**VI. Optische Notizen;
von Hrn. Dr. Wolcott Gibbs.**

(Aus den *Proceedings of the American Academy etc. Vol. X* vom
Hrn. Verf. übersandt.)

I. Ueber eine neue optische Constante

Wenn eine Glasplatte mit ebenen und parallelen Flächen in solcher Weise in das Feld des Spectroskops gebracht wird, daß die eine Hälfte des auf die Vorderfläche des Prismas einfallenden Strahlenbündels durch die Glasplatte geht, so sieht man in dem Spectrum eine Reihe von Interferenzstreifen, die nach ihrem Entdecker Talbot'sche Streifen genannt werden. Wenn der mittlere Brechungsindex der Glasplatte kleiner ist als der mittlere Index des Prismas, so muß die Platte so gestellt werden, daß sie die auf das Prisma nächst seiner brechenden Kante einfallenden Strahlen auffängt; im umgekehrten Fall muß sie die zunächst der Basis des Prismas einfallenden Strahlen auffangen. Doppelt brechende Platten erzeugen zwei Reihen von Streifen, entsprechend respective den ordentlichen und den außerordentlichen Strahlen. In irgend einer isotropischen Substanz kann die Anzahl der Streifen zwischen irgend zwei Linien des Spectrums, deren Indices n_2 und n_1 sind, gefunden werden durch den Ausdruck

$$\tau = \vartheta \left\{ (n_2 - 1) \frac{1}{\lambda_2} - (n_1 - 1) \frac{1}{\lambda_1} \right\},$$

worin ϑ die Dicke der Platte, und λ_2 und λ_1 die den Strahlen n_2 und n_1 entsprechenden Wellenlängen in Luft bedeuten.

Die von mir gegebene Formel ist Allen bekannt, welche sich mit der schönen und fruchtbaren Interferenztheorie beschäftigt haben. Sie bildet den Ausgangspunkt meiner Untersuchung.

Nehmen wir ϑ als Einheit, so giebt die Formel

$$\tau = (n_2 - 1) \frac{1}{\lambda_2} - (n_1 - 1) \frac{1}{\lambda_1}$$

die Anzahl der dunklen Streifen für eine Platte von der Dicken-Einheit, welche, wenn λ_2 und λ_1 in Bruchtheilen eines Millimeters ausgedrückt sind, gleich einem Millimeter seyn wird. Dividiren wir den gegebenen Ausdruck durch die Dichte d der Substanz der Platte, so haben wir:

$$J = \frac{\tau}{d} = \frac{1}{d} \left\{ (n_2 - 1) \frac{1}{\lambda_2} - (n_1 - 1) \frac{1}{\lambda_1} \right\}.$$

Die so definirte GröÙe J nenne ich „Interferenzconstante“. Sie ist der Ausdruck für die Anzahl der Streifen in dem Spectrum zwischen zwei Strahlen, deren Brechungsindices für die gegebene Platte n_2 und n_1 sind, bei einer Dicke der Platte gleich der Einheit. Durch Discussion einer Anzahl von Beobachtungen werde ich mich bemühen zu zeigen, daß die GröÙe J für jede Substanz eine charakteristische optische Function ist, welche für alle Fälle, welche der Zustand der Wissenschaft uns zu discutiren erlaubt, unabhängig ist von der Temperatur, und daher als eine neue physikalische Constante betrachtet werden kann.

Um den Charakter und den Werth der neuen Constante zu prüfen, habe ich die ausgedehnte Reihe von Beobachtungen gewählt, welche Wüllner¹⁾ bei seiner Untersuchung der Function $n - 1$ angestellt hat, einer Function, welche Landolt, sowie Dale und Gladstone bei ihren umfangreichen Untersuchungen als constant für denselben Strahl und dieselbe Substanz angenommen haben. Wüllner bestimmte mit großer Genauigkeit die Brechungsindices einer Reihe von Flüssigkeiten für die Linien C , F und G bei verschiedenen Temperaturen, zusammen mit den entsprechenden Dichtigkeiten. Er fand, daß die drei Indices und die entsprechenden Dichtigkeiten, für sehr bedeutende Temperaturstrecken, sehr nahe ausgedrückt werden können durch lineare Functionen von der Form

1) Pogg. Ann. Bd. 133, S. 1.

$n = n_0 - kt$ und $d = d_0 - bt$. Wüllner's allgemeine Resultate sind in Taf. 1 gegeben, in denen repräsentiren: N_α und N_γ respective die Brechungsindices für die Strahlen C und G bei 0° C. , und d und T die entsprechenden Dichtigkeiten und Temperaturen.

Mit den hier angegebenen Datis berechnete Wüllner für jede Flüssigkeit den Werth der Function $\frac{A-1}{D}$, worin A das Glied der Cauchy'schen Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

welche von der Wellenlänge unabhängig ist, und D die Dichtigkeit bezeichnet. Das allgemeine Resultat seiner Untersuchung ist: daß die Function $\frac{A-1}{D}$ oder $\frac{n-1}{d}$ nicht als vollkommen constant betrachtet werden kann, es mögen die Dichtigkeiten durch Erhitzung oder Abkühlung, oder durch Vermischung einer Flüssigkeit mit einer anderen verändert werden.

Tafel I.

	$N_a - k T$	$N_y - k' T$	$d - b T$
Wasser	1,333138 — 0,000099 T	1,342290 — 0,000099 T	—
Alkohol	1,368431 — 0,000389 T	1,378158 — 0,000395 T	0,81328 — 0,000850 T
Glycerin α	1,433177 — 0,000265 T	1,465064 — 0,000267 T	1,23454 — 0,000630 T
3,7 Wasser	1,426172 — 0,000231 T	1,437604 — 0,000233 T	1,18598 — 0,000557 T
" 1 "	1,389760 — 0,000185 T	1,400239 — 0,000187 T	1,11500 — 0,000444 T
" 0,5 "	1,369609 — 0,000154 T	1,379567 — 0,000156 T	1,07549 — 0,000365 T
Glycerin b	1,463651 — 0,000270 T	1,475732 — 0,000272 T	1,25073 — 0,000835 T
4 Alkohol 1	1,442453 — 0,000292 T	1,454235 — 0,000296 T	1,14155 — 0,000660 T
" 2 "	1,428029 — 0,000305 T	1,439160 — 0,000310 T	1,07420 — 0,000725 T
" 0,98 " Alkohol 1	1,411538 — 0,000330 T	1,422123 — 0,000336 T	0,99748 — 0,000750 T
" 0,4997 " 1	1,393365 — 0,000356 T	1,408848 — 0,000363 T	0,93710 — 0,000805 T
Conc. Lösung von Zn Cl ₂	1,509257 — 0,000288 T	1,528169 — 0,000291 T	1,96816 — 0,001153 T
do. 3,997 Wasser	1,460379 — 0,000266 T	1,476405 — 0,000268 T	1,68519 — 0,000992 T
do. 1,9996 "	1,433093 — 0,000258 T	1,447367 — 0,000261 T	1,52457 — 0,000882 T
do. 0,9998 "	1,404593 — 0,000250 T	1,417494 — 0,000252 T	1,36623 — 0,000793 T
Schwefelkohlenstoff	1,634066 — 0,000780 T	1,692149 — 0,000850 T	1,29366 — 0,001506 T
do. 3,955 Alkohol 1	1,551274 — 0,000678 T	1,594015 — 0,000750 T	1,14913 — 0,001373 T
do. 2,12836 "	1,512477 — 0,000626 T	1,547691 — 0,000680 T	1,08033 — 0,001294 T
do. 1,03111 "	1,465695 — 0,000560 T	1,492206 — 0,000590 T	0,99533 — 0,001178 T

Mit den Daten der Taf. I habe ich die Werthe der Interferenz-Constante J jeder Flüssigkeit für wenigstens drei Temperaturen berechnet. Fünf Bestimmungen sind für Wasser und vier für Schwefelkohlenstoff gegeben. Da die Dichtigkeit des Wassers selbst für eine eingeschränkte Temperaturstrecke nicht durch eine lineare Function ausgedrückt werden kann, so habe ich sie aus den von Pierre gegebenen Voluminis berechnet. Meine allgemeinen Resultate sind in Taf. II gegeben.

Tafel II.

N_α	N_γ	T	d	J	τ
------------	------------	-----	-----	-----	--------

W a s s e r.

1,333138	1,342290	0°	1,00000	287,1	287,0
1,332148	1,341300	10	0,99988	286,3	286,3
1,331158	1,340310	20	0,99839	285,9	285,5
1,330168	1,339320	30	0,99588	285,8	284,7
1,329178	1,338330	40	0,99250	285,8	282,9

Mittel 286,2

$$\tau = 287,0 - 0,0775 T$$

S c h w e f e l k o h l e n s t o f f.

1,634066	1,692149	0°	1,29366	495,2	640,7
1,622366	1,679399	15	1,27107	494,8	628,9
1,610666	1,666649	30	1,24848	494,3	617,1
1,596626	1,651349	48	1,22137	493,6	603,0

Mittel 494,77

$$\tau = 640,7 - 0,7853 T$$

A l k o h o l.

1,368431	1,378158	0°	0,81281	389,4	316,5
1,362596	1,372233	15	0,80003	389,5	311,6
1,356761	1,366308	30	1,78731	389,6	306,7

Mittel 389,5

$$\tau = 316,5 - 0,3266 T$$

C h l o r z i n k.

Gesättigte Lösung von Zn Cl_2 .

1,509257	1,528169	0°	1,96816	228,7	450,2
1,503497	1,522349	20	1,94510	228,9	445,4
1,497737	1,516529	40	1,92204	229,2	440,7

Mittel 228,9

$$\tau = 450,2 - 0,2375 T$$

N_α	N_γ	T	d	J	τ
------------	------------	-----	-----	-----	--------

Wasser 1, Gesättigte Lösung von Zn Cl_2 , 3997.

1,460379	1,476405	0°	1,68519	239,9	404,3
1,455059	1,471045	20	1,66535	240,3	400,2
1,449739	1,465685	40	1,64551	240,5	395,8

Mittel 240,2

$$\tau = 404,3 - 0,2125 T$$

Wasser 1, Gesättigte Lösung von Zn Cl_2 , 19996.

1,433093	1,447567	0°	1,52457	248,6	379,1
1,427933	1,442347	20	1,50693	248,7	374,8
1,422773	1,437127	40	1,48929	248,8	370,6

Mittel 248,7

$$\tau = 379,1 - 0,2125 T$$

Wasser 1, Gesättigte Lösung von Zn Cl_2 , 09998.

1,404593	1,417494	0°	1,36623	258,2	352,7
1,399593	1,412454	20	1,35037	258,2	348,7
1,394593	1,407414	40	1,33451	258,2	344,6

Mittel 258,2

$$\tau = 352,7 - 0,2025 T$$

Glycerin und Wasser.

Glycerin α .

1,453177	1,465064	0°	1,23454	315,2	389,1
1,449202	1,461059	15	1,22509	314,9	385,9
1,446552	1,458389	25	1,21879	314,8	383,7
1,442577	1,454384	40	1,20934	314,6	380,5

Mittel 314,9

$$\tau = 389,1 - 0,2150 T$$

Wasser 1, und Glycerin 3,7.

1,426172	1,437604	0°	1,18598	309,1	366,6
1,422456	1,434109	15	1,17763	309,2	364,1
1,420397	1,431779	25	1,17206	308,8	361,8
1,416932	1,428284	40	1,16370	308,5	359,0

Mittel 309,0

$$\tau = 366,6 - 0,1900 T$$

Wasser 1, Glycerin 1.

1,389760	1,400239	0°	1,11500	300,7	335,3
1,386985	1,397434	15	1,10834	300,4	333,0
1,385135	1,395564	25	1,10390	300,2	331,4
1,382360	1,392759	40	1,09724	299,9	329,1

Mittel 300,4

$$\tau = 335,3 - 0,1550 T$$

N_α	N_γ	T	d	J	τ
Wasser 1, Glycerin $\frac{1}{4}$.					
1,369609	1,379567	0°	1,07549	295,6	317,9
1,367299	1,377227	15	1,07002	295,3	316,0
1,365759	1,375667	25	1,06637	295,2	314,8
1,363449	1,373327	40	1,06089	294,9	312,9

Mittel 295,2

$$\tau = 317,9 - 0,1250 T$$

Glycerin und Alkohol.

Glycerin b .

1,463651	1,475732	0°	1,25073	318,2	398,0
1,459601	1,471652	15	1,24120	317,9	394,6
1,455551	1,467572	30	1,23160	317,7	391,3

Mittel 317,9

$$\tau = 398,0 - 0,2233 T$$

Alkohol 1, Glycerin b , 4.

1,442453	1,454235	0°	1,14155	333,0	380,2
1,438073	1,449795	15	1,13165	332,8	376,6
1,433693	1,445355	30	1,12175	332,5	373,0

Mittel 332,7

$$\tau = 380,2 - 0,2400 T$$

Alkohol 1, Glycerin 2.

1,428029	1,439160	0°	1,07420	342,0	367,4
1,423454	1,434510	15	1,06333	341,9	363,5
1,418879	1,429860	30	1,05245	341,7	359,6

Mittel 341,9

$$\tau = 367,4 - 0,2600 T$$

Alkohol 1, Glycerin 0,998.

1,411538	1,422213	0°	0,99750	353,9	353,1
1,406588	1,417173	15	0,98623	353,8	348,9
1,401638	1,412133	30	0,97498	353,5	344,6

Mittel 353,7

$$\tau = 353,1 - 0,2833 T$$

Alkohol 1, Glycerin 0,4997.

1,398365	1,408848	0°	0,93710	364,4	341,5
1,393025	1,403403	15	0,92503	364,9	337,5
1,387685	1,397958	30	0,91295	364,8	333,0

Mittel 364,7

$$\tau = 341,5 - 0,2853 T$$

N_α	N_γ	T	d	J	τ
------------	------------	-----	-----	-----	--------

Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Alkohol 1, CS₂, 3,955.

1,551274	1,594015	0°	1,149130	468,9	538,9
1,541104	1,582765	15	1,128540	468,1	528,3
1,530934	1,571515	30	1,107940	467,7	517,7

Mittel 468,2

$$\tau = 538,9 - 0,7066 T$$

Alkohol 1, CS₂, 2,12836.

1,512477	1,547691	0°	1,080130	454,2	490,6
1,503087	1,537491	15	1,060720	453,7	481,2
1,493697	1,527291	30	1,041310	453,1	471,9

Mittel 453,7

$$\tau = 490,6 - 0,6233 T$$

Alkohol 1, CS₂, 1,03111.

1,465695	1,492206	0°	0,995330	435,0	433,0
1,457295	1,483356	15	0,977660	435,0	425,3
1,448895	1,474506	30	0,959990	434,9	417,5

Mittel 435,0

$$\tau = 433,0 - 0,5166 T$$

In dieser Tafel bezeichnen N_α und N_γ die Brechungsindices der genannten Substanzen bei der Temperatur T , ferner d die entsprechenden Dichtigkeiten und J die Interferenzconstanten. Die Indices und Dichtigkeiten sind nach der in Taf. I gegebenen Formel Wüllner's berechnet. Jede dieser Linearformeln wurde hergeleitet aus einer großen Anzahl directer Beobachtungen, die bei verschiedenen genau beobachteten Temperaturen gemacht waren. Die aus ihnen berechneten Werthe der Indices und Dichtigkeiten sind daher zuverlässiger als die durch einzelne directe Beobachtungen erhaltenen. Bei allen untersuchten Substanzen zeigt Taf. II deutlich, daß die Interferenzconstanten innerhalb sehr bedeutender Temperaturstrecken unabhängig sind von der Temperatur. Die in Taf. I citirte Formel Wüllner's zeigt, daß in allen Fällen die Coëfficienten k und k' sehr nahe gleich sind, so daß N_α und N_γ sehr nahe in demselben Verhältniß abnehmen wie die Temperatur steigt. Die Formel für die Interferenzconstante

$$J = \frac{1}{d} \left\{ (n_2 - 1) \frac{1}{\lambda_2} - (n_1 - 1) \frac{1}{\lambda_1} \right\}$$

zeigt dann, daß die Dichtigkeiten sehr nahe in demselben Verhältnisse wie die Unterschiede der Indices abnehmen müssen, weil J für jede Substanz constant ist. Eine sorgfältige Untersuchung der in Taf. II gegebenen Werthe der Interferenzconstanten zeigt, daß in einigen Fällen diese Werthe mit steigender Temperatur sehr langsam abnehmen, vermuthlich, weil in diesen die GröÙe J eine Linearfunction der Temperatur ist. Ich muß jedoch bemerken, daß die erwähnte Abnahme erstens außerordentlich klein ist, und zweitens, daß sie nicht gleichförmig vorkommt. Ich halte mich daher für vollkommen berechtigt, J als constant für jede Substanz anzusehen. Beim Schwefelkohlenstoff habe ich ihren Werth für 48° C. berechnet, welches der Siedepunkt dieser Flüssigkeit ist. Ich muß auch bemerken, daß bei dieser Flüssigkeit die Abnahme von J mit der Temperatur zwar ganz gleichförmig ist, die gesammte Abnahme für 48° aber nur 0,82 Proc. des Werthes bei 0° beträgt. Ueberdies muß ich hervorheben, daß die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffs für eine so große Temperaturstrecke schwerlich durch eine Linearfunction ausgedrückt werden kann. Dieselbe Bemerkung gilt natürlich auch für die anderen untersuchten Flüssigkeiten, obwohl in geringerem Grade. Was die Bestimmung von J durch Beobachtung betrifft, so muß ich hier bemerken, daß, obwohl die Interferenzstreifen zwischen zwei Spectrallinien direct gezählt werden können, so daß das Spectroskop allein ausreichend ist, es doch besser seyn wird, die beiden Indices wo möglich direct zu messen und dann J mit Hülfe einer beobachteten Dichtigkeit zu berechnen. Man wird sehen, daß τ für jede Substanz eine Linearfunction der Temperatur ist.

Zu laboratorischen Zwecken wird, hoffe ich, die Interferenzconstante wie die Dichtigkeit, der Siedepunkt, das specifische Volum usw. als ein Mittel zur Erkennung der Reinheit einer gegebenen Verbindung dienen. Ich werde

nich bemühen zu zeigen, daß sie auch in der quantitativen Analyse Anwendung finden kann.

Die vorhin gegebenen Werthe von J reichen hin, zu beweisen, daß die Interferenzconstante einer Mischung gleich ist der Summa der Interferenzconstanten der Bestandtheile. Ist P das Gewicht einer Mischung, p_1 und p_2 die relativen Gewichte der Bestandtheile, J die Constante der Mischung, J_1 und J_2 die Constanten der Bestandtheile, so haben wir

$$PJ = p_1 J_1 + p_2 J_2.$$

Taf. III enthält die Werthe von PJ , direct erhalten aus den beobachteten Werthen von P und J , und auch berechnet durch Addition der Werthe von $p_1 J_1$ und $p_2 J_2$ für alle in den Tafeln I und II aufgeführten Mischungen.

Tafel III.

Wasser	Zn Cl ₂	PJ	$p_1 J_1$ + $p_2 J_2$	Diff.	In Procenten			
					Ber.	Beob.	Ber.	Beob.
1,0000	3,9970	1201,0	1201,8	+0,06	19,95	19,72	80,05	80,28
1,0000	1,9996	746,1	744,0	-0,27	33,32	34,55	66,68	65,45
1,0000	0,9998	516,4	515,1	-0,27	50,01	51,13	49,99	48,87

Wasser. Glycerin a.				Wasser.		Glycerin.	
1,0000	3,7000	1452,3	1451,3	-0,07	21,28	20,56	78,72
1,0000	1,0000	600,8	601,1	+0,05	50,00	50,52	50,00
1,0000	0,5000	442,8	443,7	+0,20	66,67	68,64	33,33

Alkohol. Glycerin b.				Alkohol.		Glycerin.	
1,0000	4,0000	1663,5	1661,1	-0,15	20,00	20,67	30,00
1,0000	2,0000	1025,7	1025,3	-0,04	33,33	33,52	66,67
1,0000	0,9980	706,7	706,7	0,00	49,95	50,00	50,05
1,0000	0,4997	547,5	543,4	+0,16	66,68	65,36	33,32

Alkohol. CS ₂ .				Alkohol.		Schwefel- kohlenstoff.	
1,0000	3,95500	2319,9	2346,4	+1,14	20,18	25,26	79,82
1,0000	2,12836	1419,3	1442,6	+1,64	31,65	39,03	68,35
1,0000	1,03111	883,5	899,7	+1,83	49,24	43,21	50,76

Columnne 5 giebt die Differenzen zwischen den Werthen von PJ und $(p_1 J_1 + p_2 J_2)$ in Procenten von PJ . Columnne 6, 7, 8 und 9 geben in Procenten die Bestandtheile jeder Mischung, hergeleitet aus den von Wüllner genommenen und in Taf. II angegebenen Verhältnissen, und die Procentgehalte berechnet mittelst der Formel

$$100 J = a J_1 + (100 - a) J_2.$$

Bei der Untersuchung der Taf. III wird ersichtlich, daß bei Mischungen von Wasser und Chlorzink, von Wasser und Glycerin, und von Alkohol und Glycerin, die Unterschiede zwischen den Werthen von PJ und $(p_1 J_1 + p_2 J_2)$ in keinem Fall 0,27 Proc. übersteigen und daß die Zeichen ziemlich eben so oft positiv als negativ sind. Der Vergleich der beobachteten mit den berechneten Procentgehalten ist weniger befriedigend, doch noch hinreichend, daß die Methode nützlich ist bei Analysen von Mischungen aus Flüssigkeiten, bei welchen äußerste Genauigkeit nicht erforderlich ist und für welche rein chemische Methoden fehlen.

Allein bei Mischungen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff verhält es sich anders. Die Unterschiede zwischen den Werthen von PJ und $(p_1 J_1 + p_2 J_2)$ steigen im Minimo auf 1,14 und im Maximo auf 1,83 Proc. Ich halte es wenigstens für wahrscheinlich, daß die Vermischung des Alkohols mit dem Schwefelkohlenstoff begleitet ist von einer chemischen Action, aus welcher die Bildung neuer Verbindungen hervorgeht. Wüllner fand, daß diese Mischungen, nach dem sie in gut verstöpselten Flaschen über Nacht gestanden hatten, wesentlich andere Refraktionsindexe gaben als im frischen Zustande; die Unterschiede waren zu groß, um durch einen Verlust von Schwefelkohlenstoff erklärt werden zu können. Es ist schwierig diese Thatsache anders als durch die Annahme zu erklären, daß so wie die Flüssigkeiten vermischt sind eine chemische Veränderung beginnt, obwohl eine solche noch nicht von den Chemikern beobachtet worden ist.

Jedenfalls glaube ich machen meine Resultate es wahr-

scheinlich, daß die auf sie gegründete Methode der Analyse eine nützliche Anwendung finden werde. Eine größere und mehr abgeänderte Reihe von Beobachtungen der Indices und Dichtigkeiten verschiedener Flüssigkeiten und Mischungen derselben in veränderlichen Verhältnissen ist äußerst wünschenswerth. Für Salzlösungen besitzen wir Messungen von Sauber, Hoffmann und Anderen, aber unglücklicherweise sind die Indices und Dichtigkeiten, mit sehr wenigen Ausnahmen, nicht die bei denselben Temperaturen angestellt worden. In dem besonderen Fall von Zuckerlösungen hat Obermayer ¹⁾ folgende Werthe für die Refractionsindices und Dichtigkeiten bei 22°, 26 C. gegeben:

Linie	10 Proc. Lös.	20 Proc. Lös.	30 Proc. Lös.
<i>C</i>	1,34568	1,36085	1,37800
<i>G</i>	1,35541	1,37167	1,38923
Dichtigkeiten	1,03812	1,08034	1,12639
<i>J</i>	287,4	288,2	289,7
<i>J'</i>	295,4	296,2	300,0.

In dieser Tafel giebt *J* die Interferenzconstanten für die drei Lösungen und *J'* die Constanten für den flüssigen Zucker in jeder, deren Mittelwerth 297,2. Da die Interferenzconstante für Wasser 286,2 ist, so ersieht man leicht, daß man von der Anwendung der Interferenzconstanten als Mittel zur Bestimmung des Zuckergehalts einer Lösung nichts zu hoffen hat, da es klar ist, daß der Genauigkeitsgrad, der durch die oben gegebene Methode zu erreichen ist, im Allgemeinen proportional ist dem Unterschiede zwischen den Interferenzconstanten der Bestandtheile der gegebenen Mischung. In ihrer Anwendung auf quantitative Bestimmungen ist die neue optische Methode analog dem wohlbekannten Proceß der indirecten Analyse, deren Erfolg auch abhängt von dem Unterschied zwischen den Atomgewichten der gesuchten Körper. Landolt hat gezeigt, daß die Function $\frac{n-1}{d}$ so nahe constant ist für

1) Wiener Akad. Berichte, Bd. 61 (2. Abthl.) S. 797.

einen gegebenen Strahl und eine gegebene Substanz, daß man für chemische Zwecke keinen sehr erheblichen Fehler begeht, wenn man sie als absolut constant betrachtet. Er hat ferner gezeigt, daß man bei einer Mischung von zwei Substanzen sehr nahe hat

$$\frac{N-1}{D} P = \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} p_2.$$

Dieser Ausdruck kann für die Analyse von Mischungen angewandt werden, und führt, wie Landolt hinreichend gezeigt hat, in vielen Fällen zu werthvollen Resultaten. Ich bin geneigt zu glauben, daß die vorhin von mir vorgeschlagene Methode uns befähigt, einen noch größeren Grad von Genauigkeit zu erreichen, sobald die Werthe der Interferenzconstanten mit der erforderlichen Schärfe bestimmt worden sind.

Die werthvollen Data Wüllner's sind nicht die einzigen, welche ich discutirt habe. Landolt¹⁾ und Haagen haben ebenfalls eine Reihe von Messungen der Dichtigkeiten und Brechindices einer Anzahl von Flüssigkeiten gegeben. Ihre Resultate sind in Taf. IV enthalten. Der Bequemlichkeit halber habe ich sie in sechs Gruppen zerfällt, von denen die letzte die Data Haagen's enthält²⁾.

1) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 515.

2) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 117.

T a f e l IV.

Name	Formel	Dichte bei 20° C.	N_D	N_f	α	J	MJ
Wasser	H_2O	0,9984	1,33111	1,34038	285,7	286,2	51,5
Ameisensäure	$C H_2 O_2$	1,2211	1,36927	1,38041	320,4	262,3	120,6
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	1,0514	1,36985	1,38017	319,0	303,4	182,0
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	0,9963	1,38460	1,39513	331,3	332,5	246,0
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0,9610	1,39554	1,40649	341,9	354,7	312,1
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	0,9313	1,40220	1,41319	347,0	372,6	380,0
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	0,9252	1,40164	1,42323	355,2	383,9	445,3
Oenanthsäure	$C_7 H_{14} O_2$	0,9175	1,41923	1,43106	361,9	394,4	512,7
Methyl - Alkohol	$C H_4 O$	0,7964	1,32789	1,33621	280,9	352,7	112,9
Aethyl - Alkohol	$C_2 H_6 O$	0,8011	1,36054	1,36997	309,5	386,3	177,7
Propyl - Alkohol	$C_3 H_8 O$	0,8042	1,37938	1,38932	325,7	404,9	242,9
Butyl - Alkohol	$C_4 H_{10} O$	0,8074	1,39395	1,40447	338,7	419,4	310,3
Amyl - Alkohol	$C_5 H_{12} O$	0,8135	1,40573	1,41689	349,6	429,7	378,1
Essigsaures Methyl	$C_2 H_4 O_2$	0,9053	1,35915	1,36893	309,2	341,5	252,0
Ameisensaures Aethyl	$C_3 H_6 O_2$	0,9078	1,35800	1,36782	308,4	339,7	251,4
Essigsaures Aethyl	$C_4 H_8 O_2$	0,9021	1,37088	1,38067	318,9	353,5	311,1
Buttersaures Methyl	$C_3 H_8 O_2$	0,8976	1,38693	1,39742	333,2	371,2	378,6
Valeriansaures Methyl	$C_4 H_{10} O_2$	0,8809	1,39272	1,40370	338,8	384,6	446,2
Buttersaures Aethyl	$C_5 H_{12} O_2$	0,8906	1,39404	1,40460	338,9	384,8	446,4
Ameisensaures Amyl	$C_6 H_{14} O_2$	0,8816	1,39592	1,40689	341,3	387,1	449,0
Valeriansaures Aethyl	$C_7 H_{16} O_2$	0,8674	1,39500	1,40583	322,7	372,0	483,5
Essigsaures Amyl	$C_7 H_{14} O_2$	0,8574	1,40168	1,41271	346,0	403,5	524,4
Valeriansaures Amyl	$C_{10} H_{18} O_2$	0,8581	1,40978	1,42124	353,5	411,9	708,4

Name	Formel	Dichte bei 20° C.	N_D	N_g	τ	J	MJ
Aldehyd	C_2H_4O	0,7810	1,32975	1,33937	285,8	365,3	160,7
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7995	1,38614	1,39729	333,9	417,4	359,0
Aceton	C_3H_6O	0,7931	1,35715	1,36780	309,6	390,3	226,4
Aethyl-Aether	$C_4H_{10}O$	0,7166	1,35112	1,36071	301,7	421,0	311,5
Essigsäure-Aethydrat	$C_4H_6O_3$	1,0836	1,38832	1,39927	335,2	309,3	316,4
Aethylen-Alkohol	$C_2H_6O_2$	1,1092	1,42330	1,43662	365,5	329,5	204,3
Essigsäures Aethylen	$C_4H_8O_4$	1,1583	1,41332	1,43120	362,0	312,5	456,2
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2615	1,47063	1,48281	403,7	320,0	294,4
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2427	1,43915	1,45135	378,6	304,6	274,1
Phenol	C_6H_6O	1,0722	1,54447	1,57555	506,5	472,4	440,0
Bittermandel-Oel	C_7H_6O	1,0474	1,53914	1,57749	519,1	495,5	555,2
Salicylsäure:	$C_7H_6O_2$	1,1693	1,56467	1,62008	579,1	495,2	604,1
Methylsalicylsäure	$C_8H_8O_3$	1,1824	1,53019	1,56718	508,8	430,3	654,0
Benzoësäures Methyl	$C_8H_8O_2$	1,0882	1,51156	1,53989	473,8	435,4	592,1
Benzoësäures Aethyl	$C_9H_{10}O_2$	1,0491	1,50104	1,52749	461,1	439,5	659,2
Vierfach - Chlorkohlenstoff	C_2Cl_4	1,5947	1,457890	1,472900	400,2	250,9	386,4
Chloroform	C_1HCl_3	1,4930	1,444030	1,458210	387,1	259,2	309,7
Aethylenchlorür	$C_2H_4Cl_2$	1,2562	1,429010	1,455110	383,0	225,2	222,9
Brom - Aethyl	C_2H_5Br	1,4600	1,421320	1,436290	368,5	252,4	275,1
Brom - Amyl	$C_5H_{11}Br$	1,2045	1,438560	1,452940	384,8	319,4	482,3
Aethylenbromür	$C_2H_4Br_2$	2,1827	1,533890	1,556380	478,7	219,3	412,3
Jodmethyl	C_2H_5J	2,2636	1,524340	1,553870	486,9	215,0	305,3
Jodäthyl	C_3H_7J	1,9350	1,503120	1,534370	466,3	240,9	375,8
Jodämyl	C_4H_9J	1,4734	1,487140	1,507080	434,9	295,1	584,3
Phosphorchlorür	P_2Cl_5	1,5774	1,508310	1,524490	443,1	280,9	386,2
Arsenchlorür	As_2Cl_3	2,1668	1,592000	1,624800	548,4	253,1	459,4
Zinnchlorid	$SnCl_4$	2,2328	1,507000	1,531800	462,0	206,9	537,9
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	1,4878	1,411900	1,424400	357,6	240,3	408,5
Chlornatrium	$NaCl$	2,1543	1,540460	1,560560	477,8	221,8	129,8
Chlorkalium	KCl	1,9950	1,487270	1,505720	431,6	216,3	161,1

In dieser Tafel giebt die siebente Columnne die Werthe der Interferenzconstante J . Die achte ist erhalten durch Multiplication der Zahlen der sechsten Columnne mit den Atomgewichten der entsprechenden Substanzen, dividirt durch 100, um Ziffern zu sparen. Das Product MJ giebt daher die Anzahl der Interferenzstreifen zwischen C und G für eine Dicke jeder Flüssigkeit, die dem Atomgewicht proportional ist.

Ich habe die Messungen von Landolt und Haagen angewandt, um die Frage zu beantworten, ob die Interferenzconstante einer festen chemischen Zusammensetzung die Summe der Interferenzconstanten ihrer Bestandtheile sey. Die Tafel V zeigt die Methoden und Resultate dieser Erörterung.

Tafel V.

Säuren	MJ	Δ_1	C	Δ_2	Δ_2^2
$C_2 H_2 O_2$	120,6		119,7	-0,9	-0,74
$C_3 H_4 O_2$	182,0	61,4	184,8	+2,8	+1,53
$C_3 H_6 O_2$	246,0	64,0	249,9	+3,9	+1,22
$C_4 H_6 O_2$	312,1	66,1	315,1	+3,0	+0,96
$C_5 H_{10} O_2$	330,0	67,9	380,2	+0,2	+0,05
$C_6 H_{12} O_2$	445,3	65,3	445,4	+0,1	+0,02
$C_7 H_{14} O_2$	512,7	67,4	510,5	-2,2	-0,42
	Mittel 65,3			Mittel 0,70	
Alkohole					
$H_2 O$	51,4		50,9	-0,5	-0,97
$C_2 H_4 O$	112,9	61,5	116,2	+3,3	+2,92
$C_2 H_6 O$	177,7	64,8	181,2	+3,5	+1,97
$C_3 H_8 O$	242,9	65,2	246,3	+3,4	+1,40
$C_4 H_{10} O$	310,3	67,4	311,5	+1,2	+0,38
$C_5 H_{12} O$	378,1	67,8	376,6	-1,5	-0,39
	Mittel 65,3			Mittel 1,34	
Aethere					
$C_2 H_6 O_2$	251,7	59,4	250,0	-1,7	-0,67
$C_4 H_{10} O_2$	311,1	67,5	313,1	+2,0	+0,64
$C_5 H_{12} O_2$	378,6	68,6	380,2	+1,6	+0,42
$C_6 H_{14} O_2$	447,2	$4 \times 65,3$	445,4	-1,8	-0,40
$C_{10} H_{20} O_2$	708,4		705,9	-2,5	-0,35
	Mittel 65,2			Mittel 0,50	

Die zweite Columnne dieser Tafel giebt das Interferenz-Aequivalent der Flüssigkeit, deren Formel in der ersten Columnne enthalten ist. Columnne Δ_1 giebt die Differenzen der Interferenz-Aequivalente für die constante chemische Differenz CH_2 , da die Flüssigkeiten jeder Gruppe homolog sind. Man sieht sogleich, daß Δ_1 nicht constant ist in irgend einer Gruppe, sondern wächst mit dem Atomgewicht der Flüssigkeit. Daraus folgt, daß die Interferenz-Aequivalente entweder von Kohlenstoff oder Wasserstoff oder von beiden veränderlich sind. Der letztere Fall ist der wahrscheinlichere. Das Mittel der Differenzen Δ_1 ist gleich für alle diese Gruppen. Aus dem Obigen ist leicht ersichtlich, daß strenge genommen weder Kohlenstoff noch Wasserstoff ein constantes Interferenz-Aequivalent besitzen können. Da es indess practikabel scheint, in diesem Fall wie in dem Fall der Refractions-Aequivalente wenigstens eine brauchbare Regel zur approximativen Berechnung des Interferenz-Aequivalents einer Verbindung aus den Aequivalenten ihrer Bestandtheile herzuleiten, so habe ich aus den Daten der Tafel V die Aequivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnet und folgende Werthe erhalten.

Kohlenstoff	41,46
Wasserstoff	11,84
Sauerstoff	27,28.

Mit diesen Werthen berechnete ich die Zahlen der Columnne C in Tafel V und die in der vierten Columnne in Tafel VI.

Tafel VI.

Name	Formel	Gefund.	Berechn.	Δ_2	Δ_2^2
Aldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	160,7	157,6	— 3,1	—1,92
Valeral	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	359,0	353,0	— 6,0	—1,69
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	226,4	222,7	— 3,7	—1,63
Aethyläther	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	311,5	311,5	0,0	0,00
Essigs. Anhydrid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	316,4	318,7	+ 2,3	+0,72
Aethylenalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	204,3	208,5	+ 4,2	+2,05
Essigs. Aethylen	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	456,2	476,2	+20,0	+4,39
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	294,4	300,9	+ 5,5	+1,86
Milchsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	274,1	277,3	+ 3,2	+1,17

Mittel 1,58

In diesen Tafeln giebt Columnne Δ_1 die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen für jede Flüssigkeit und Columnne Δ_2 giebt dieselben Differenzen in Procenten der beobachteten Werthe. Die Mittelwerthe dieser letzteren sind auch ohne Bezug auf das Zeichen gegeben. Mit Hülfe der Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff habe ich die in Tafel VIII gegebenen des Chlors, Broms und Jods bestimmt. Endlich gaben die Aequivalente von Kohlenstoff und Chlor die der übrigen Elemente in derselben Tafel. Die vierte, fünfte und sechste Columnne in Tafel VII haben dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden Columnnen der Tafeln V und VI.

Tafel VII.

Name	Formel	Gefund.	Berechn.	Δ_1	Δ_2
Vierfach-Chlorkohlenstoff	C Cl ₄	386,4	384,8	— 1,6	—0,41
Chloroform	C H Cl ₃	309,7	310,8	+ 1,1	+0,35
Brom - Aethyl	C ₂ H ₅ Br	275,1	281,7	+ 6,6	+2,39
Brom - Amyl	C ₅ H ₁₁ Br	482,3	477,1	— 5,2	—1,08
Aethylenbromür	C ₂ H ₄ Br ₂	412,3	409,5	— 2,8	—0,67
Jodmethyl	C H ₃ J	305,3	313,3	+ 8,0	+2,62
Jodäthyl	C ₂ H ₅ J	375,8	378,4	+ 2,6	+0,69
Jodamyl	C ₅ H ₁₁ J	584,3	573,8	—10,5	—1,79
Schwefelkohlenstoff	C S ₂	375,7		Mittel	1,25
Phosphorchlorür	P Cl ₃	386,2			
Arsenchlorür	As Cl ₃	459,4			
Chlorzinn	Sn Cl ₄	537,9			
Chlorsilicium	Si Cl ₄	408,5			
Chlornatrium	Na Cl	129,8			
Chlorkalium	K Cl	161,1			

Tafel VIII.

Kohlenstoff	41,46	Phosphor	128,70
Wasserstoff	11,84	Arsen	201,90
Sauerstoff	27,28	Zinn	194,50
Chlor	85,85	Silicium	65,10
Brom	139,60	Kalium	75,29
Jod	236,30	Natrium	44,00
Schwefel	167,12		

Die in Tafeln V, VI und VII enthaltenen Resultate sind hinreichend zu zeigen, daß die Interferenz-Aequiva-

lente der Verbindungen in vielen Fällen mit leidlicher Annäherung aus denen der Bestandtheile berechnet werden können. Die Annäherung ist jedoch viel geringer als bei Mischungen. Andererseits schlägt die Regel bei gewissen Verbindungen gänzlich fehl. So machen die sechs Flüssigkeiten der aromatischen Reihe, welche die fünfte Gruppe der Tafel IV bilden, sehr bemerkenswerthe Ausnahmen. In diesen Fällen können keine Werthe der Interferenz-Aequivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gefunden werden, aus welchen sich die Molecular-Aequivalente berechnen ließen. Hr. Gladstone hat ähnliche Ausnahmen bei den Refractions-Aequivalenten der Benzol-Reihe angetroffen ¹⁾, und vermuthet, sie entsprängen wahrscheinlich daraus, daß jedes Molecül, optisch, als eine Verbindung von Atomengruppen betrachtet werden könne, von denen jede einen specifisch optischen Charakter besäße. Was die Interferenz-Aequivalente betrifft, so sind fernere Data nöthig, um dieser Erklärung beizutreten.

Landolt hat die Dichtigkeiten und Refractionsindices einer Anzahl von Mischungen bestimmt. Ich habe seine Resultate nicht von meinem Gesichtspunkt aus discutirt, weil seitdem der Fortschritt der organischen Chemie gezeigt hat, daß viele der von Landolt untersuchten Substanzen, obwohl zum speciellen Zwecke seiner Untersuchung mit großer Sorgfalt dargestellt, doch nicht absolut rein waren ²⁾. Ich glaube gezeigt zu haben, daß die sogenannten Interferenzconstanten, bestimmt durch Messung zweier Refractions-Indices und einer einzigen Beobachtung der Dichtigkeit bei derselben Temperatur, einen reellen Werth als numerische Charakteristiken besitzen. Allein

1) *Journ. of the Chem. Soc.* (2), Vol. 8, p. 101.

2) Ich meine die von Linnemann eingeführten Vervollkommnungen des Trennens von Flüssigkeiten mit verschiedenen Siedepunkten, Vervollkommnungen, welche gezeigt haben, daß bis zur Zeit jener Arbeit wir wirklich keine genaue Kenntniß von den Siedepunkten vieler längst bekannter, aber nicht im Zustand völliger Reinheit dargestellter Flüssigkeiten hatten.

der Werth der neuen Constanten bei quantitativen Analysen kann nur gut geschätzt werden, wenn wir Bestimmungen der Indices und Dichtigkeiten für eine Reihe von Mischungen besitzen, für welche die Verhältnisse, Dichtigkeiten und Indices der Bestandtheile genau bekannt sind. Die Zeit ist auch da, wo ein viel größerer Grad von Genauigkeit in der Bestimmung der Refractions-Indices nothwendig ist. Selbst fünf Decimalen reichen für das gegenwärtige Bedürfnis der Wissenschaft nicht aus. Sechs sind erreichbar mit Spectrometern, die eine Ablesung von zwei Secunden gewähren.

Leicht ersichtlich ist, daß der numerische Werth einer Interferenzconstante zum Theil abhängt von dem Winkel-Abstand der Spectrallinien, zwischen welchen die Streifen gewählt worden sind. Die Linien *C* und *G* sind besonders gut zu Normalgränzen geeignet, da sie Wasserstofflinien sind, die sich mit einem Rühmkorff und einer Wasserstoffröhre immer leicht erlangen lassen. Die Interferential-Constante kann als ein Maass der Dispersivkraft eines Körpers angesehen werden, und es ist leicht zu ersehen, daß mit diesem Maasse auch die gesammte Dispersivkraft von *A* bis *H* die Summe der partiellen Dispersivkräfte von *A* bis *B*, von *B* bis *C*, . . . von *G* bis *H* ist. Die Theorie und Construction achromatischer Linsen könnten auch auf dieses Maass der Dispersivkraft gegründet werden, allein dieß würde wahrscheinlich keinen Vorzug vor der gewöhnlichen Methode haben.

II. Ueber eine Methode, Brechungs-Indices ohne den Gebrauch getheilter Instrumente zu messen.

Die Wichtigkeit einer genauen Bestimmung all der physikalischen Constanten, welche eine Substanz von fester chemischer Zusammensetzung charakterisiren, wird von Tag zu Tag einleuchtender. Die Untersuchung von Gladstone, Landolt und Anderen haben gezeigt, daß die Refractionsindices einen besonderen Werth und viel Interesse besitzen. Da die zu deren Bestimmung erforderlichen

Instrumente kostspielig und oft dem arbeitenden Chemiker nicht zugänglich sind, so wird ohne Zweifel eine einfache und hinreichend genaue Methode zur Messung derselben mittelst des Spectroskops allein willkommen seyn.

Die Methode, welche ich vorschlage, ist eine der Vergleichung und mit Bequemlichkeit nur auf Flüssigkeiten anwendbar. Ein hohes und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefülltes Prisma wird an dem Stativ des Spectroskops befestigt und so gedreht, bis ein gegebener Strahl — z. B. die Linie *D* — durch das Fernrohr bei der Lage des Ablenkungs-Minimum gesehen wird. Das Ocularstück des Fernrohrs muß nahe an einander zwei parallele Spinnfäden in der Ebene des Diaphragmas haben. Wenn die Dispersion hinreichend groß ist, um die Linie *D* in ihre beiden Bestandtheile zu zerlegen, kann man entweder einen dieser Bestandtheile den Abstand zwischen den beiden Spinnfäden halbiren lassen oder beide Bestandtheile in solche Lage bringen, daß ihre Mittellinie den Abstand halbirt. Das Beobachtungs-Fernrohr wird dann wohl festgeklemmt. Das Prisma wird nun entfernt, von der Flüssigkeit entleert, gereinigt und sorgfältig getrocknet. Nun fällt man es mit einer Flüssigkeit von bekannten Brechungsindexen, deren mittlerer Index nach dem Urtheile des Beobachters nicht sehr von dem der zu untersuchenden Flüssigkeit abweicht. Das Prisma wird hierauf an dem Stativ des Spectroskops befestigt und so gedreht bis der Beobachter sich überzeugt hat, daß die beiden Spectra, wenn sie gleichzeitig gesehen werden könnten, im Gesichtsfeld seyn würden, oder, was dasselbe ist, sie einander mehr oder weniger vollständig deckten. Sollte dieß nicht der Fall seyn, so müßte eine andere Vergleichungs-Flüssigkeit gewählt werden, bis eine gefunden worden, welche die erforderlichen Bedingungen erfüllt. Ist dieß nun genügend geschehen, so wird das Prisma gedreht bis, bei der Lage des Ablenkungs-Minimum, eine bekannte Linie des Spectrums den Abstand zwischen den beiden Spinnfäden genau halbirt. Der Refractions-Index der gegebe-

nen Flüssigkeiten für die Linie D ist dann derselbe als der der bekannten Linie im Spectrum der zum Vergleich genommenen Flüssigkeit; denn wir haben für jede der beiden Fälle

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(P + D)}{\sin \frac{1}{2}P}; \quad n' = \frac{\sin \frac{1}{2}(P + D')}{\sin \frac{1}{2}P}$$

und da P constant ist, und $D' = D$, so folgt daß $n' = n$.

Durch diese Methode kann der Refractions-Index einer gegebenen Flüssigkeit für eine einzelne Linie, z. B. für D gefunden werden. Sie ist hinreichend für die optische Analyse in der Form, in welcher sie Landolt entwickelte. Es stellen sich indeß dieser Methode zwei Einwürfe entgegen. Zunächst die Nothwendigkeit, durchs Probiren eine Vergleichungs-Flüssigkeit zu finden, welche denselben mittleren Refractions-Index hat wie die Flüssigkeit, deren Index bestimmt werden soll. Ich gebe das Gewicht dieses Einwurfes zu; allein man muß ihn nicht zu hoch anschlagen. Ganze Klassen von Flüssigkeiten kommen in ihren optischen Kennzeichen ziemlich nahe überein, z. B. die Oele von der $C_{10}H_{18}$ Reihe, die Aethere der fetten Säuren, Kohlenwasserstoffe und Salzlösungen. Der zweite Einwurf besteht darin, daß es bei Flüssigkeiten von geringer Dispersivkraft nicht leicht ist, die Spectrallinien mit absoluter Sicherheit zu unterscheiden. Diese Schwierigkeit ist jedoch leicht beseitigt, wenn man ein zweites Prisma anbringt, um ein langes Spectrum zu bilden, welches auf das Versuchs-Prisma fällt. Die endliche Dispersion ist dann die Summe der Dispersionen der beiden Prismen, und die Unterscheidung der Spectrallinien hat dann keine Schwierigkeit. Es ist natürlich nothwendig, daß das Hilfsprisma dieselbe Lage habe in beiden Fällen. Zwei oder mehrere Hilfsprismen entweder von Flintglas oder Schwefelkohlenstoff können mit großem Vortheil benutzt werden, doch wird für gewöhnlich eins hinreichend seyn. Sind die Refractions-Indices der Vergleichungsflüssigkeiten zum wenigsten für drei Linien bekannt, so

können die Werthe der Constanten a , b und c in Cauchy's Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

bestimmt werden. Es erübrigt denn nur noch, den Refractions-Index derjenigen Linie zu berechnen, welche denselben Index hat als z. B. die Linie D der untersuchten Flüssigkeit. Dief's ist leicht gethan, wenn man mittelst Kirchhoff's Karte identificirt hat, so dafs ihre Wellenlänge bekannt worden ist. Es wird natürlich oft geschehen, dafs keine Linie der Vergleichungsflüssigkeit genau der für die untersuchte Flüssigkeit gewählten Linie D entspricht. In diesem Fall kann man, wenn keine grofse Genauigkeit erforderlich ist und Hülfprismen gebraucht werden, statt dessen den Index der nächsten Linie anwenden oder ein Fadenmikrometer gebrauchen und interpoliren, um den Index einer coïncidirenden Linie zu erhalten durch Messung des Abstandes der relativen Linie D von einer oder mehreren in dem Vergleichungsspectrum sichtbaren Linien. Das vom Prof. Rood erdachte Ocularstück-Mikrometer¹⁾ würde auch alle erforderliche Genauigkeit gewähren und überdies den Vorzug haben, dafs es viel wohlfeiler ist als ein Fadenmikrometer.

Die obige Methode befähigt uns, den Refractions-Index nur einer einzigen Linie zu bestimmen, wenn nicht das Prisma geleert, gereinigt, getrocknet und die Operation dann mit einer zweiten ausgewählten Linie wiederholt wird. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, habe ich die folgende Modification des Prismas mit vollem Erfolge angewandt. Das Prisma wird durch eine auf seiner brechenden Kante winkelrechte Scheidewand halbirt. Jedes so gebildete Prisma hat an seiner Basis eine durch einen Pfropfen verschließbare Oeffnung, durch welche eine Flüssigkeit ein- und ausgegossen werden kann. Wenn die beiden Glasplatten sorgfältig an den Messingrahmen angekittet sind, haben die beiden Prismen einen gleichen brechenden

1) *American Journ. Ser. III, Vol. VI, p. 44.*

Winkel. Das eine derselben wird dann mit der Vergleichungs-Flüssigkeit gefüllt, das andere mit der Flüssigkeit, deren Indices bestimmt werden sollen. Das Doppelprisma wird nun an dem Stativ des Spectroskops befestigt und die Fläche des Prismas, welche die Vergleichungs-Flüssigkeit enthält, mit einem Metallstreifen bedeckt. Das Spectrum der zu untersuchenden Flüssigkeit wird nun mittelst des Beobachtungs-Fernrohrs gesehen. Man bringt nun irgend eine Linie, z. B. *C*, in die Lage des Ablenkungs-Minimums und ajustirt das Fernrohr bis diese Linie den Raum zwischen den Parallfäden in der Ebene des Diaphragmas des Ocularstücks halbirt. Das Fernrohr wird dann, ohne die Ajustirung zu stören, festgeklemt wie zuvor. Wenn nun die eine Seite des Prismas, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, bedeckt wird mit dem von der anderen Seite des Prismas fortgenommenen Metallstreifen, so wird das Spectrum der Vergleichungs-Flüssigkeit sichtbar, und es läßt sich leicht bestimmen, welche Linie dieses Spectrums in ihrer Lage am nächsten entspreche der Linie *C* des anderen Spectrums. Durch abwechselndes Bedecken der Seiten der beiden Prismen mit dem Metallstreifen wird man für *D*, *E*, *E*, usw. volle oder nahe Coïncidenzen beobachten können und auf diese Weise Data für die Constanten in Cauchy's Dispersionsformel für die untersuchte Flüssigkeit in kurzer Zeit und mit großer Leichtigkeit erhalten. Man muß erwägen, daß bei diesem Proceß die beiden Spectra nicht gleichzeitig gesehen werden können, da ihre Bilder durch das Beobachtungsfernrohr zu einem combinirt werden ¹⁾).

Bei Anwendung der obigen Methoden habe ich Prismen mit Messinggrahmen angewandt und die Glasplatten entweder mit gewöhnlichem Leim oder mit Marineleim aufgekittet, letzteren bei wässrigen Lösungen. Bei gut gearbei-

1) Hr. S. P. Sharples hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß wenn das Objectiv des Beobachtungs-Fernrohrs durch eine cylindrische Linse ersetzt wird, die beiden Spectra gleichzeitig im Gesichtsfeld sichtbar sind.

teten Rahmen wird es ohne Zweifel möglich seyn, die Platten an den Seiten der Prismen so durch Sprungfedern festzuhalten, daß die Prismen vollkommen dicht sind; bei Prismen von deutscher Arbeit habe ich aber dieß nicht finden können.

Der oben beschriebene Proceß gestattet natürlich eine neue Anwendung des Spectroskops zur quantitativen chemischen Analyse, da alle von Landolt mit dem Spectrometer erlangten Resultate mit dem Spectroskop allein erhalten werden können; allein es ist kaum nöthig zu sagen, daß ein gutes Spectrometer ein viel vorzüglicheres Instrument ist, weil es auch als Spectroskop gebraucht werden kann und weil die directen Methoden immer besser sind als die comparativen.

**VII. Ueber Anziehung und Abstossung
durch Licht- und Wärmestrahlen;
vom Dr. F. Neesen.**

Einige Versuche, welche W. Crookes¹⁾ im vergangenen Jahre angestellt, denen sich zu gleicher Zeit unternommene Untersuchungen von Bergner²⁾ anreihen, beschäftigen sich mit eigenthümlichen Erscheinungen der Einwirkungen von Licht- und Wärmestrahlen. Diese Erscheinungen sollten den Glauben erwecken, man hätte in diesen Versuchen mit mechanischen Wirkungen der genannten Strahlen zu thun. Es interessirten die genannten Untersuchungen mich speciell noch besonders, weil ich vor etwa zwei Jahren auf ähnliche Erscheinungen geführt

1) *Proceedings of the Physical Society of London Part. I.*, 1874.

2) Die Anziehung und Abstossung durch Wärme und Licht und die Abstossung durch Schall; von A. Bergner.