alten bis auf das Roth identisch ist, liess sich darstellen, wenn man den alten Berg 5 wegliess und neue Berge einführte mit den Constanten:

$$\lambda_m^2 = 0,380; \quad g = 0,0303; \quad D = 0,0691.$$

$$\lambda_m^2 = 0,410; \quad g = 0,0288; \quad D = 0,0405.$$

Nach der angegebenen Methode wurde die „abgeleitete“ Curve:

$$X_1 = \left(n^2 - \kappa^2 - a - \frac{b}{\lambda^2} + c \lambda^2 \right) \frac{1}{\lambda_2}$$

berechnet, wie sie in Taf. I, Fig. 7, in ausgezogener Linie gezeichnet ist.

Aus drei Punkten der Curve X_1 berechneten sich die Constanten:

$$a = 1,972; \quad b = 0,198; \quad c = 0,142.$$

Man sieht, a und b haben sich gegen die früheren Werthe wenig, c hat sich erheblich geändert. Indessen ist auf diesen Umstand kein Gewicht zu legen. Variirt man nämlich die Curve X_1 innerhalb der Fehlergrenzen, so variiren damit auch die Constanten erheblich. Ihre exacte Bestimmung ist nur möglich, wenn die n und κ bis mindestens auf die dritte Decimale festgelegt sind. Bei unseren Messungen beträgt die Genauigkeit aber nur einige Einheiten der zweiten Decimale.

1) Diese Werthe sind in der Tabelle unten mit 2 Sternchen bezeichnet.

Mit diesen Constanten wurde umgekehrt die „berechnete“ Curve X_2 construirt. Sie findet sich in der Zeichnung als punktirt Linie. Man sieht, dass die Differenz im Roth verschwunden ist, und dass X_2 sich fast im ganzen Gebiet des sichtbaren Spectrums, also auch ausserhalb des Absorptionsstreifens, d. h. in dem Theile, der gleichsam durch Extrapolation der Curve Y gewonnen wurde, mit genügender Genauigkeit der „abgeleiteten“ Curve X_1 anschmiegt. Nur im äussersten Roth findet sich eine kleine, im Ultraviolett dieselbe (hier nicht gezeichnete) Abweichung wie bei der alten Curve. Letztere ist, nach den Ausführungen der citirten Abhandlung, ohne Belang. Die kleine Differenz im Roth ist durch gleiche Ursachen, also durch einen wahrscheinlichen Absorptionsstreifen im Ultraroth, erklärlich.

Aus der abgeleiteten Curve X_1 und der Curve Y wurden die n und κ berechnet und in der folgenden Tabelle mit den beobachteten Werthen zusammengestellt. Mittels der beiden neuen, beobachteten und einiger mit einem Sternchen versehener berechneter Werthe vom κ im Roth wurde die Extinctionscurve des Cyanins berichtigt. Man findet sie in Taf. I, Fig. 8, wo der alte Curvenzug punktirt angedeutet ist.

Tabelle.

Die optischen Constanten des festen Cyanins.

$\lambda =$	671	656	645	635	620	589	570
$n_{\text{beob.}}$	2,13	2,19	2,23	2,10	1,94	1,71	1,46
$n_{\text{ber.}}$	2,08	2,19	2,23	2,10	1,94	1,67	1,48
$\kappa_{\text{beob.}}$	—	—	—	0,53**	0,67**	0,69	0,75
$\kappa_{\text{ber.}}$	0,13*	0,27*	0,43*	0,53	0,67	0,70	0,74

$\lambda =$	565	535	520	505	486	440	400
$n_{\text{beob.}}$	1,39	1,20	1,19	1,28	1,40	1,59	1,69
$n_{\text{ber.}}$	1,43	1,20	1,19	1,28	1,39	1,58	1,69
$\kappa_{\text{beob.}}$	0,73	0,46	0,26	0,15	0,06	0,00	0,00
$\kappa_{\text{ber.}}$	0,72	0,46	0,27	0,15	0,06	0,00	0,00

Es hat sich also erstens gezeigt, dass die Theorie die Existenz von Beobachtungsfehlern voraussagt, die das Experiment als vorhanden erweist. Es zeigt sich zweitens, dass die Curve *X* nicht allein in denjenigen Gebieten, für die sie abgeleitet war, sondern auch in dem gleichsam durch Extrapolation gewonnenen Gebiet des sichtbaren Spectrums den Thatsachen entspricht. *Der erstere Umstand erweist die Anwendbarkeit der benutzten Rechenmethode zur Evidenz, und es ergibt sich der Schluss, dass die Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformeln, angewandt auf Medien, bei denen die optischen Constanten innerhalb eines sehr kleinen Strahlengebietes ausserordentlich stark variiren, der Erfahrung genügen.*

Bonn, Physik. Institut der Universität, Februar 1898.

(Eingegangen 11. März 1898.)

Fig. 2.
zu Tab. 4.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 8.