**4. Über eine allgemeine Beziehung
zwischen Volumkontraktion und den drei
üblichen Formen des Refraktionsvermögens bei
Flüssigkeitsgemischen;¹⁾
von V. F. Hess.**

Aus den Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.
Abt. IIa. 117. Juliheft 1908.)

(Hierzu Taf. X.)

I. Einleitung.

Unter *Refraktionskonstante* versteht man diejenige Funktion des Brechungsexponenten und der Körperdichte, welche bei Änderung der letzteren durch Temperatur oder Druckvariation ihren Wert nicht ändert. Mit anderen Worten: Der den Brechungsexponenten n enthaltende Teil jener Funktion soll sich nur proportional der Dichte D ändern.

Die Versuche, eine solche Funktion $f(n, D)$ zu finden, sind zahllos gewesen. Die älteste Form ist wohl die von Newton und Laplace vorgeschlagene

$$f(n, D) = \frac{n^2 - 1}{D} = \text{konstant.}$$

Diejenige Funktion von n allein, welche sich proportional der Dichte ändert, nennt man *Refraktionsvermögen*.

Im Newton-Laplaceschen Ausdruck wäre also $n^2 - 1$ als „Refraktionsvermögen“ zu bezeichnen.

Es haben sich bis heute folgende drei Formeln für das Refraktionsvermögen R erhalten:

I.	$\overset{\text{I}}{R} = n - 1$	{ (Beer, Landolt, Biot, Arago, Gladstone).
II.	$\overset{\text{II}}{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	(L. Lorenz, H. A. Lorentz).
III.	$\overset{\text{III}}{R} = n^2 - 1$	(Newton, Laplace, Schrauf).

1) Aus dem II. physik. Institut der k. k. Universität in Wien. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.

Nach Wüllner kann man das Refraktionsvermögen einer Mischung aus dem ihrer Bestandteile mittels der Formel

$$\frac{R}{D} (p_1 + p_2) = R_1 \frac{p_1}{D_1} + R_2 \frac{p_2}{D_2}$$

(Wüllnersche Mischungsregel) berechnen, wobei R das Refraktionsvermögen der Mischung, R_1, R_2 das der Bestandteile, p_1, p_2 und D_1, D_2 die Gewichte und Dichten der Bestandteile, D die Dichte des Gemisches bedeutet.

Für die R kann irgendeine der drei angegebenen Formen eingesetzt werden. Man erhält so drei formal identische, dem Wesen nach aber grundverschiedene Mischungsregeln:

$$(I) \quad \frac{\overset{I}{R}}{D} (p_1 + p_2) = \frac{\overset{I}{R_1}}{D_1} p_1 + \frac{\overset{I}{R_2}}{D_2} p_2.$$

Die analogen Formeln mit $\overset{II}{R}$ oder $\overset{III}{R}$ seien mit (II) und (III) bezeichnet.

Die aus diesen Formeln berechneten Brechungsexponenten einer Mischung stimmen mit den beobachteten Werten nicht gut überein. Am schlechtesten ist die Übereinstimmung bei Formel (III) und (I). Die Lorentzsche Formel (II) gibt etwas bessere Resultate.

Pulfrich¹⁾ brachte an der Formel (I) eine Verbesserung an durch Einführung einer neuen Konstanten α und Berücksichtigung der durch das Mischen hervorgerufenen Änderung c der Volumseinheit. So stellte er eine Mischungsformel auf, welche lautet:

$$\frac{n-1}{D} \cdot \frac{1-\alpha c}{1-c} (p_1 + p_2) = \frac{n_1-1}{D_1} p_1 + \frac{n_2-1}{D_2} p_2 \quad (\text{Pulfrich});$$

α bedeutet eine Zahl, die für alle Mischungsverhältnisse zweier bestimmter Flüssigkeiten praktisch konstant betrachtet werden kann.

Buchkremer²⁾ und der Verfasser³⁾ haben bei ihren experimentellen Untersuchungen eine sehr gute Übereinstimmung der Pulfrichschen Formel mit der Erfahrung nachzuweisen vermocht.

1) C. Pulfrich, Zeitschr. f. physik. Chemie 4. p. 561. 1889.

2) L. Buchkremer, Dissert. Bonn 1890.

3) V. F. Hess, Wiener Sitzungsber. 114. Abt. IIa, Juli 1905.

Schütt¹⁾ erzielte noch bessere Übereinstimmung, indem er die Pulfrichsche Konstante

$$\alpha = a + b p_1$$

setzte, d. h. den vielleicht vorhandenen geringen Gang des α mit dem Prozentgehalt noch berücksichtigte.

Zur Berechnung von Brechungsexponenten mit einer Genauigkeit von ca. 1—2 Einheiten der vierten Dezimale — viel weiter reichen ohnehin die gewöhnlichen Beobachtungsmittel nicht — ist jedoch eine solche Komplikation nicht erforderlich und reicht es aus, Pulfrichs α als charakteristische *Konstante* aller Mischungsverhältnisse zweier Flüssigkeiten zu betrachten.

Die obenerwähnten Untersuchungen Buchkremers und des Verfassers haben auch sichergestellt, daß das Pulfrichsche α sich nur wenig mit Temperatur und Wellenlänge ändert, also innerhalb der gewöhnlichen Versuchsgrenzen auch in dieser Hinsicht als praktisch konstant angenommen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit, deren Zweck unten p. 594 eingehender dargelegt ist, wird nun eine allgemeine, für alle Formen des Refraktionsvermögens R geltende Beziehung aufgestellt, in deren Folge man zu Mischungsformeln gelangt, welche gleich gute Resultate liefern wie die Pulfrichsche. Der Anwendungsbereich der neuen Formeln wird ferner erweitert und die aufgestellten Beziehungen durch Heranziehung des vorhandenen Beobachtungsmaterials so weit als möglich experimentell verifiziert.

II. Theorie.

§ 1. Festsetzung der Bezeichnungen.

Es bedeuten:

- v_1 das Volumen des ersten Bestandteiles der Mischung.
- v_2 das Volumen des zweiten Bestandteiles der Mischung.
- $\left. \begin{matrix} D_1 \\ D_2 \end{matrix} \right\}$ die Dichten der beiden zur Mischung verwendeten Flüssigkeiten.
- $\left. \begin{matrix} p_1 \\ p_2 \end{matrix} \right\}$ die zur Mischung abgewogenen Mengen derselben.

1) Schütt, Zeitschr. f. physik. Chemie 5. p. 349. 1890.

- D die *nach* der Mischung statthabende beobachtete Dichte (also *nach* erfolgter Kontraktion oder Dilatation des Volumens).
 D_v { diejenige Dichte, welche das Gemisch haben würde, wenn keine Volumänderung eingetreten wäre.
 V das Gesamtvolumen *nach* der Mischung.
 C die gesamte Volumänderung.
 c die Änderung, welche auf die Volumseinheit der Summe der gemischten Volumina entfällt (also Kontraktion oder Dilatation der Volumseinheit).
 $\left. \begin{matrix} n_1 \\ n_2 \end{matrix} \right\}$ die Brechungsexponenten der beiden Komponenten des Gemisches.
 R das Refraktionsvermögen, also je nach der Wahl einen der auf p. 589 erwähnten Ausdrücke:

$$\text{I} \quad R = n - 1, \quad \text{II} \quad R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad \text{III} \quad R = n^2 - 1.$$

§ 2. Die beim Mischen eintretende Volumänderung.

Der schon von Pulfrich (l. c.) verfolgte Gedankengang zur Berechnung der Volumänderung, die bei einer Mischung auftritt, ist in Kürze der folgende:

Nach den bezüglichen Definitionen bestehen die Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 D_1 &= \frac{p_1}{v_1}, \quad D_2 = \frac{p_2}{v_2}, \\
 (1) \quad D_v &= \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2} = \frac{v_1 D_1 + v_2 D_2}{v_1 + v_2} = D_1 + (D_2 - D_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}, \\
 C &= v_1 + v_2 - V, \\
 V &= \frac{p_1 + p_2}{D},
 \end{aligned}$$

oder durch Einsetzen aus (1):

$$V = (v_1 + v_2) \frac{D_v}{D},$$

daher

$$C = (v_1 + v_2) \left[1 - \frac{D_v}{D} \right],$$

und die Kontraktion der Volumeinheit beträgt somit

$$(2) \quad c = \frac{C}{v_1 + v_2} = 1 - \frac{D_v}{D} = \frac{D - D_v}{D}.$$

§ 3. Die Fundamentalgleichung.

Ein dem Ausdruck D_v formal analog gebildeter Ausdruck für das Refraktionsvermögen lautet:

$$(3) \quad R_v = \frac{R_1 v_1 + R_2 v_2}{v_1 + v_2} = R_1 + (R_2 - R_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2};$$

R_v würde das Refraktionsvermögen bedeuten, welches das Gemisch haben würde, wenn keine Volumänderung beim Mischen stattfände.

Ein dem Ausdruck für die Volumkontraktion (2) etwa analog gebauter für das Refraktionsvermögen hätte die Form

$$\frac{R - R_v}{R},$$

welchen wir als „Kontraktion des Refraktionsvermögens“ bezeichnen wollen.

Wir behaupten nun, es bestehe zwischen diesem Ausdruck und der Volumkontraktion direkte Proportionalität:

$$(4) \quad \frac{R - R_v}{R} = q \frac{D - D_v}{D} = q c;$$

hierbei kann für die R irgendeine der gebräuchlichen Formen des Refraktionsvermögens gebraucht werden.

Pulfrich hat die Existenz einer solchen Proportionalität seinerzeit für das Beersche $\bar{R} = n - 1$ behauptet und wurde dies auch durch die oben (p. 590) zitierten Arbeiten Pulfrichs, Buchkremers und des Verfassers erwiesen.

Ich behaupte nun, es bestehe die Fundamentalgleichung (4) für jeden der drei gebräuchlichen Ausdrücke des Refraktionsvermögens R . Der Proportionalitätsfaktor q ist für die verschiedenen Mischungsverhältnisse zweier Flüssigkeiten praktisch konstant, ist stets positiv, ändert sich nur wenig, und zwar in stetiger Weise mit der Temperatur und hängt auch von der Wellenlänge des bei Bestimmung der Brechsexponenten verwendeten Lichtes fast gar nicht ab, kann also als charakteristische Konstante eines Gemisches zweier bestimmter Flüssigkeiten betrachtet werden.

Ich habe in einer früheren Arbeit¹⁾ die Pulfrichsche Relation durch Einführung des theoretisch bestbegründeten Ausdruckes für das Refraktionsvermögen modifiziert, und zwar wählte ich damals den Lorentzschen Ausdruck

$$\frac{\Pi}{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2};$$

1) V. F. Hess, Wiener Sitzungsber. 115. Abt. IIa, April 1906.

es gelang mir, die daraus resultierende Relation

$$\frac{\frac{\text{II}}{R - R_v}}{\frac{\text{II}}{R}} = \beta \cdot c$$

an mehreren Beobachtungsreihen als tatsächlich bestehend nachzuweisen. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung war sogar eine noch etwas bessere als bei Benutzung der Pulfrichschen Formel.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist nun, nachzuweisen, daß die Proportionalitätsbeziehung (4) auch bei Wahl des Newtonschen Ausdruckes für das Refraktionsvermögen $\frac{\text{III}}{R} = n^2 - 1$ nachweisbar besteht und somit festgelegt wird, daß die einfache Annahme direkter Proportionalität zwischen Volumkontraktion und „Kontraktion des Refraktionsvermögens“, also die Einführung *einer* weiteren Konstanten q genügt, um alle bisher aufgestellten empirisch oder theoretisch begründeten Mischungsformeln mit der Beobachtung in ausreichende Übereinstimmung zu bringen.

Es soll also gewissermaßen gezeigt werden, daß die Nichtberücksichtigung der Volumänderung ein allen drei üblichen Mischungsformeln (I), (II), (III) anhaftender prinzipieller Mangel ist, indem die Einführung der Fundamentalgleichung (4) genügt, um aus allen erwähnten Mischungsformeln Brechungsexponenten mit einer durchschnittlichen Abweichung von 1—2 Einheiten der vierten Dezimale, also in hinreichender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten vorausberechnen zu können.

§ 4. Umformung der Fundamentalgleichung (4).

Es soll jetzt mit der Gleichung (4) formal dieselbe Transformation vorgenommen werden, welche ich in meiner § 3 zitierten Arbeit für das Lorentzsche

$$\frac{\text{II}}{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

ausgeführt habe.

Die Gleichung (4)

$$R(1 - qc) = R_v = \frac{R_1 v_1 + R_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

nimmt unter Berücksichtigung der § 2 abgeleiteten Relationen

$$v_1 + v_2 = \frac{p_1 + p_2}{D_v} \quad \text{und} \quad D_v = D(1 - c)$$

folgende Form an:

$$R_v = \frac{R_1 \frac{p_1}{D_1} + R_2 \frac{p_2}{D_2}}{p_1 + p_2} D(1 - c) = R(1 - qc)$$

oder

$$(5) \quad \frac{R}{D} \frac{1 - qc}{1 - c} (p_1 + p_2) = R_1 \frac{p_1}{D_1} + R_2 \frac{p_2}{D_2}.$$

Dies stellt ganz allgemein die Verbesserung der Wüllner'schen Mischungsregel (p. 590) mit Berücksichtigung der Volumkontraktion dar. Für R kann irgendeiner der drei üblichen Ausdrücke für das Refraktionsvermögen $\overset{I}{R}$, $\overset{II}{R}$ oder $\overset{III}{R}$ eingesetzt werden.

So erhält man drei modifizierte Mischungsformeln, welche, in extenso geschrieben, lauten:

I. $R = \overset{I}{R}$, $q = \alpha$ gesetzt, ergibt:

$$(5^I) \quad \frac{n - 1}{D} \cdot \frac{1 - \alpha c}{1 - c} (p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{D_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{D_2} p_2$$

(Beer-Landolt-Gladstonesche Formel, modifiziert von Pulfrich);

II. $R = \overset{II}{R}$, $q = \beta$ gesetzt:

$$(5^{II}) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1 - \beta c}{1 - c} \cdot \frac{p_1 + p_2}{D} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{p_1}{D_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{p_2}{D_2}$$

(Lorentz-Lorenzsche Formel, modifiziert vom Verfasser);

III. $R = \overset{III}{R}$, $q = \gamma$ gesetzt:

$$(5^{III}) \quad \frac{n^2 - 1}{D} \cdot \frac{1 - \gamma c}{1 - c} (p_1 + p_2) = \frac{n_1^2 - 1}{D_1} p_1 + \frac{n_2^2 - 1}{D_2} p_2$$

(Newton-Laplacesche Formel, modifiziert vom Verfasser); für $q = 1$ oder $c = 0$ fallen diese Formeln mit den nicht-modifizierten Formeln zusammen. Dies ist jedoch, wie im IV. Kapitel an der Hand der Tabellen gezeigt werden wird, in Wirklichkeit nur selten annähernd der Fall.

§ 5. Rechnerische Verwertung der Fundamentalgleichung (4).

Die Fundamentalgleichung (4)

$$R_v = R(1 - qc) = R_1 + (R_2 - R_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

enthält sechs Veränderliche. Man kann daher, wenn fünf derselben in irgendeiner Kombination vorgegeben sind, aus dieser Relation die sechste berechnen.

Wirkliche praktische Bedeutung kommt nur den folgenden zwei Kombinationen zu:

a) Berechnung des Refraktionsvermögens R , bzw. des Brechungsexponenten n eines Gemisches, wenn durch Messung ermittelt sind: R_1 , R_2 die Refraktionsvermögen der Komponenten des Gemisches, der Prozentgehalt $v_2/v_1 + v_2$, die Volumkontraktion c und der Proportionalitätsfaktor q für irgendein anderes Mischungsverhältnis derselben Mischung.

b) Berechnung des Prozentgehaltes $v_2/v_1 + v_2$ der Mischung, wenn durch Messung vorgegeben sind: R_1 , R_2 , R , q und die Bestandteile von c , also D , D_1 , D_2 .

Geringere praktische Bedeutung hat dagegen:

c) die Berechnung der Volumkontraktion c irgendeines Mischungsverhältnisses, wenn bekannt sind R , R_1 , R_2 , $v_2/v_1 + v_2$ und q für irgendein anderes Mischungsverhältnis derselben Mischung.

Die Berechnung von R_1 oder R_2 bei vorgegebenen übrigen fünf Veränderlichen hat dagegen keinen Sinn, da die Kenntnis von q bereits die Kenntnis von R_v , somit auch von R_1 und R_2 involviert [vgl. Bedingungsgleichung (3)].

III. Anwendungen.

§ 6. Berechnung von Brechungsexponenten nach den neuen Mischungsformeln.

Wenn man aus der Fundamentalgleichung (4) das Refraktionsvermögen R des Gemisches berechnet, so kommt man zu dem Ausdruck:

$$(6) \quad R = \frac{R_v}{1 - qc} = \frac{1}{1 - qc} \left[R_1 + (R_2 - R_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right].$$

Um nun aus dieser Formel die wirklichen Brechungsexponenten auszuwerten, ist es notwendig, einen bestimmten Ausdruck für das Refraktionsvermögen, also einen der Ausdrücke $\overset{\text{I}}{R}$, $\overset{\text{II}}{R}$, $\overset{\text{III}}{R}$ auszuwählen.

a) Für das Beer-Landolt-Gladstonesche

$$\overset{\text{I}}{R} = n - 1, \quad \overset{\text{I}}{R}_1 = n_1 - 1, \quad \overset{\text{I}}{R}_2 = n_2 - 1$$

wollen wir entsprechend p. 595 den Proportionalitätsfaktor $q = \alpha$ nennen. Dann folgt

$$(6^I) \quad n - 1 = \frac{R_v^I}{1 - \alpha c}, \quad \text{also } n = \frac{1 - \alpha c + R_v^I}{1 - \alpha c},$$

wobei

$$R_v^I = n_1 - 1 + (n_2 - n_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2};$$

dies ist die von Pulfrich abgeleitete und von Buchkremer und mir experimentell betätigte Formel.

b) Für den Lorentz-Lorenzschen Ausdruck

$$\frac{II}{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad \frac{II}{R_1} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}, \quad \frac{II}{R_2} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}$$

erhält man die von mir bereits in der § 3 zitierten früheren Arbeit abgeleitete Formel.

Es ergibt sich nämlich, $q = \beta$ gesetzt:

$$\frac{II}{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_v^{II}}{1 - \beta c},$$

$$n^2(1 - \beta c - \frac{II}{R_v}) = 1 - \beta c + 2 \frac{II}{R_v},$$

$$(6^{II}) \quad n = \sqrt{\frac{1 - \beta c + 2 \frac{II}{R_v}}{1 - \beta c - \frac{II}{R_v}}};$$

hiebei bedeutet

$$\frac{II}{R_v} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

Die Brauchbarkeit dieser Formel (6^{II}) ist in der § 3 zitierten Arbeit von mir an zwei Versuchsreihen demonstriert worden und wird in den Tabellen des IV. Abschnittes an noch mehr Beobachtungsreihen des näheren geprüft werden.

c) Wählt man endlich das Newton-Laplacesche $R = n^2 - 1$, also $\frac{III}{R_1} = n_1^2 - 1$, $\frac{III}{R_2} = n_2^2 - 1$, $q = \gamma$ gesetzt, so erhält man

$$(6^{III}) \quad n^2 - 1 = \frac{R_v^{III}}{1 - \gamma c} \quad \text{und} \quad n = \sqrt{\frac{1 - \gamma c + \frac{III}{R_v}}{1 - \gamma c}},$$

wobei

$$\frac{III}{R_v} = \frac{III}{R_1} + (\frac{III}{R_2} - \frac{III}{R_1}) \frac{v_2}{v_1 + v_2} = n_1^2 - 1 + (n_2^2 - n_1^2) \frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

Auch diese, bisher noch nicht abgeleitete Formel ergibt die Brechungsexponenten eines Gemisches in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung wieder, wie in den Kolumnen Δ^{III} der Tabellen des IV. Abschnittes gezeigt werden wird.

§ 7. Berechnung des Prozentgehaltes $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ einer Mischung.

Wie schon in § 5, b) bemerkt, kann unsere Fundamentalbeziehung (4) auch benützt werden, um das Mischungsverhältnis $v_2/v_1 + v_2$ einer Mischung auszurechnen. Ich schlage hierzu einen formal ähnlichen Weg ein, wie in meiner § 3 zitierten Arbeit über die Modifikation der Lorentzschen Mischungsformel.

Formel (4) lautet in anderer Schreibweise:

$$(R - R_v) D = (D - D_v) R q.$$

Daraus folgt unter Benützung der entsprechenden Definitionsgleichungen (1) und (3):

$$\left[R - R_1 - (R_2 - R_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] D = \left[D - D_1 - (D_2 - D_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] R q$$

oder

$$(7) \quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{(D - D_1) R q - (R - R_1) D}{(D_2 - D_1) R q - (R_2 - R_1) D};$$

hiebei bedeutet R irgendeine der schon oft erwähnten Formen des Refraktionsvermögens $\overset{\text{I}}{R}$, $\overset{\text{II}}{R}$ oder $\overset{\text{III}}{R}$ — während in meiner vorhin erwähnten früheren Arbeit unter R ausdrücklich das Lorentzsche

$$\overset{\text{II}}{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

verstanden war.

Formel (7) kann also je nach Wahl der Ausdrücke $\overset{\text{I}}{R}$, $\overset{\text{II}}{R}$, $\overset{\text{III}}{R}$ in folgender Weise modifiziert angesetzt werden:

I. $R = \overset{\text{I}}{R}$, $q = \alpha$

$$(7^{\text{I}}) \quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{(D - D_1)(n - 1)\alpha - (n - n_1)D}{(D_2 - D_1)(n - 1)\alpha - (n_2 - n_1)D}.$$

II. $R = \overset{\text{II}}{R}$, $q = \beta$

$$(7^{\text{II}}) \quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{(D - D_1) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \beta - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \cdot D}{(D_2 - D_1) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \beta - \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \cdot D}.$$

$$\text{III. } R = \overset{\text{III}}{R}, \quad q = \gamma$$

$$(7^{\text{III}}) \quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{(D - D_1)(n^2 - 1)\gamma - (n_2^2 - n_1^2)D}{(D_2 - D_1)(n^2 - 1)\gamma - (n_2^2 - n_1^2)D}.$$

Alle diese drei Modifikationen der Formel (7) setzen nun voraus die Messung der Größen n , n_1 , n_2 , ferner der Bestandteile von c , also D , D_1 , D_2 und die Kenntnis des Proportionalitätsfaktors q für irgendein anderes Mischungsverhältnis derselben Mischung.

§ 8. Berechnung der Volumkontraktion.

Aus der Fundamentalgleichung (4) kann man natürlich auch die Volumkontraktion ausrechnen:

$$(8) \quad c = \frac{1}{q} \frac{R - R_v}{R}.$$

Auch die wirkliche Dichte D des Gemisches kann man hieraus ableiten. Denn nach (2) ist:

$$c = 1 - \frac{D_v}{D} = \frac{1}{q} \frac{R - R_v}{R},$$

also

$$(9) \quad \frac{D_v}{D} = \frac{q R - R + R_v}{q R},$$

$$D = \frac{D_v q R}{q R - R + R_v} = \frac{\left[D_1 + (D_2 - D_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] R q}{q R - R + R_v}$$

auch hier kann für R bzw. R_v irgendeiner der üblichen drei Ausdrücke für das Refraktionsvermögen eingesetzt werden. Den Formeln (8) und (9) kommt wenig praktische Bedeutung zu, weil die direkte Messung von c oder D einfacher ist.

§ 9. Eine physikalische Veranschaulichung des Pulfrichschen Proportionalitätsfaktors α .

Durchläuft ein Lichtstrahl eine Reihe von verschiedenen Medien $M_1, M_2 \dots$, so bleibt nach dem Landoltschen Prinzip die Zeit, die das Licht zum Passieren dieser Medien benötigt, immer gleich, in welcher Reihenfolge man dieselben anordnen mag.

Wallot¹⁾ nahm an, daß dieses Prinzip auch auf Mischungen übertragbar sein müsse, d. h. er setzte die Zeit, die der Strahl

1) J. Wallot, Ann. d. Phys. 11. p. 605. 1903.

zum Durchsetzen der beiden ungemischten Substanzen benötigt, gleich der Zeit, die das Licht zum Passieren der gemischten Volumina und des infolge Volumkontraktion eventuell entstandenen „leeren“ Raumes über der Mischung braucht.

Denken wir uns also eine Röhre vom Querschnitt q , die ihrer Längsachse nach von einem Lichtbündel durchsetzt wird (vgl. die Figur). Die ungemischten Substanzen haben die Volumina v_1 und v_2 , die Mischung das Volumen V . Die Scheidewände bei A und A'' seien fest, die bei A' wegnehmbar. Wird letztere weggezogen, so nimmt die Mischung

ein von $(v_1 + v_2)$ im allgemeinen verschiedenes Volumen V ein, z. B. sei

$$V < v_1 + v_2.$$

Dann verbleibt über der Mischung der leere Raum

$$v_1 + v_2 - V.$$

Man erhält so für die Zeit, die das Licht zum Durchlaufen der Röhre $A - A''$ braucht:

$$\frac{1}{I'q} [n_1 v_1 + n_2 v_2] = \frac{1}{I'q} [1 \cdot (v_1 + v_2 - V) + nV];$$

hiebei bedeutet I die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$(n - 1)V = (n_1 - 1)v_1 + (n_2 - 1)v_2;$$

dies ist genau die Mischungsformel (I) von Beer, Landolt und Gladstone. Wie schon in der Einleitung erwähnt, gilt dieselbe nur in ziemlich grober Annäherung. Nur bei einigen wenigen Mischungen ist die Gleichung genauer gültig.

Die Beersche Formel stimmt am schlechtesten bei Mischungen, wo starke Volumkontraktion auftritt. Da in der eben reproduzierten Wallotschen elementaren Herleitung dieser Formel Volumänderungen schon berücksichtigt sind, bleibt nur folgende Annahme übrig:

Das Landoltsche Prinzip betreffs der Vertauschbarkeit der Medien (vgl. p. 599) ist auf Mischungen, also auf intramolekulare Verhältnisse nicht anwendbar.

Bei der Berechnung der Zeit, die das Licht zum Passieren der Substanzen im ungemischten bzw. gemischten Zustande benötigt, ist also allgemeiner anzunehmen, daß die Zeiten nicht ganz gleich, sondern um ein Zeiteilchen τ verschieden sind.

Mit anderen Worten: *Der Lichtstrahl erleidet beim Passieren der Mischung eine positive oder negative Verzögerung τ gegen die ursprüngliche Durchlaufszeit der Substanzen im ungemischten Zustande.*

Diese Annahme scheint mir nicht nur berechtigt, sondern auch notwendig, wenn man ermißt, welch komplizierte Veränderung der Anordnung der Moleküle beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintreten mag (etwa Deformation der Moleküle durch ungleichmäßige Verteilung der Anziehungskräfte der Nachbarmoleküle, Änderung des Raumerfüllungskoeffizienten u. dgl.).

Demnach setzen wir die Zeit, die der Lichtstrahl zum Passieren der Röhre AA'' im Zustande [1], d. h. vor der Mischung, benötigt, gleich der Zeit, die der Strahl beim Durchlaufen der Röhre *nach* der Mischung (im Zustande [2]) benötigt, vermehrt um ein positives oder negatives Zeiteilchen τ .

$$(10) \quad \frac{1}{Fq} [n_1 v_1 + n_2 v_2] = \frac{1}{Fq} [1 \cdot (v_1 + v_2 - V) + n V] + \tau.$$

Setzt man nun τ proportional dem Refraktionsvermögen $\overset{I}{R} = n - 1$ und der gesamten Volumänderung C , also

$$(11) \quad \tau = \frac{1}{Fq} (1 - \alpha) (n - 1) C,$$

wobei $1 - \alpha$ eine vorläufig noch gar nicht näher bezeichnete Konstante bedeutet, so folgt nach (2):

$$\tau = \frac{1}{Fq} (1 - \alpha) (n - 1) (v_1 + v_2) c = \frac{1}{Fq} (1 - \alpha) (n - 1) \frac{V}{1 - c} c.$$

Setzt man dies in (10) ein, so ergibt sich:

$$n_1 v_1 + n_2 v_2 = (v_1 + v_2 - V) + n V + (n - 1) (1 - \alpha) V \frac{c}{1 - c}$$

oder

$$(n_1 - 1)v_1 + (n_2 - 1)v_2 = (n - 1)V \left[1 + \frac{c}{1-c} (1 - \alpha) \right],$$

$$\frac{1}{R_1} v_1 + \frac{1}{R_2} v_2 = \frac{1}{R} V \cdot \frac{1 - \alpha c}{1 - c}.$$

Dies ist identisch mit der Pulfrichschen Mischungsformel (5¹). Dadurch rechtfertigt sich auch unsere an sich ganz willkürlich angesetzte Definitionsgleichung (11) für τ . Das α ist mit dem Pulfrichschen α identisch.

Das Ergebnis hat natürlich nur formalen Charakter.

Aus (11) folgt:

$$\alpha = 1 - \frac{Iq}{(n-1)C} \cdot \tau,$$

d. h. die Größe der Abweichung des Pulfrichschen Proportionalitätsfaktors α von Eins ist direkt proportional der Verzögerung, die der Lichtstrahl beim Durchsetzen des komplizierteren Molekülkomplexes der Mischung entgegen dem Landoltschen Prinzip erfährt.

Für $\tau = 0$ ist $\alpha = 1$; dann gilt die Beersche Mischungsformel (I).

Für $c = 0$ ist natürlich zugleich auch $\tau = 0$.

IV. Prüfung der Formeln an dem vorhandenen Beobachtungsmaterial.

§ 10. Übersicht.

Um die im II. und III. Abschnitt entwickelten Formeln einer strengen Erprobung an dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zu unterziehen, habe ich in den folgenden Tabellen vor allem eine von den verschiedensten Gesichtspunkten geleitete sorgfältige Auswahl von Beobachtungsreihen über Flüssigkeitsmischungen getroffen.

Demnach sind hauptsächlich folgende Typen von Mischungen zusammengestellt worden:

Elektrolyt mit Elektrolyt,
Elektrolyt mit Isolator,
Isolator mit Isolator.

Ferner Mischungen mit großer, andere mit geringer Kontraktion oder Dilatation des Volumens, Mischungen von Flüssigkeiten, deren Dichten oder deren Brechungsexponenten sehr viel oder sehr wenig differieren. Endlich zog ich auch Salzlösungen in den Kreis meiner Betrachtungen, wobei immer die gesättigte Lösung als die eine Komponente, das Lösungsmittel als die zweite Komponente angenommen ist.

Eine Durchsicht der reichhaltigen experimentellen Literatur über Mischungen und Salzlösungen ließ die etwaige Inangriffnahme neuer Beobachtungsreihen als nicht erforderlich erscheinen.

Die in den Tabellen benutzten Beobachtungsdaten sind den experimentellen Untersuchungen von Wüllner (1868), van der Willigen (1869), F. Ketteler (1888), L. Buchkremer (1890) und meinen eigenen (1905) entnommen. Der Name des Beobachters nebst zugehörigem Literaturnachweis ist bei jeder Tabelle ausdrücklich vermerkt.

Die Berechnungen nach der Pulfrichschen Formel, welche von Buchkremer und mir bereits bei den meisten der in den Tabellen angeführten Mischungen ausgeführt und veröffentlicht waren, sind des Vergleiches und der Einheitlichkeit wegen nochmals mitgeteilt.

Die in den Tabellen angewendeten Bezeichnungen sind meist vom II. Abschnitt her noch geläufig. Zu bemerken wäre noch: Mit Δ ist die Differenz des beobachteten und des berechneten Brechungsexponenten in Einheiten der fünften Dezimale bezeichnet. Der rechts oben angehängte Index I, II oder III bedeutet die Form des Refraktionsvermögens R^I, R^{II}, R^{III} , die bei der Berechnung verwendet wurde, also z. B. Δ^I die Differenz des beobachteten und des nach der Pulfrichschen Formel (β^I) berechneten Brechungsexponenten.

Die Anhängung von „ $\alpha = 1$ “ oder „ $\beta = 1$ “ oder „ $\gamma = 1$ “ soll andeuten, daß sich die betreffenden Differenzen Δ auf die entsprechenden, nicht modifizierten Formeln I, II, III (vgl. p. 589) beziehen.

Es bedeutet also z. B. $\Delta_{\beta=1}^{II}$ die Differenz des beobachteten und des nach der nicht modifizierten Lorentzschen

Formel $[(\delta'')]$, worin $\beta=1$ zu setzen ist] berechneten Brechungsexponenten.

§ 11. Diskussion der Tabellen.

Zunächst will ich zeigen, daß die Fundamentalbeziehung (4)

$$\frac{R - R_0}{R} = q \cdot c$$

tatsächlich bei allen Typen von Mischungen mit genügender Annäherung erfüllt ist, welche von den drei Formen des R man auch wählen mag.

Ferner, daß die Kontraktionen des Refraktionsvermögens $\frac{R - R_0}{R}$ stets das gleiche Vorzeichen haben, wie die Kontraktion des Volumens $\frac{D - D_0}{D}$, also der Proportionalitätsfaktor q (bzw. das jeweilige spezielle α, β, γ) immer eine positive Zahl ist.

Weiter soll in diesem Paragraphen gezeigt werden, daß die in § 6 besprochene Anwendung der Fundamentalbeziehung auf Berechnung von Brechungsexponenten irgendeines Mischungsverhältnisses tatsächlich einen Fortschritt gegenüber den alten Mischungsformeln darstellt, von denen bekanntlich jede nur für eine bestimmte Klasse von Mischungen gute Resultate liefert, bei anderen hingegen gar nicht stimmt. Bei Berechnung von Brechungsexponenten nach den neuen Formeln beträgt die durchschnittliche Abweichung nicht über 1—2 Einh. der vierten Dezimale.

Diese durchschnittliche Abweichung wird bei keiner der Mischungen überschritten.

Tabelle 1 (Alkohol-Schwefelkohlenstoff).

Interessant ist diese Mischung in mehrfacher Hinsicht. Erstens weichen die Dichten und auch die Brechungsexponenten der beiden Komponenten stark voneinander ab und auch hinsichtlich der Dispersion zeigen die beiden Substanzen starke Verschiedenheit.

Weiter zeigt sich bei dieser Mischung eine beträchtliche Dilatation des Volumens mit sehr regelmäßigem Verlauf, wie man aus der graphischen Darstellung (vgl. Taf. X) ersieht.

Die „Kontraktionen des Refraktionsvermögens“

$$\frac{\frac{I}{R - R_v}}{\frac{I}{R}}, \quad \frac{\frac{II}{R - R_v}}{\frac{II}{R}}, \quad \frac{\frac{III}{R - R_v}}{\frac{III}{R}}$$

sind sämtlich negativ, aber merkwürdigerweise sehr stark voneinander verschieden. $\frac{\frac{II}{R - R_v}}{\frac{II}{R}}$ ist bedeutend kleiner als die Volumdilatation, daher bleiben die β sehr weit unter der Einheit. Hingegen übertrifft $\frac{\frac{I}{R - R_v}}{\frac{I}{R}}$ und noch mehr $\frac{\frac{III}{R - R_v}}{\frac{III}{R}}$ die Volumdilatation ganz bedeutend. Dementsprechend sind α und γ viel größer als 1.

Daß unsere fundamentale Proportionalitätsbeziehung (4) tatsächlich erfüllt ist, sieht man sofort aus dem ganz analogen Verlauf der Kurven für

$$\frac{D - D_v}{D} \quad \text{und} \quad \frac{R - R_v}{R}$$

auf der Taf. X. Das Maximum der Volumdilatation trifft für denselben Prozentgehalt zu, wie das der entsprechenden Größe $\frac{R - R_v}{R}$.

Da sowohl α als auch β und γ sehr weit von 1 abweichen, geben die alten, nicht modifizierten Mischungsformeln I, II, III von Beer-Landolt, bzw. Lorentz und insbesondere die von Newton-Laplace sehr schlechte Resultate. Aus den Kolonnen $\Delta_{\alpha=1}^I$, $\Delta_{\beta=1}^{II}$ und $\Delta_{\gamma=1}^{III}$ der Tab. 1 ersieht man ja auch, daß die Abweichungen bei Berechnung von Brechungsexponenten nach diesen Formeln die enorme Höhe von 1200 Einh. der fünften Dezimale erreichen.

Die Abweichungen nach den neuen Formeln sind dagegen minimal zu nennen. Bei Δ^{III} tritt zwar eine einmalige maximale Differenz von 9 Einh. der vierten Dezimale auf; indes ist dies ein ganz vereinzelt dastehender Fall und die mittlere Abweichung für alle drei neuen Formeln übersteigt nicht die angegebene Höhe von 1—2 Einh. der vierten Dezimale.

Tabelle 2 (Benzol-Essigsäure).

Als Mischung eines guten Isolators mit einem Elektrolyt bietet die Mischung Benzol-Essigsäure besonderes Interesse.

Die beträchtliche Volumdilatation nimmt wieder einen sehr regelmäßigen Verlauf mit einem Maximum von 1 Proz. bei etwa $v_2/v_1 + v_2 = 0,5$. Ganz analog sind die Kurven $\frac{R - R_v}{R}$ nur daß hier alle $\frac{R - R_v}{R}$ größer sind als das entsprechende $\frac{D - D_v}{D}$. Deshalb sind α , β und γ größer als 1 (vgl. die Taf. X).

Bei den Koeffizienten α , β , γ zeigt sich ein ganz geringer Gang mit dem Prozentgehalt, der jedoch, wie aus den Kolumnen Δ^I , Δ^{II} , Δ^{III} hervorgeht, die Resultate der Berechnung von Brechungsexponenten kaum beeinflußt.

Die drei neuen Formeln stimmen ziemlich gut und gleich die mittlere Abweichung der berechneten Brechungsexponenten von den beobachteten ist kleiner als 2 Einh. der vierten Dezimale.

Von den alten (nicht modifizierten) Formeln stimmt bei der vorliegenden Mischung die von Lorentz am besten, die von Newton-Laplace am schlechtesten; nach letzterer ergeben sich Abweichungen bis zu 530 Einh. der fünften Dezimale (damit hängt auch zusammen, daß der Koeffizient β am wenigsten, γ am meisten von 1 verschieden ist).

Tabelle 3 (Wasser-Essigsäure).

Die Mischung Wasser-Essigsäure wurde als Type einer Verdünnungsreihe eines Elektrolyten gewählt. Bei solchen tritt meist eine starke Kontraktion des Volumens auf; in unserem Falle erreicht dieselbe einen Höchstwert von 3 Proz. des Gesamtvolumens beim Prozentgehalt

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = 0,6.$$

Die Konstanz der α , β , γ für die verschiedenen Prozentverhältnisse ist recht gut gewahrt. Da die β für die ersten zwei Prozentgehalte kleiner als Eins sind und der Mittelwert $\beta = 1,0033$ zur Berechnung verwendet wurde, gibt für diese zwei Prozentgehalte die Lorentzsche unmodifizierte Formel um geringes bessere Resultate als meine modifizierte. Dies ist aber gar nicht von Belang, da hierdurch die *gleichmäßig* gute Übereinstimmung der drei neuen Formeln mit der Beobachtung nicht gestört ist (vgl. die Kolumnen Δ^I , Δ^{II} , Δ^{III}).

Tabelle 3.

Wasser-Essigsäure.

(Buchkremer, Dissert. Bonn 1890.) — $t = 20^\circ$. — (n für Natriumlicht.)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$c = \frac{D - D_e}{D}$	n	$\frac{\frac{I}{R} - R_e}{\frac{I}{R}}$	α	A^I	$A^I_{\alpha=1}$	$\frac{\frac{II}{R} - R_r}{\frac{II}{R}}$	β	A^{II}	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{\frac{III}{R} - R_s}{\frac{III}{R}}$	γ	A^{III}	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,99827	0	1,33313	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,14339	1,01960	+0,01402	1,34380	+0,01454	1,04	-36	+34	+0,01346	0,960 ₈	-27,3	-16,0	+0,01641 ₈	1,171	-35,6	+73
0,31029	1,04090	+0,02603	1,35522	+0,02767	1,06	-45	+78	+0,02526 ₃	0,970 ₈	-34,6	-31,0	+0,03132 ₃	1,203	-42,3	+168
0,44431	1,05450	+0,03205	1,36362	+0,03556	1,11	-1	+158	+0,03235 ₉	1,009 ₆	+8,4	+13,0	+0,04038 ₉	1,260	+6,2	+272
0,60745	1,06530	+0,03322	1,37113	+0,03769	1,13	+32	+168	+0,03418 ₄	1,029 ₆	+36,6	+41,4	+0,04296 ₁	1,293	+43,3	+324
0,71194	1,06930	+0,03189	1,37496	+0,03651	1,14	+8	+177	+0,03802 ₂	1,035 ₈	+44,5	+49,0	+0,04171 ₇	1,308	+58,0	+3 ²⁹
0,83828	1,06940	+0,02581	1,37722	+0,02905	1,12	+16	+125	+0,02619 ₀	1,014 ₇	+12,8	+16,5	+0,03329 ₉	1,290	+31,0	+251
1	1,05020	0	1,37265	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert: 1,11										1,0033	1,254				

Die alte Newton-Laplacesche Formel (vgl. $\Delta_{\gamma=1}^{\text{III}}$) gibt wieder die schlechtesten Resultate.

Da β nahezu gleich 1 ist, so deckt sich die Kurve $\frac{\frac{\text{II}}{R} - \frac{\text{II}}{R_v}}{\frac{\text{II}}{R}}$ fast vollkommen mit der der Volumkontraktion $\frac{D - D_v}{D}$. Dagegen liegt der Scheitelpunkt und auch der ganze übrige Verlauf der Kurve $\frac{\frac{\text{III}}{R} - \frac{\text{III}}{R_v}}{\frac{\text{III}}{R}}$ viel höher ($\gamma > 1$).

Tabellen 4—7 (Wasser-Alkohol für $t = 15, 20, 25, 30^\circ$).

Die Berechnungen an diesen vier Beobachtungsreihen wurden hauptsächlich ausgeführt, um zu untersuchen, ob die Koeffizienten α, β, γ sich mit der Temperatur ändern oder nicht. Die diesbezüglichen Resultate sind in § 12 besprochen.

Bekanntlich tritt bei der Mischung Wasser-Alkohol eine starke Volumkontraktion auf, welche etwa beim Mischungsverhältnis

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = 0,5$$

einen Maximalwert von über 3 Proz. des Gesamtvolumens erreicht.

Die Proportionalitätsfaktoren α, β, γ sind, wie aus allen vier Tabellen ersichtlich, genügend konstant für alle Mischungsverhältnisse, um daraus Brechungsexponenten usw. mit der geforderten Genauigkeit berechnen zu können.

In sämtlichen Kolumnen Δ sieht man daher auch, daß die durchschnittliche Abweichung der nach den neuen Formeln berechneten Brechungsexponenten von den beobachteten innerhalb der von mir eingangs postulierten Grenze von 1—2 Einh. der vierten Dezimale bleibt.

Ebenso wie bei allen anderen bisher besprochenen Mischungen ist auch hier die Übereinstimmung für alle drei neuen Formeln ziemlich gleich gut.

Von den alten, nicht modifizierten Formeln stimmt für $t = 15^\circ$ die $(n-1)$ -Formel von Beer-Landolt am besten. Daher weicht auch α für $t = 15^\circ$ am wenigsten von 1 ab. Für $t = 20, 25$ und 30° hingegen stimmt die Newton-Laplacesche $(n^2 - 1)$ -Formel besser.

Tabelle 6.

Wasser-Alkohol.

(V. F. Hess, Wien. Sitzungsber. Juli 1905.) — $t = 25^\circ$. — (n für Fraunhofersche Linie F .)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$c = \frac{D - D_v}{D}$	n	$\frac{I - R_v}{I - R}$	α	Δ^I	$\Delta^I_{\alpha=1}$	$\frac{II - R_v}{II - R}$	β	Δ^{II}	$\Delta^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III - R_v}{III - R}$	γ	Δ^{III}	$\Delta^{III}_{\gamma=1}$
0	0,99707	0	1,33684	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,24605	0,96781	+0,01984	1,34969	+0,01653	0,878	-33	-118	+0,015084	0,760	-22	-188	+0,018765	0,946	-29	-35
0,46303	0,93605	+0,03225	1,36019	+0,02790	0,865	-18	-162	+0,025324	0,785	-5	-287	+0,031791	0,986	-7	-15
0,65148	0,89617	+0,03060	1,36526	+0,02656	0,868	-14	-153	+0,024053	0,786	-3	-275	+0,030341	0,991	-1	-8
0,83195	0,85006	+0,01984	1,36740	+0,01812	0,914	+25	-64	+0,016368	0,825	+29	-145	+0,020751	1,046	+34,5	+30
1	0,80009	0	1,36557	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert 0,881										0,798	0,9922				

Tabelle 7.

Wasser-Alkohol.

(V. F. Hess, Wien. Sitzungsber. Juli 1905.) — $t = 30^\circ$. — (n für Fraunhofersche Linie F .)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$c = \frac{D - D_v}{D}$	n	$\frac{I - R_v}{I - R}$	α	Δ^I	$\Delta^I_{\alpha=1}$	$\frac{II - R_v}{II - R}$	β	Δ^{II}	$\Delta^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III - R_v}{III - R}$	γ	Δ^{III}	$\Delta^{III}_{\gamma=1}$
0	0,99567	0	1,33624	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,24690	0,96605	+0,02042	1,34888	+0,01694	0,829	-14	-124	+0,015424	0,7554	-15	-197	+0,019235	0,9420	-21	-37
0,46415	0,93351	+0,03281	1,35880	+0,02759	0,841	-14	-194	+0,025046	0,7632	-15	-313	+0,031463	0,9589	-17	-43
0,65251	0,89293	+0,03102	1,36355	+0,02618	0,844	-7	-181	+0,023694	0,7638	-14	-307	+0,029906	0,9639	-11	-36
0,83259	0,84622	+0,02007	1,36557	+0,01814	0,904	+40	-72	+0,016365	0,8154	+34	-134	+0,020753	1,0340	+38	+22
1	0,79576	0	1,36351	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert 0,854										0,7744	0,9747				

Tabellen 8—11 (Terpentinöl-Benzol, $t = 15^\circ$).

Die in den Tabbl. 8—11 behandelte Mischung Terpentinöl-Benzol (n für C , D , F und G' -Linie) wurde aufgenommen als Type einer Mischung zweier Isolatoren. Die Resultate betreffs der Änderung der Koeffizienten α , β , γ mit der Wellenlänge des angewandten Lichtes werden weiter unten (§ 13) diskutiert.

Die Volumdilatation ist sehr gering und verläuft regelmäßig (vgl. Taf. X). Die Konstanz der Koeffizienten α , β , γ ist auch hier gut gewahrt, daher auch die Übereinstimmung der nach den neuen Formeln sich ergebenden Brechungsexponenten mit den beobachteten vorzüglich (vgl. die Kolumnen Δ^I , Δ^{II} , Δ^{III}).

Von den alten Formeln stimmt hier durchwegs die Lorentzsche $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ -Formel am besten (vgl. Kolumne $\Delta_{\beta=1}^{II}$), die von Newton am schlechtesten. Deshalb ist wiederum β am wenigsten, γ am meisten von 1 verschieden.

Tabelle 12 (Wasser-Chlorammoniumlösung, $t = 26,3^\circ$).

Als zweite Komponente dieser Mischung ist nicht Chlorammonium selbst, sondern gesättigte Chlorammoniumlösung angenommen.

Trotzdem sich Dichten und Brechungsexponenten der beiden Bestandteile sehr wenig unterscheiden und auch die Volumkontraktion sehr gering ist, geben die alte Newtonsche $(n^2 - 1)$ -Formel und die Beer-Landoltsche $(n - 1)$ -Formel schlechte Resultate. Die Lorentzsche Formel stimmt vollkommen.

Die drei neuen Formeln jedoch stimmen ganz gleichmäßig ebensogut mit der Beobachtung überein. Die Konstanz der α , β , γ für die verschiedenen Prozentgehalte ist gewahrt.

Tabelle 13 (Wasser-Chlorcalciumlösung, $t = 25^\circ$).

Diese Mischung wurde als zweiter Repräsentant einer Salzlösung gewählt. Trotz der starken Volumkontraktion von in maximo 1 Proz. des Gesamtvolumens stimmt hier die alte Newtonsche $(n^2 - 1)$ -Formel recht gut (γ nahe an 1), die Beer-Landoltsche und Lorentzsche dagegen sehr schlecht.

Tabelle 8.

Terpentinöl-Benzol.

(V. F. Hess, Wiener Sitzungsber., Juli 1905.) — $t = 15^\circ$. — (n für Fraunhofersche Linie C.)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$c = \frac{D - D_v}{D}$	$\frac{D - D_v}{D}$	n	$\frac{1}{R - R_v}$	$\frac{1}{R}$	α	A^1	$A^1_{a=1}$	$\frac{II}{R - R_v}$	$\frac{II}{R}$	β	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III}{R - R_v}$	$\frac{III}{R}$	γ	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,86136	0	0	1,46635	0	0	—	—	—	0	0	—	—	0	0	—	—
0,19672	0,86344	-0,00265	-0,00265	1,47115	-0,00360	1,360	0	-45	-0,002974	-0,002974	-0,002974	1,1223	-1	-18	-0,004440	1,6758	0
0,39139	0,86609	-0,00456	-0,00456	1,47651	-0,00587	1,287	+19	-59	-0,004794	-0,004794	-0,004794	1,0532	+20	-13	-0,007152	1,5686	+18
0,59418	0,87071	-0,00439	-0,00439	1,48308	-0,00600	1,367	0	-79	-0,004936	-0,004936	-0,004936	1,1249	-2	-31	-0,007387	1,6821	-2
0,79170	0,87646	-0,00281	-0,00281	1,49054	-0,00399	1,418	-8	-58	-0,003286	-0,003286	-0,003286	1,1673	-8	-27	-0,004938	1,7554	-10
1	0,88355	0	0	1,49938	0	—	—	—	—	0	0	—	—	0	0	—	—
																	1,6706
																	1,1164

Mittelwert¹⁾ 1,364

Tabelle 9.

Terpentinöl-Benzol.

(V. F. Hess, Wiener Sitzungsber., Juli 1905.) — $t = 15^\circ$. — (n für Fraunhofersche Linie D.)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$c = \frac{D - D_v}{D}$	$\frac{D - D_v}{D}$	n	$\frac{1}{R - R_v}$	$\frac{1}{R}$	α	A^1	$A^1_{a=1}$	$\frac{II}{R - R_v}$	$\frac{II}{R}$	β	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III}{R - R_v}$	$\frac{III}{R}$	γ	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,86136	0	0	1,46913	0	0	—	—	—	0	0	—	—	0	0	—	—
0,19672	0,86344	-0,00265	-0,00265	1,47427	-0,00363	1,370	0	-46	-0,002984	-0,002984	-0,002984	1,1260	-2	-18	-0,004497	1,6970	-4
0,39139	0,86609	-0,00456	-0,00456	1,48000	-0,00581	1,270	+20	-60	-0,001764	-0,001764	-0,001764	1,0147	+16	-11	-0,007171	1,5738	+19
0,59418	0,87071	-0,00439	-0,00439	1,48697	-0,00593	1,351	+2	-75	-0,004862	-0,004862	-0,004862	1,1075	0	-27	-0,007348	1,6739	0
0,79170	0,87646	-0,00281	-0,00281	1,49478	-0,00397	1,414	-7	-57	-0,003254	-0,003254	-0,003254	1,1586	-8	-26	-0,004943	1,7590	-10
0	0,88355	0	0	1,50402	0	—	—	—	—	0	0	—	—	0	0	—	—
																	1,6759
																	1,1091

Mittelwert¹⁾ 1,364

1) Für alle Farben.

Tabelle 10.

Terpentinöl-Benzol.

(V. F. Hess, Wien. Sitzungsber. Juli 1905.) — $t = 15^\circ$. — (n für Fraunhofersche Linie F' .)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$\sigma = \frac{D - D_c}{D}$	n	$\frac{I}{R - R_v}$ $\frac{I}{R}$	α	A^I	$A^I_{\alpha=1}$	$\frac{II}{R - R_v}$ $\frac{II}{R}$	β	A^{II}	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III}{R - R_v}$ $\frac{III}{R}$	γ	A^{III}	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,86136	0	1,47628	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,19672	0,86344	—0,00265	1,48234	—0,00367	1,880	—3	—49	—0,002973	1,1219	—2	—18	—0,004603	1,7370	—2	—79
0,39139	0,86609	—0,00456	1,48898	—0,00589	1,290	+16	—55	—0,004774	1,0468	+15	—12	—0,007377	1,6177	+18	—115
0,59418	0,87071	—0,00439	1,49697	—0,00597	1,360	0	—79	—0,004821	1,0982	+2	—25	—0,007481	1,7042	+2	—128
0,79170	0,87646	—0,00281	1,50576	—0,00403	1,485	—10	—62	—0,003255	1,1570	—9	—26	—0,005076	1,8044	—11	—95
1	0,88355	0	1,51610	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert ¹⁾ 1,364															
										1,1060	1,7158				

Tabelle 11.

Terpentinöl-Benzol.

(V. F. Hess, Wien. Sitzungsber. Juli 1905.) — $t = 15^\circ$. — (n für Fraunhofersche Linie G' .)

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	$\sigma = \frac{D - D_c}{D}$	n	$\frac{I}{R - R_v}$ $\frac{I}{R}$	α	A^I	$A^I_{\alpha=1}$	$\frac{II}{R - R_v}$ $\frac{II}{R}$	β	A^{II}	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III}{R - R_v}$ $\frac{III}{R}$	γ	A^{III}	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,86136	0	1,48220	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,19672	0,86344	—0,00265	1,48915	—0,00364	1,370	—3	—47	—0,002886	1,0902	+1	—14	—0,004603	1,7372	+2	—80
0,39139	0,86609	—0,00456	1,49663	—0,00588	1,290	+17	—65	—0,004706	1,0819	+18	—8	—0,007463	1,6367	+21	—120
0,59418	0,87071	—0,00439	1,50546	—0,00613	1,398	—7	—87	—0,004877	1,1109	—3	—29	—0,007747	1,7648	—3	—127
0,79170	0,87646	—0,00281	1,51519	—0,00413	1,471	—16	—68	—0,003276	1,1659	—11	—29	—0,005235	1,8629	—13	—103
1	0,88355	0	1,52656	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert ¹⁾ 1,364															
										1,0997	1,7504				

¹⁾ Für alle Farben.

Tabelle 12.

Wasser-Chlorammoniumlösung.

(Van der Willigen, Arch. Mus. Teyl. I, II, III.) — $t = 26,3^\circ$. — (n für Na-Linie).

$\frac{n_2}{n_1 + n_3}$	D	$c = \frac{D - D_e}{D}$	n	$\frac{I}{R} - \frac{R_e}{R}$	α	A^I	$A^I_{\alpha=1}$	$\frac{II}{R} - \frac{R_e}{R}$	β	A^{II}	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III}{R} - \frac{R_e}{R}$	γ	A^{III}	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,99677	0	1,33251	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,3752	1,02597	+0,00256	1,35098	+0,00231	0,90	0	+31	+0,00263 ₂	1,028	+1,5	+2,8	+0,00215 ₈	0,843	—0,4	+161
0,4577	1,03202	+0,00277	1,35495	+0,00254	0,92	+2	+36	+0,00287 ₆	1,036	+2,5	+3,4	+0,00241 ₆	0,870	—1,7	+177
0,5676	1,04004	+0,00290	1,36015	+0,00255	0,88	—2	+32	+0,00291 ₈	1,005	—0,8	+0,7	+0,00251 ₄	0,867	+2,2	+185
0,7811	1,05399	+0,00182	1,36980	+0,00143	0,78	+2	+20	+0,00178 ₈	0,981	—2,7	—1,4	+0,00147 ₄	0,810	+2,1	+144
1	1,06757	0	1,37947	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert 0,9										1,012 ₅	0,848				

Tabelle 13.

Wasser-Chlorcalciumlösung.

(Van der Willigen, Arch. Mus. Teyl. I, II, III.) — $t = 25^\circ$. — (n für Na-Linie.)

$\frac{n_2}{n_1 + n_3}$	D	$c = \frac{D - D_e}{D}$	n	$\frac{I}{R} - \frac{R_e}{R}$	α	A^I	$A^I_{\alpha=1}$	$\frac{II}{R} - \frac{R_e}{R}$	β	A^{II}	$A^{II}_{\beta=1}$	$\frac{III}{R} - \frac{R_e}{R}$	γ	A^{III}	$A^{III}_{\gamma=1}$
0	0,99737	0	1,33259	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
0,3332	1,14348	+0,01060	1,37892	+0,01203	1,13	—12	+54	+0,01298	1,224 ₅	—12	+101	+0,01084 ₃	1,0229	—14,5	+8
0,5297	1,22407	+0,01120	1,39633	+0,01309	1,17	0	+93	+0,01398	1,248 ₂	—2	+126	+0,01201 ₈	1,0730	+3	+28
0,7191	1,29697	+0,00808	1,41611	+0,00968	1,20	+11	+67	+0,01036	1,282 ₂	+12	+109	+0,00888 ₃	1,0992	+10	+29
1	1,39945	0	1,44313	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
Mittelwert 1,17										1,251 ₆	1,0650				

Der vielleicht vorhandene ganz geringe Gang der α , β , γ mit dem Prozentgehalt (der sich übrigens auch bei anderen Salzlösungen zeigt) hat auf die Resultate der Berechnung von Brechungsexponenten nach den neuen Formeln keinen Einfluß. Letztere stimmen, wie man den Kolumnen Δ^I , Δ^{II} , Δ^{III} entnimmt, vorzüglich mit den beobachteten Werten überein.

Die Koeffizienten α , β , γ sind hier sämtlich größer als 1, daher liegen auch die Scheitelpunkte der Kurven $\frac{R-R_v}{R}$ höher als der der Volumkontraktionskurve $\frac{D-D_v}{D}$ (vgl. Taf. X).

Ich glaube somit für Flüssigkeitsgemische heterogenster Natur den Nachweis erbracht zu haben, daß die von mir aufgestellte allgemeine Beziehung

$$\frac{R-R_v}{R} = q c$$

für alle drei Formen $\overset{I}{R}$, $\overset{II}{R}$, $\overset{III}{R}$ tatsächlich mit einer Annäherung erfüllt ist, welche die Berechnung von Brechungsexponenten nach den daraus resultierenden neuen Formeln auf durchschnittlich 1—2 Einh. der vierten Dezimale genau gestattet.

Von einer zahlenmäßigen Prüfung der Formeln (7), (8), (9) auf p. 598 und 599 zur Berechnung der Volumprozente, der Kontraktion (bzw. der Dichte) am vorliegenden Beobachtungsmaterial glaube ich ganz absehen zu dürfen. Die in den Tabellen gesammelten Beobachtungsdaten stellen doch ein in sich geschlossenes, durch gewisse Bedingungsgleichungen verknüpftcs Zahlenmaterial vor (vgl. § 5); da die Eignung der neuen Formeln zur Berechnung von Brechungsexponenten nun sichergestellt ist, ist damit auch die Möglichkeit, mit derselben absoluten Genauigkeit die Größen

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2}, \quad \frac{D - D_v}{D} \quad \text{oder } D$$

nach den betreffenden Formeln (7), (8), (9) zu berechnen, bereits erwiesen.

§ 12. Untersuchung der Abhängigkeit der Koeffizienten α, β, γ von der Temperatur.

Der Bestimmung von Brechungsexponenten bei Flüssigkeitsmischungen sind von Natur aus enge Grenzen hinsichtlich der Temperatur vorgesteckt.

Den rein experimentellen Schwierigkeiten des Konstanthaltens der Temperatur kann durch Umspülen des Flüssigkeitsprismas mit Hilfe einer Warmwasserleitung abgeholfen werden, wie ich es in meiner ersten Arbeit (vgl. Anm. 3, p. 590) auch ausgeführt habe.

Eine unvermeidliche Fehlerquelle bilden hingegen die ganz unkontrollierbaren Änderungen des Prozentgehaltes der Gemische, wenn deren Komponenten nur einigermaßen verschiedenen Flüchtigkeitsgrad besitzen.

Das in der Literatur vorliegende sehr spärliche Beobachtungsmaterial über Flüssigkeitsmischungen bei verschiedenen Temperaturen ist wegen der letzterwähnten Fehlerquelle nicht immer ganz einwandfrei.

Ich zog es vor, meine eigenen Messungen vom Jahre 1905 an der Mischung Wasser-Alkohol zur Berechnung zu verwenden, da bei derselben die denkbar peinlichsten Vorsichtsmaßregeln beobachtet worden waren.

Ein kleiner Auszug aus den Tabb. 4—7 wird die Übersicht bedeutend erleichtern.

Betrachten wir zunächst den Gang der Volumkontraktion mit der Temperatur, z. B. beim dritten Gemische Wasser-Alkohol.

Wasser-Alkohol.

	$t = 15^{\circ}$	20°	25°	30°
$\frac{D - D_v}{D}$	+0,03006	+0,03029	+0,03060	+0,3102

Die Volumkontraktion nimmt also mit steigender Temperatur zu. Gerade umgekehrt verhalten sich bei dieser Mischung die Kontraktionen des Refraktionsvermögens.

Es ergab sich nämlich (wieder für den dritten Prozentgehalt der Tabb. 4—7):

Wasser-Alkohol.

	15 °	20 °	25 °	30 °
$\frac{\frac{I}{R} - \frac{I}{R_v}}{\frac{I}{R}}$	+0,02899	+0,02727	+0,02656	+0,02618
$\frac{\frac{II}{R} - \frac{II}{R_v}}{\frac{II}{R}}$	+0,02622	+0,02468	+0,02405	+0,02369
$\frac{\frac{III}{R} - \frac{III}{R_v}}{\frac{III}{R}}$	+0,03311	+0,03115	+0,03034	+0,02990

Die notwendige Folge des entgegengesetzten Ganges der Kontraktionen $\frac{R - R_v}{R}$ und $\frac{D - D_v}{D}$ bei der Mischung Wasser-Alkohol ist natürlich, daß auch die entsprechenden Quotienten α , β , γ einen Gang mit der Temperatur aufweisen, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersieht:

Wasser-Alkohol.

	15 °	20 °	25 °	30 °
α	0,977	0,900	0,881	0,854
β	0,885 ₂	0,820 ₇	0,798	0,774 ₄
γ	1,116 ₆	1,081 ₈	0,992 ₂	0,974 ₇

Die Koeffizienten α , β , γ nehmen alle mit zunehmender Temperatur stetig ab, doch ist diese Änderung sehr gering. Würden wir z. B. unsere Konstanten α , β , γ für $t=20^\circ$ bestimmt haben und für dieselbe Mischung bei 30° zur Berechnung von Brechungsexponenten verwenden, so würden die Abweichungen Δ^I , Δ^{II} , Δ^{III} kaum um durchschnittlich eine Einheit der vierten Dezimale erhöht werden, wie man sich durch direktes Einsetzen leicht überzeugen kann.

Ein einmalig bei irgend einer Temperatur t bestimmter Koeffizient α , β oder γ wird daher auch bei Berechnungen an derselben Mischung für eine Temperatur $t \pm 10^\circ$ noch ausreichend genaue Resultate liefern.

Die Mischung Wasser-Alkohol stellt übrigens bezüglich der Änderung der α , β , γ mit der Temperatur einen Extremfall dar. Bei anderen Mischungen liegen die Verhältnisse weit günstiger.

Buchkremer (l. c.) findet z. B. für ein Wüllnersches Gemisch Alkohol-Glyzerin

bei 10°		$\alpha = 1,047$
„ 20		1,050
„ 30		1,050.

Da sich das Pulfrichsche α hier so wenig ändert, bleibt auch unser β und γ praktisch konstant. Bei Alkohol-Glyzerin nimmt sowohl die Volumkontraktion $\frac{D - D_v}{D}$, als auch die des Refraktionsvermögens $\frac{\frac{R - R_v}{R}}{\frac{1}{R}}$ mit steigender Temperatur zu.

Bei der Mischung Alkohol-Schwefelkohlenstoff (Wüllner) ergibt sich nach Buchkremer

für $t = 10^\circ$		$\alpha = 2,15$
„ 20		2,03
„ 30		1,93

Wieder erfolgt hier die Änderung des $\frac{D - D_v}{D}$ im gleichen Sinne wie die des $\frac{\frac{R - R_v}{R}}{\frac{1}{R}}$; beide nehmen mit steigender Temperatur zu, die Volumkontraktion $\frac{D - D_v}{D}$ jedoch viel stärker. Daraus erklärt sich der geringe Gang des Pulfrichschen α mit der Temperatur.

Durch die eben erwähnten Resultate Buchkremers werden unsere oben gezogenen Schlußfolgerungen vollinhaltlich bestätigt. *Innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen für Bestimmungen von Brechungsexponenten können die Koeffizienten α , β , γ als praktisch konstant betrachtet werden.*

§ 13. Untersuchung der Abhängigkeit der Koeffizienten α , β , γ von der Wellenlänge des angewandten Lichtes.

Zur Feststellung der allgemeinen Gültigkeit der Beziehung

$$\frac{R - R_v}{R} = q c$$

ist es noch unbedingt erforderlich, nachzusehen, ob dieselbe auch für jede beliebige Wellenlänge des sichtbaren Spektrums

erfüllt ist, mit anderen Worten, ob sich der Quotient q , bzw. das spezielle α , β , γ mit der Wellenlänge des verwendeten Lichtes merklich ändert.

Betrachten wir zunächst eine Mischung zweier Substanzen mit nicht allzu starker Dispersion, z. B. *Terpentinöl-Benzol* (vgl. Tabb. 8—11), bei welcher die Brechungsexponenten für vier weit auseinanderliegende Linien des Spektrums, nämlich C , D , F und G' bestimmt sind. Zur besseren Übersicht seien die Koeffizienten α , β , γ auszugsweise wiedergegeben (aus den Tabb. 8—11):

Terpentinöl-Benzol.

Linie	α	β	γ
C	1,358	1,116 ₄	1,670 ₆
D	1,351	1,109 ₁	1,675 ₉
F	1,366	1,106 ₀	1,715 ₈
G'	1,382	1,099 ₇	1,750 ₄

Man sieht, daß die Änderung der Koeffizienten α , β , γ mit der Wellenlänge hier sehr gering ist; sie beträgt kaum 3 Proz. und man könnte unbeschadet der Genauigkeit zur Berechnung der Brechungsexponenten ein Gesamtmittel für alle Farben verwenden.

Dies ist auch für die α geschehen. Den Berechnungen in Tabb. 8—11 ist ein Mittelwert $\alpha = 1,36_4$ für alle Wellenlängen zugrunde gelegt und die Resultate stimmen sehr gut mit den Beobachtungen überein (vgl. die betreffenden Kolonnen Δ^h).

Merkwürdig ist der Umstand, daß bei dieser Mischung die α und γ mit abnehmender Wellenlänge zunehmen, während β abnimmt.

Betrachten wir nun weiter eine Mischung zweier Substanzen, von denen eine sehr starke Disposition besitzt, z. B. *Alkohol-Schwefelkohlenstoff* (beobachtet von Wüllner, l. c.).

Zur Ergänzung der Tab. 1 habe ich auch für die Linien C und G' die entsprechenden Koeffizienten α , β , γ berechnet und die Resultate in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Hier wird der Gang der α , β , γ mit der Wellenlänge merklich, und zwar erfolgt auch hier die Änderung in stetiger Weise. Die α und γ nehmen mit abnehmender Wellenlänge zu, die β nehmen ab.

Alkohol-Schwefelkohlenstoff.

Prozentgehalt	α	β	γ
Linie C			
$\frac{v_2}{v_1 + v_2} \left\{ \begin{array}{l} = 0,39 \quad . \quad . \quad . \quad . \\ = 0,57 \quad . \quad . \quad . \quad . \\ = 0,71 \quad . \quad . \quad . \quad . \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1,92 \\ 1,82 \\ 1,79 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,422 \\ 0,426 \\ 0,432 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,903 \\ 3,602 \\ 4,110 \end{array} \right\}$
Mittelwert für alle Prozentgehalte	1,849	0,420	3,975
Linie F			
$\frac{v_2}{v_1 + v_2} \left\{ \begin{array}{l} = 0,39 \quad . \quad . \quad . \quad . \\ = 0,57 \quad . \quad . \quad . \quad . \\ = 0,71 \quad . \quad . \quad . \quad . \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 2,17 \\ 2,03 \\ 2,29^1) \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,386 \\ 0,385 \\ 0,398 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,499 \\ 4,111 \\ 4,429 \end{array} \right\}$
Mittelwert für alle Prozentgehalte	2,16	0,390	4,346
Linie G'			
$\frac{v_2}{v_2 + v_1} \left\{ \begin{array}{l} = 0,39 \quad . \quad . \quad . \quad . \\ = 0,57 \quad . \quad . \quad . \quad . \\ = 0,71 \quad . \quad . \quad . \quad . \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 2,35 \\ 2,20 \\ 2,12 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,365 \\ 0,373 \\ 0,318 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,931 \\ 4,497 \\ 5,043 \end{array} \right\}$
Mittelwert für alle Prozentgehalte	2,233	0,352	4,824

Bei stark dispergierenden Substanzen ist also die Veränderung der Quotienten α , β , γ mit der Wellenlänge nicht mehr zu vernachlässigen und wenn man bei Berechnung von Brechungsexponenten ein Gesamtmittel für alle Farben verwenden würde, so wären die Abweichungen für extrem große oder extrem

1) Dem von Pulfrich (bzw. Buchkremer) l. c. angeführten Wert von 1,98 liegt eine fehlerhaft bestimmte Kontraktion $\frac{D - D_v}{D}$ zugrunde.

kleine Wellenlängen nicht mehr innerhalb der von mir eingangs des § 11 postulierten Fehlergrenze.

§ 14. Die „Temperaturmischungen“.

Man kann sich eine Flüssigkeit von bestimmter Temperatur als Mischung eines bestimmten Volumens derselben Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur mit einem bestimmten anderen Volumen derselben Flüssigkeit bei einer tieferen Temperatur vorstellen. Dies ist mit dem Worte „Temperaturmischung“ gemeint. Auch bei einer derartigen Mischung treten entweder positive oder negative Volumänderungen auf.

Schon Pulfrich hat (l. c.) seine Formel auf Temperaturmischungen angewendet und bei Wasser 0° bis Wasser 100° vollinhaltlich bestätigt gefunden.

Stellen wir uns vor, ein Volumen v_1 einer Flüssigkeit von der Temperatur t_1 , spezifischen Wärme w_1 und der Dichte D_1 sei gemischt mit einem Volumen v_2 derselben Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur t_2 (spezifische Wärme w_2 , Dichte D_2). Die Temperatur des Gemisches sei t .

Setzt man die von der kälteren Flüssigkeit aufgenommene Wärme gleich der von der wärmeren Flüssigkeit abgegebenen, so erhält man

$$v_1 D_1 w_1 (t - t_1) = v_2 D_2 w_2 (t_2 - t); \quad t_2 > t > t_1.$$

Hieraus berechnet sich der Anteil, den die Flüssigkeit von der Temperatur t_2 an der Mischung hat, wenn die Mischungstemperatur t erzielt werden soll, zu

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{D_1 w_1 (t - t_1)}{D_1 w_1 (t - t_1) + D_2 w_2 (t_2 - t)}.$$

Die nach dieser Formel gefundenen Zahlen für die Volumprocente sind den Berechnungen der beiden folgenden Tab. 14 und 15 zugrunde gelegt und in ganz gleicher Weise, wie bei den übrigen Tabellen, daraus die Kontraktionen

$$\frac{D - D_v}{D} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\frac{I}{R} - \frac{I}{R_v}}{\frac{I}{R}} \quad \text{usw.}$$

abgeleitet. Desgleichen sind auch, wie bisher, in den Kolonnen A^I , A^{II} , A^{III} die Abweichungen der nach den drei

neuen Formeln und in den Kolonnen $\Delta_{a=1}^I$, $\Delta_{\beta=1}^{II}$, $\Delta_{\gamma=1}^{III}$ die Abweichungen der nach den alten Formeln berechneten Brechungsexponenten von den beobachteten in Einheiten der fünften Dezimale verzeichnet.

Die Berechnungen sind an zwei von F. Ketteler stammenden Versuchsreihen: an Alkohol zwischen $-7,85^\circ$ und $+76,34^\circ$ und an Schwefelkohlenstoff zwischen -20° und $+40^\circ$ ausgeführt worden.

Bei Alkohol zeigt sich, wie man sieht, eine Dilatation des Volumens, bei Schwefelkohlenstoff eine sehr geringe Kontraktion.

Die Konstanz der Koeffizienten α , β , γ ist nicht immer ganz befriedigend zu nennen, doch reicht sie immerhin aus, um die Brechungsexponenten bei einer Zwischentemperatur t mit einer mittleren Abweichung von 1—2 Einh. der vierten Dezimale zu berechnen (vgl. Kolonne Δ^I , Δ^{II} , Δ^{III}). Die alten Formeln geben ebenfalls ziemlich gute Resultate, weil die Volumkontraktionen gering sind.

Die Abweichungen bleiben also auch bei den „Temperaturmischungen“ gleichmäßig innerhalb der von mir gestellten Fehlergrenze und damit glaube ich auch für die sogenannten Temperaturmischungen die Anwendbarkeit und Gültigkeit meiner Formeln erwiesen zu haben.

V. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Durch Berechnungen an Mischungen verschiedenster Natur wurde gezeigt, daß die von mir aufgestellte Fundamentalbeziehung

$$\frac{R - R_0}{R} = q c$$

tatsächlich für alle gebräuchlichen Formen des Refraktionsvermögens R erfüllt ist, daß also das Verhältnis q der Kontraktion des Refraktionsvermögens zu der des Volumens für alle Volumverhältnisse einer Mischung eine konstante, positive Zahl ist.

2. Die aus der Fundamentalbeziehung resultierenden Mischungsformeln stimmen alle mit den Beobachtungen gleich gut überein. Die mittlere Abweichung der berechneten Brechungs-

exponenten von den beobachteten beträgt in maximo 1 bis 2 Einh. der vierten Dezimale.

3. Die Fundamentalbeziehung gilt fast unabhängig von der Temperatur und von der Wellenlänge des angewandten Lichtes.

4. Die neuen Formeln gestatten auch die Berechnung der Brechungsexponenten einer Flüssigkeit bei einer Zwischentemperatur, wenn dieselben für zwei Extremtemperaturen vorgegeben sind.

5. Die von Pulfrich und mir in früheren Arbeiten aufgestellten Gleichungen sind als Spezialfälle in der obigen Fundamentalbeziehung enthalten.

(Eingegangen 1. August 1908).

V.F. Hess