wandelt wird, während dagegen bei stärkeren Concentrationen natürlich nur ein ziemlich unbedeutender Theil derselben in dieser Weise verbraucht wird.

Als eine weitere Illustration zu dem oben bewiesenen Gesetze soll endlich noch die Thatsache erwähnt werden, dass die meisten fluorescirenden Substanzen, wie Fluorescein, Magdalaroth, Eosin, Chlorophyll, Aeskulin u. s. w., die in Lösung ein so ausserordentlich starkes Fluorescenzlicht zeigen, in festem Zustande kaum eine Spur davon verrathen, trotzdem ihre Absorption, nach der Farbe der Körper zu urtheilen, auch dann noch den Lösungen gegenüber in normaler Weise zugenommen haben muss. Es ist dies der deutlichste Beweis dafür, dass das Fluorescenzvermögen dieser Körper bei grösstmöglicher Concentration die niedrigste Stufe erreicht.

Wenn dem gegenüber feststeht, dass es eine Menge fester Körper gibt, die ein sehr merkliches Fluorescenzlicht verbreiten, so scheint das letztere auch selbst hier noch in den meisten Fällen einem gleichsam verdünnenden Medium (Krystallwasser oder dergl.) seinen Ursprung zu verdanken; indessen bezieht sich der oft erwähnte Satz bis jetzt natürlich nur auf solche fluorescirende Substanzen, die sich in irgend einem flüssigen Medium gelöst befinden.

Hamburg, Phys. Staatslabor., Winter 1887/88.

**VI. Untersuchung über die Lichtbrechungsverhältnisse des Eises und des unterkühlten Wassers, nebst einem Anhang, die Polarisationsverhältnisse der Grenzcuren der Totalreflexion betreffend;
von C. Pulfrich.**

(Hierzu Taf. II Fig. 6–7.)

Durch die gegenwärtige Untersuchung, welche während des letzten Winters zur Ausführung gelangte, ist die Frage nach einer genauen Kenntniss der beiden Hauptbrechungsexponenten des Eises für die Fraunhofer'schen Linien $A-F$

erledigt und der Gang der Brechungsexponenten des unter 0° unterkühlten Wassers endgültig festgestellt worden.

Letzteres ist besonders deshalb von grossem wissenschaftlichen Interesse, weil die Dichtigkeitscurve des Wassers bei $+4^{\circ}\text{C.}$ ein Maximum hat und für Wasser im unterkühlten Zustande schnell abfällt. Nach der Zusammenstellung von Rossetti¹⁾ kennt man die Dichte des Wassers bis -10° . Die Curve *D* in Fig. 6 ist nach den Rossetti'schen Angaben construiert. Was den Brechungsexponenten betrifft, so ist bekannt, dass derselbe von 0 bis 100° stetig und unbekümmert um das Maximum der Dichte bei $+4^{\circ}$ abnimmt. Dieses Verhalten des Brechungsexponenten wird ja mit Vorliebe herangezogen, wenn es sich darum handelt, die nicht streng richtige Proportionalität des Brechungsexponenten und der Dichte zu erweisen, mit anderen Worten, wenn man die Ausdrücke $(n-1)/d$, resp. $(n^2-1)/d$ nur als angenäherte Constanten hinstellen will.

Sieht man aber bei den Rühlmann'schen Messungen genauer zu, so erkennt man, dass die Curve der Brechungsexponenten vor einem Wendepunkte zu stehen scheint, der vielleicht unterhalb 0° liegt. Rühlmann sagt selbst²⁾, „eine einzelne frühere Bestimmung habe es ihm als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass unter 0° bei flüssigem Wasser der Brechungsexponent wieder abnehme.“

Dem gegenüber stehen die im Jahre 1881 von Damien³⁾ ausgeführten Bestimmungen der Brechungsexponenten des bis -8° unterkühlten Wassers. Damien findet nämlich unter Anwendung des Prismenverfahrens für die drei *H*-Linien eine geringe, aber stetige weitere Zunahme der Brechungsexponenten.

Meine eigenen Beobachtungen haben nun unzweifelhaft das Resultat ergeben, dass in der That ein Maximum auch für den Brechungsexponenten des Wassers besteht, dass dasselbe bei -1 bis -2° liegt, und dass

1) Rossetti, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 268. 1871.

2) Rühlmann, Pogg. Ann. 133. p. 184. 1867.

3) Damien, Ann. de l'école norm. sup. II. 10. p. 275. 1881; Landolt-Börnstein, Physik.-Chemische Tabellen, 1883. p. 205.

unterhalb dieser Temperatur der Brechungsexponent wieder schnell abnimmt. Im Gegensatz zu den Damien'schen Resultaten hat dieses Ergebniss auch die innere Wahrscheinlichkeit für sich. Das Dichtigkeitsmaximum bei 4° findet allgemein seine Erklärung durch die Annahme, dass die einzelnen Wassertheilchen hier schon anfangen, sich in diejenige Lage zurechtzuschieben, welche sie später im Eise einnehmen (vgl. unten p. 337). Wenn man nun auch nicht im Stande sein wird, durch Unterkühlung das Wasser stetig aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand überzuführen¹⁾, so lässt sich doch ein solcher Uebergang denken. Derselbe ist aber für die Dichte und den Brechungsexponenten gleichbedeutend mit einer stetigen Abnahme dieser Grössen. Denn Eis hat sowohl eine kleinere Dichte, als auch einen kleineren Brechungsexponenten als Wasser. Ich füge noch hinzu, dass dieses Resultat, wie Hr. Ketteler²⁾ bereits mitgetheilt hat, in Uebereinstimmung mit der von ihm aufgefundenen Beziehung zwischen Brechungsexponent und Körperdichte sich befindet.

I. Die Brechungsexponenten des Wassers zwischen
+ 10 und -10° Celsius.

Zur Erledigung dieses Theiles der Arbeit erscheint das Flüssigkeitsrefractometer³⁾ besonders geeignet. Dasselbe unterscheidet sich von dem früher beschriebenen Totalrefractometer⁴⁾ nur dadurch, dass an Stelle des drehbaren Cylinders ein feststehendes Prisma von genau 90° gebracht worden ist. Auf dem Prisma, dessen obere Fläche von einer Kugelhaube umgeben ist, ist die zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Glasröhre aufgekittet. Es erfolgt deshalb, unbeschadet der Schärfe der Grenzcurve, der streifende Eintritt über die Kittstelle hinweg.

1) Unter besonders günstigen Umständen hat Dufour (Pogg. Ann. 114. p. 534. 1861) die flüssige Form des Wassers noch bei -20° beobachtet.

2) Ketteler, Wied. Ann. 33. p. 516. Ann. 2. 1888.

3) Pulfrich, Zschr. f. Instrumentenk. Febr. 1888. p. 47.

4) Pulfrich, Wied. Ann. 30. p. 193 u. 487; 31. p. 724. 1887.

Die Beleuchtung geschah in bekannter Weise mit Na-Licht und Linse. Andere Farben anzuwenden versprach für den gegenwärtigen Zweck wenig Erfolg, da schon aus den Damien'schen Zahlen hervorgeht, dass der Verlauf der Curve für alle Farben derselbe ist. Um jede Wärmestrahlung vom Apparate fern zu halten, habe ich meist die Flamme mehr als 3 m weit fortgerückt und in die Brennweite eines Hohlspiegels gebracht. Die Glasröhre wurde mit destillirtem und vor Beginn der Versuchsreihe nochmals ausgekochtem Wasser zum Theil gefüllt und schliesslich mit einer Oelschicht bedeckt. Ein sehr empfindliches und in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheiltes Thermometer stand auf dem Boden des Gefässes.

Da für den zu messenden Austrittswinkel i die Nullstellung constant bleibt, so hat man nur durch Bewegung der Mikrometerschraube den Angaben der Grenzcurve zu folgen und am Theilkreise abzulesen, ohne im übrigen den Apparat zu erschüttern. Ich habe mich für die in Frage kommende Temperaturdifferenz durch directe Versuche von der Constanz des Nullpunktes überzeugt. Da der ganze Apparat an der Abkühlung Theil nahm, so war eine Aenderung des Nullpunktes von vornherein nicht ausgeschlossen. Der Theilkreis besitzt einen Durchmesser von 12 cm, ist in $\frac{1}{2}^{\circ}$ getheilt und lässt mittelst Nonius 1' direct ablesen. Unter Berücksichtigung der benachbarten Theilstriche und bei Vermeidung einer einseitigen Beleuchtung lassen sich halbe und drittel Minuten noch bequem schätzen. Ich habe gefunden, dass die Ablesungsfehler selten den Werth von $\frac{2}{10}'$ überschritten.

Die genaue Einstellung auf die Grenzcurve erfolgt am besten, wenn man dem Fadenkreuz eine solche Lage zur Grenzcurve gibt, dass letztere den Winkel zwischen den beiden Fäden halbirt. Indessen habe ich die Parallelstellung eines Fadens zur Grenze beibehalten, und da es sich nur um relative Verschiebungen handelt, den Durchschnittspunkt des Fadens mit der Ocularblende zur Einstellung verwerthet. Infolge der Krümmung der Curve trifft letztere mit dem Faden unter einem spitzen Winkel zusammen, und so macht sich hier die geringste Verschiebung der Grenzcurve sofort

bemerkbar. Ich habe oft noch kleine Verschiebungen beobachten können, die der Theilkreis nicht mehr abzulesen gestattete. Es wurde deshalb jedesmal eine Bemerkung mit in das Beobachtungsprotocoll aufgenommen darüber, ob sich die Grenzcurve in dem einen oder anderen Sinne verschoben hatte.

Im Anfang ist es mir selten gelungen, die Unterkühlung tiefer als -5° zu treiben. Die Abkühlung geschah durch Oeffnen des Fensters oder durch Bespritzen eines um die Glasröhre gewickelten Tuchstreifens mit Aether. Besonders im letzteren Falle lag der Grund des Misslingens in dem Umstande, dass die Abkühlung zu schnell und zu unregelmässig erfolgte. Aber in allen diesen oft wiederholten Versuchen habe ich das in der Einleitung hervorgehobene Resultat bestätigt gefunden. Bei fallender Temperatur verschob sich die Grenzcurve stets, bis sie bei etwa 0° bis -3° eine constante Lage beibehielt, um dann bei weiterem Sinken der Temperatur wieder in umgekehrter Richtung sich zu bewegen. Um diese Umkehrung der Bewegungsrichtung zu erkennen, hat man also nur auf die relative Lage der Curve zum Fadenkreuz zu achten, ohne sich im übrigen um den Theilkreis zu kümmern.

Es kam somit nur darauf an, durch eine geregelte und langsame Abkühlung des Beobachtungsraumes den Eintritt des Gefrierens noch weiter nach unten zu rücken und die Lage des Maximums genauer zu präcisiren. Es ist mir denn auch schliesslich, indem ich das Fenster zuerst nur wenig, nach und nach immer mehr öffnete, gelungen, noch bei -8° Einstellung und Ablesung auszuführen. Das plötzlich eingetretene Thauwetter hat eine weitere Verfolgung der Sache vereitelt.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Einige Stunden vor Beginn der Versuchsreihe war der Apparat in dem durch Gasflammen auf $+5^{\circ}$ erwärmten Raume aufgestellt. Auch das Wasser hatte im Augenblick des Eingiessens diese Temperatur. Ueber den Zutritt der kalten Luft gaben mehrere im Zimmer aufgehängte Thermometer genügenden Aufschluss. Die in der Tabelle verzeichnete

Columnne „Temperatur der Luft“ bezieht sich auf die Angaben eines in unmittelbarer Nähe des Apparates aufgehängten Thermometers. Diese Zahlen ermöglichen die Reduction der Brechungsexponenten auf den leeren Raum. Hierdurch und durch den Umstand, dass der Temperaturwechsel auch auf den Brechungsexponenten des Glases einen kleinen Einfluss ausübt, erfährt das Maximum der Brechungsexponenten eine wenn auch nur geringe Verschiebung. Selbstverständlich sind die Thermometer in Bezug auf die Lage des Nullpunktes sorgfältig revidirt worden.

Versuchsreihe in der Nacht vom 1.—2. Februar 1888.

Zeit	Temp. der Luft	Temp. d. Wassers	Austrittswinkel <i>i</i>	
11 ^h 10 ^m	+ 4,0 ^o	+ 4,7 ^o	65 ^o	34,3'
11 30	+ 2,6	+ 4,0	—	34,0
11 50	+ 1,0	+ 2,8	—	33,6
12 —	— 0,8	+ 2,0	—	33,4
12 25	— 1,7	+ 1,0	—	33,2
12 46	— 1,7	— 0,1	—	33,1
1 10	— 2,6	— 1,2	—	33,0
1 27	— 5,2	— 2,3	—	33,0
1 50	— 5,6	— 3,4	—	33,3
2 17	— 6,5	— 4,4	—	33,5
2 53	— 7,6	— 5,7	—	33,9
3 12	— 7,7	— 6,1	—	34,0
3 33	— 9,0	— 6,8	—	34,4
3 51	— 9,0	— 7,2	—	34,6
4 18	— 9,2	— 8,0	65 ^o	35,0
4 45	— 10,0	— 0,4	—	—

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, nimmt der Austrittswinkel *i* des Grenzstrahles zuerst ab und steigt dann wieder um 2'. Als ich zum letzten mal nachsah, war die Flüssigkeit unterdessen gefroren; es muss das Gefrieren bei ungefähr $-8,5^{\circ}$, und zwar einige Zeit vor dem Betreten des Raumes eingetreten sein, da das Thermometer bereits auf $-0,4^{\circ}$ stand und fortwährend fiel.

Die Grenzcurve war nun natürlich völlig verschwunden; als aber das Fernrohr um mehr als 5° gesenkt wurde, traten deutlich und mit sehr grosser Klarheit die dem ordentlichen und ausserordentlichen Strahle entsprechenden Grenzcurven des Eises hervor. Wir werden auf diese Dinge in dem zwei-

ten Theile der Arbeit zurückkommen, hier sind die gemessenen Austrittswinkel i und die nach der bekannten Formel berechneten Brechungsexponenten. Für das Prisma ist $N_D = 1,61511$.

	i	$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$
Wasser (0°)	$65^\circ 33,1'$	1,33411
Eis $\left\{ \begin{array}{l} e \quad \wedge \\ \quad \vee \\ o \quad \times \end{array} \right.$	$70 \quad 46,0$	1,31038
	$71 \quad 5,0$	1,30937

Für Wasser wurden die Beobachtungen noch oberhalb 4° fortgesetzt und schliesslich sämtliche Austrittswinkel i graphisch ausgeglichen. In der Zeichnung entsprechen $1/10^\circ$ für t und $1/10'$ für i je 1 mm. Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle aufgenommenen Werthe Δi erhalten.

Brechungsexponenten des Wassers
zwischen $+10$ und -10° C.

t°	Δi gegen $65^\circ 33,0'$	Brechungs- exponent n	t°	Δi	Brechungs- exponent n
$+10^\circ$	$+3,9'$	1,33380	0°	$+0,1'$	1,33411
$+9$	$+3,3$	385	-1	$0,0$	412
$+8$	$+2,8$	389	-2	$0,0$	412
$+7$	$+2,4$	392	-3	$+0,15$	410
$+6$	$+1,9$	396	-4	$+0,4$	409
$+5$	$+1,4$	400	-5	$+0,6$	407
$+4$	$+1,0$	404	-6	$+1,0$	404
$+3$	$+0,7$	406	-7	$+1,4$	400
$+2$	$+0,4$	409	-8	$+2,0$	395
$+1$	$+0,2$	410	-9	$+2,7$	390
0	$+0,1$	1,33411	-10	$+3,4$	1,33384

Die für -9° und -10° angegebenen Zahlen sind durch Extrapoliren erhalten, können aber auf $1/10'$ bis $2/10'$ richtig verbürgt werden. 1' Aenderung des Winkels i ändert den Brechungsexponenten um 8,2 Einheiten der 5. Decimale.

Hiernach liegt das Maximum des Brechungsexponenten bei ungefähr $-1,5^\circ$ C. Die Curve n in Fig. 6 ist augenscheinlich unsymmetrisch; auch ein Vergleich der Werthe Δi in obiger Tabelle für die correspondirenden Beobachtungen bei $+5$ und -8° , bei $+7$ und -10° lässt das erkennen. Für

die Temperaturen von 0 bis $+10^{\circ}$ hat Rühlmann einen schwächeren Abfall der Curve beobachtet, sodass im Vergleich mit dessen Beobachtungen die Unsymmetrie noch stärker hervortritt. Dem unsymmetrischen Verlauf der Dichtigkeitscurve zu beiden Seiten des Maximums entspricht somit ein ebensolcher für den Brechungsexponenten. Dass der absolute Werth des Brechungsexponenten für 0° geringe Unterschiede gegen Rühlmann und andere Beobachter zeigt, kommt natürlich hier nicht in Betracht.

II. Die Doppelbrechung des Eises.

Es existiren nur wenige Bestimmungen der beiden Hauptbrechungsexponenten des Eises. Reusch¹⁾ hat nach der bekannten Ablenkungsmethode an einem Eisprisma von 60° Messungen ausgeführt, die sich aber nur auf rothes, grünes und violettes Licht beziehen. Seine Zahlen dürfen im übrigen als recht genau angesehen werden; insbesondere passen die für rothes Licht erhaltenen Indices $n_o = 1,3060$ und $n_e = 1,3073$ in die Versuchsreihe weiter unten gut hinein. Weit weniger genau sind die Meyer'schen Zahlen²⁾, die sich aber auf Licht von bekannter Wellenlänge (Li, Na und Tl-Flamme) beziehen. Auch ist durch diese letzteren Versuche, welche Meyer mit dem Kohlrausch'schen Totalreflectometer ausgeführt hat, der Beweis erbracht, dass die Methode der Totalreflexion zum Studium der Doppelbrechung des Eises verwendet werden kann.

Es war mir deshalb nicht uninteressant, die Hauptbrechungsexponenten des Eises mit dem von mir construirten Totalreflectometer zu bestimmen. Der Apparat hat natürlich schnell und sicher auf die ihm vorgelegte Frage geantwortet. Ich könnte deshalb mit der Mittheilung der erhaltenen Werthe den Aufsatz beenden, halte es aber für angebracht, etwas näher auf die Sache einzugehen.

Diejenige Form der Objecte, welche sich am vorteilhaftesten zur Untersuchung mit dem Totalreflectometer eignet,

1) Reusch, Pogg. Ann. 121. p. 573. 1864.

2) Meyer, Wied. Ann. 31. p. 321. 1887.

ist die eines Cylinders mit polirter Grundfläche. Es wurden deshalb mittelst einer erwärmten Metallröhre von etwa 15 mm Durchmesser aus einer homogenen, 2 Finger dicken Eisplatte die Cylinder herausgeschnitten und die Politur der Planfläche auf einer über 0° erwärmten Glasscheibe erzeugt. Da die Temperatur des Zimmers weit unter dem Gefrierpunkte lag, so war es möglich, die Kante des Eiscylinders recht scharf zu erhalten. Vor dem Auflegen des Eispräparates auf den schwach brechbaren Glascylinder des Totalreflectometers ($N_D = 1,61292$) wurde die Eisfläche durch leichtes Anhauchen mit einer dünnen Wasserschicht überzogen und nun der Eiscylinder schnell aufgesetzt. Zuviel Wasser stört hier, wie früher, ungemein, da dasselbe seitwärts hervortritt und durch den sich bildenden Meniscus den streifenden Eintritt des Lichtes vereitelt. Nach wenigen Augenblicken war das Ganze zusammengefroren.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, hat natürlich die dünne Wasserschicht auf die Sichtbarkeit der beiden Grenzcurven des Eises keinen Einfluss. Denn sie spielt in Bezug auf Eis ($N > n_0$ und n_e) dieselbe Rolle, wie früher etwa Monobromnaphtalin für Gyps. Auch die Erscheinung ist ähnlich wie dort, indem mit der oberen, dem Wasser zugehörigen Grenzcurve das System von Interferenzstreifen beginnt, und tiefer unten die nahe zusammenliegenden Grenzcurven des Eises folgen. Praktisch ist aber die Sichtbarkeit des letzteren dadurch erschwert, dass die Interferenzstreifen parallel mit den Grenzen verlaufen und diese überdecken.

Vom Augenblick des Zusammenfrierens an tritt die Eisfläche mit dem Cylinder (vgl. unten) in directe Berührung; es waren deshalb dann nur die Grenzcurven des Eises sichtbar, diese selbst aber mit grosser Klarheit und Schärfe.

Zum besseren Verständniss des Folgenden sei es gestattet, einige Worte über das optische Verhalten einer Eisplatte den Resultaten, welche das Studium der Grenzcurven ergeben hat, vor auszuschicken.

Bringt man in einem nicht zu engen Gefäss gut ausgekochtes Wasser zum Gefrieren, so zeigen besonders diejenigen Theile der Eisplatte, welche einigermassen weit vom

Rande fortstehen, unter das Polarisationsmikroskop gebracht, das dunkle Kreuz mit den farbigen Ringen in der schönsten Regelmässigkeit. Eine 3—4 mm dickè Eisplatte liefert dieselbe Figur wie eine $\frac{1}{3}$ mm dicke Quarzplatte senkrecht zur Axe. Beide combinirt, ergeben eine Verengerung des Ring-systems und deshalb den übereinstimmenden Charakter der Doppelbrechung. Eis ist also positiv einaxig wie Quarz. Die optische Axe steht senkrecht zur Gefrierfläche.

Ich habe mich nun nicht darauf beschränkt, Eiscylinder herzustellen, deren Grundflächen senkrecht zur optischen Axe liegen, wie die natürliche Eisfläche selbst, sondern auch solche Flächen untersucht, die parallel oder geneigt zur optischen Axe verlaufen. In allen Fällen entsprach die Bewegung der oberen extraordinären Curve vollständig den Erscheinungen, wie sie früher¹⁾ für die gleich gelegenen Schriffe bei Quarz beobachtet wurden. Insbesondere zeigte die parallel der Axe polirte Fläche die bekannte Wanderung der oberen Curve zwischen den beiden Extremlagen und die zweimalige Vereinigung mit der unteren bei einer ganzen Umdrehung. Auch die Prüfung der Polarisationsverhältnisse der Grenzcurven mit vorgehaltenem Nicol lieferte für Eis und Quarz übereinstimmende Resultate.²⁾ — Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass die dünne Wasserschicht nach ihrem Festwerden sich auch in optischer Beziehung als integrirender Bestandtheil des Eiskrystalles erwiesen hat.

In der folgenden Tabelle sind die Brechungsindices des Glasacylinders, die gemessenen Austrittswinkel i , die Hauptbrechungsindices des Eises n_o und n_e und deren Differenzen Δ zusammengestellt. Die letzteren Werthe Δ dürfen als constant angesehen werden. Für Quarz ist $\Delta = 0,00912$, woraus sich ergibt, dass die Doppelbrechung des Quarzes etwa siebenmal so gross ist, als die des Eises.

Für Li-, Na- und TI-Licht wurde das ungeänderte Ocular benutzt, bei Anwendung von Sonnenlicht das Spectroskop eingeschoben. Im letzteren Falle habe ich die Strahlen der untergehenden Sonne verwerthet und auf diese Weise das

1) Pulfrich, l. c. I. Mitth. p. 206.

2) Hierüber vgl. die ergänzenden Bemerkungen weiter unten, p. 338.

Eisobject vor der Erwärmung geschützt. In den mond hellen Nächten des Januar wurde auch die Anwendung von Mondlicht versucht; indessen traten nur für die mittleren Theile des Spectrums die Fraunhofer'schen Linien deutlich hervor.

Die Hauptbrechungsexponenten des Eises.

Linie	N	i_e	i_o	n_e	n_o	Δ
<i>A</i>	—	—	—	(1,30626)	(1,30496)	—
<i>a</i>	—	—	—	(1,30710)	(1,30580)	—
<i>B</i>	1,60646	68° 54,5'	69° 12'	1,30775	1,30645	0,00130
<i>Li</i>	1,60731	69 5,0	69 23,0	1,30802	1,30669	133
<i>C</i>	1,60822	69 12,0	69 32,0	1,30861	1,30715	146
<i>D</i>	1,61292	70 7,0	70 25,0	1,31041	1,30911	130
<i>Tl</i>	1,61832	71 14,0	71 35,5	1,31242	1,31098	144
<i>E</i>	1,61919	71 25,0	71 45,5	1,31276	1,31140	136
<i>F</i>	1,62478	72 41,5	73 2,5	1,31473	1,31335	0,00138

Die Hauptbrechungsexponenten des Eises sind in Fig. 7 graphisch verzeichnet und zum Vergleich die Curve für Wasser beigegeben. Aus dem parallelen Verlauf der drei Curven geht schon hervor, dass Wasser und Eis keine grossen Unterschiede bezüglich der Dispersion haben können. Deutlicher tritt dies aus der folgenden Tabelle hervor. Die Zahlen in den Horizontalcolumnen (die Differenzen von n) sind offenbar identisch. Unter der Voraussetzung, dass dies auch für das Gebiet von *A* bis *B* zutrifft, sind die eingeklammerten Werthe n_o und n_e in der vorletzten Tabelle erhalten. —

Die Dispersion für Wasser und Eis.

Abstand	Wasser (19,5°)	Wasser (18,8°)	E i s	
	v. d. Willigen	Fraunhofer	<i>o</i>	<i>e</i>
<i>A — a</i>	0,00034	—	—	—
<i>a — B</i>	65	—	—	—
<i>B — C</i>	74	77	70	86
<i>C — D</i>	185	187	196	180
<i>D — E</i>	220	227	229	235
<i>E — F</i>	0,00193	197	195	197
<i>B — F</i>	0,00672	688	690	698

Die für *D* erhaltenen Zahlen n_o und n_e fallen mit den p. 332 angegebenen nahe zusammen. Wir kommen noch einmal auf jenen Versuch zurück.

Aus den Polarisationsverhältnissen der beiden n_o und n_e entsprechenden Grenzen geht hervor, dass die erhaltene Eisfläche senkrecht zur optischen Axe sich befindet. Wir haben also hier das Resultat, das durch den plötzlichen Uebergang aus dem unterkühlten in den festen Zustand die horizontal liegende Fläche eine bestimmte Lage zur optischen Axe besitzt. Man kann nun nicht voraussetzen, dass die einzelnen Theilchen sich erst im Moment des Gefrierens in ihre Lage, die sie später im Krystall einnehmen, zurecht gefunden haben; unter dem Einfluss der Schwere muss dieser Uebergang sich langsam vorbereiten. Wenn aber diese, schon p. 328 berührte Ansicht die richtige ist, und man nicht die weitere Annahme hinzufügt, dass auch jedes Theilchen in seiner Gestalt eine auf den festen Zustand vorbereitende Aenderung erfährt, so wird jedenfalls der Zweifel berechtigt sein, ob bei bewegtem Wasser unterhalb 4° noch dieselben Dichtigkeitsverhältnisse vorwalten, wie bei ruhendem. Beide Annahmen einer Gestalts- und einer Lagenänderung eines jeden Theilchens gehören deshalb nothwendig zusammen.

Ob es möglich sein wird, auch bei anderen Flüssigkeiten als Wasser durch Unterkühlung ähnliche Resultate zu erzielen, oder ob dies nur bei Wasser infolge des Dichtigkeitsmaximums bei 4° der Fall ist, verdient offenbar eine besondere Untersuchung.

Anhang. — Ich habe in neuester Zeit die Polarisationsverhältnisse der Grenzcurven der Totalreflexion bei ein- und zweiachsigten Krystallen zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, möchte mir aber die ausführliche Mittheilung dieser Studien für einen späteren Aufsatz vorbehalten. Im Anschluss an die obigen Eisversuche sei es gestattet, schon jetzt einige kurze und ergänzende Bemerkungen über diese Dinge einzuschieben.

Die Grenzcurven des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles sind im allgemeinen senkrecht zu einander polarisirt. In den früheren Tabellen und Zeichnungen¹⁾ habe ich dem

1) Vgl. C. Pulfrich, Wied. Ann. I. Mitth. 30. p. 205. Taf. II. Fig. 13 u. 14; II. Mitth. 30. p. 496. Taf. V. Fig. 9.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIV.

ordinären und extraordinären Strahle einen vertical-, resp. horizontalgestellten Doppelpfeil beigefügt, um damit anzuzeigen, dass jedesmal dann, wenn die Grenze deutlich sichtbar war, der Hauptschnitt des vorgehaltenen Nicols senkrecht oder parallel zur Grenzcurve stand. Es ergab sich damals aus der Bewegung der oberen oder unteren Grenzcurve der positive oder negative Charakter der Doppelbrechung unmittelbar (Quarz, Kalkspath). Aber auch die Untersuchung mit Nicol gibt ein ausreichendes Mittel an die Hand, die Art der Doppelbrechung zu erkennen und selbst dann, wenn, wie es bei einer Fläche senkrecht zur Axe der Fall ist, die extraordinäre Curve ihre Lage nicht ändert. Es gilt allgemein:

Ist die Fläche des Krystalls	so steht der Nicol	
	für d. ord. Strahl	f. d. ausserord. Strahl
parallel zur Axe	$\updownarrow$	$\leftarrow\rightarrow$
senkrecht „ „	$\leftarrow\rightarrow$	$\updownarrow$

Bei einer Fläche parallel zur Axe ist also die $\updownarrow$ Stellung, bei einer solchen senkrecht zur Axe die $\leftarrow\rightarrow$ Stellung das Erkennungsmittel des ordentlichen Strahles. Für unsere durch Unterkühlung erhaltene Eisfläche (p. 331 u. 332) war umgekehrt der Charakter der Doppelbrechung bekannt; aus der Stellung des Nicols ergab sich dann die senkrechte Lage der Eisfläche zur optischen Axe.

Ungleich complicirter erscheinen auf den ersten Blick die Polarisationsverhältnisse bei Flächen, die unter einem Winkel geneigt zur optischen Axe stehen. Die beiden Curven bleiben auch hier im grossen und ganzen senkrecht zu einander polarisirt. Jedoch ändert im Gegensatz zu vorhin der Hauptschnitt des Nicols bei einer Drehung der Verticalaxe des Apparates stets seine Lage zur Grenzcurve, auch für den ordentlichen Strahl. In derjenigen Lage, in welcher die beiden Curven die grösste Annäherung haben, bleibt aber die $\leftarrow\rightarrow$ Stellung des Nicols ein Merkzeichen des ordentlichen Strahles. Der Durchgang des Hauptschnittes durch die Ho-

horizontalstellung vollzieht sich für Flächen, die nahe parallel der optischen Axe sind, sehr rasch; und wenn schliesslich die Fläche genau parallel zur optischen Axe verläuft, kommt für den ganzen Verlauf der ordinären Curve die verticale Stellung des Hauptschnittes zur Geltung.

Die Untersuchung der Polarisationsverhältnisse wird mit dem Totalreflectometer in der Weise geführt, dass für eine Anzahl genau orientirter Schlitze ein- und zweiachziger Krystalle die Polarisationsrichtung zur Grenzcurve mittelst eines vor dem Fernrohr aufgestellten und drehbaren Nicols bestimmt wird. Für einaxige Krystalle (die Beobachtungen beziehen sich vorzugsweise auf Quarz) ist es mir bereits gelungen, durch eine einfache geometrische Construction die oben besprochenen verwickelten Polarisationserscheinungen, deren allgemeine Behandlung vom Standpunkte der Theorie grosse Schwierigkeiten bietet, in übersichtlicher Form zur Anschauung zu bringen.

Die Grenzcurven der Totalreflexion bilden nämlich in ihrer Gesammtheit für beliebig gelegene Schlitze eines einaxigen Krystalles ein der Fresnel'schen Wellenfläche¹⁾ ähnliches Rotationsellipsoid für den extraordinären Strahl und eine ein- oder umbeschriebene Kugel für den ordinären. Die Radienvectoren der Kugel fallen in ihrer Richtung mit den zugehörigen in der Trennungsfläche sich bewegenden Strahlen zusammen; bei sehr schwacher Doppelbrechung kann das auch mit grosser Annäherung für den extraordinären Strahl angenommen werden. Legt man nun auf der Oberfläche der Kugel in Bezug auf die optische Axe ein System von Parallel- und Meridiankreisen fest, so stellt für jeden Ort und für jede Schnittfläche die Neigung der sich unter 90° kreuzenden Kreise zur Grenzcurve die dem zugehörigen Radiusvector (Strahl) entsprechende Polarisationsrichtung dar. An einem Modell lassen sich die oben durch Beobachtung abgeleiteten Erscheinungen ohne weiteres entwickeln. In Bezug auf die optische Axe des Krystalls bleiben also die Polarisationsrichtungen constant, nur die Grenzcurve ist es, welche

1) Verdet-Exner, Optik. 1. p. 432.

ihre Lage zum Hauptschnitt ändert. Für den Strahl, welcher sich parallel der Axe des Krystalls bewegt, bleibt bekanntlich die Lage der Polarisationsrichtung unbestimmt. Die in Anwendung gebrachte Construction gibt auch hierüber Aufschluss.

Wenn man bedenkt, in welch' einfacher und für alle möglichen Fälle gültiger Weise die Untersuchung der Grenzcurven das bekannte Gesetz verificirt haben, dass die Polarisationsebenen des ordentlich und ausserordentlich gebrochenen Strahles nahezu senkrecht zu einander stehen, so wird man nicht zweifeln, dass die Untersuchung zweiaxiger Krystalle zu ähnlichen einfachen Ergebnissen führen wird. Dass das Totalreflectometer in einer so fruchtbringenden Weise auch nach dieser Richtung hin sich erwiesen hat, ist mehr, als ich anfangs zu hoffen gewagt habe. Einiges Bedenken verursacht mir noch die im Prisma des Fernrohrs erlittene Spiegelung der Lichtstrahlen, und ob es nicht angebracht sein wird, sofern es sich um genaue Messungen bei stark doppelbrechenden Krystallen handelt, das Prisma aus dem Fernrohr zu entfernen oder aber dem Kohlrausch'schen Verfahren den Vorzug zu geben.

Bonn, im Februar 1888.

VII. *Ueber den Pleochroismus pflanzlicher Zellmembranen; von H. Ambronn,*

Privatdocent der Botanik zu Leipzig.

Die pflanzlichen Zellmembranen verhalten sich bekanntlich wie optisch anisotrope Körper. Worauf diese Anisotropie beruht, ist noch nicht sicher festgestellt; während nach der einen Theorie die sogenannten Micelle selbst doppelbrechend sein sollen, wird von anderen nicht die Structur dieser Molecülgruppen, sondern vielmehr ihre gesetzmässige Anordnung als Ursache der Doppelbrechung angesehen.¹⁾

1) Als wichtigste Literatur über diese Frage vgl. Nägeli, Botan. Mittheilungen. 1. p. 183. Aus den Mitth. der k. bayr. Acad. der