V. Ueber den Einfluss der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes; von P. Glan.

Der Einfluss der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes ist mehrfach untersucht worden. Beer¹⁾ bestimmte die Absorptionscoëfficienten für das von rothem Glase hindurchgelassene Licht für Lösungen von verschiedenem Salzgehalt; er fand sie für dieselbe Menge der absorbirenden Flüssigkeit aus Beobachtungen an dünneren oder concentrirteren Lösungen berechnet nicht merklich verschieden. Seine concentrirtesten Lösungen sind indess bis auf eine Ausnahme schon sehr stark verdünnt und so könnten seine Beobachtungen nur zeigen, dass Zusatz von Wasser zu stark verdünnten Lösungen die Absorption nicht merklich ändert.

Bunsen und Roscoe²⁾ haben dann dieselbe Frage für die auf Chlorknallgas chemisch wirkenden Strahlen untersucht, und zwar für Lösungen von rother Tinte in Wasser. Sie untersuchten, wie sich aus den Zahlen ergibt, die sie für die Länge der bei den verschiedenen Versuchen benutzten Röhren und für die Dichtigkeiten angaben, die Absorption gleicher Mengen rother Tinte mit verschiedenen Mengen Wasser gemischt. Drei Röhren von der Länge h , in denen die Dichtigkeit der absorbirenden Substanz e war, ergaben für das Verhältniss b des durchgegangenen zum auffallenden Lichte folgende Zahlen:

$h = 11,8$	mm	$27,4$	mm	$83,8$	mm
$e = 1,000$		$0,4306$		$0,1408$	
$b = 0,578$		$0,582$		$0,592$	

Danach scheinen die dünneren Lösungen etwas weniger zu absorbiren. Die Unterschiede sind indess so klein, dass

---

1) Pogg. Ann. LXXXVI. p. 78. 1852.

2) Pogg. Ann. CI. p. 248. 1857.

sie von verschiedenem Staubgehalte der Lösungen herühren können.

Zöllner¹⁾ hat dann eine alle Farben gleichmässig schwächende Mischung der schwefelsauren Salze des Nickels, Kobalts und Kupfers untersucht und für die von der gleichen Stoffmenge absorbirte Menge weissen Lichtes denselben Werth aus dünneren und dichterem Lösungen gefunden.

Ich selbst²⁾ habe ausser den wässerigen Lösungen von Kochsalz, doppeltchromsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd die Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff untersucht. Ich bestimmte den Schwächungscoefficienten für eine 1 cm dicke Schicht der absorbirenden Flüssigkeiten aus verschiedenen verdünnten Lösungen für das durch rothes Glas gegangene Lampenlicht, berechnete dann aus den dichterem Lösungen den für die verdünnteren und verglich die so erhaltenen Werthe mit den beobachteten. Die beobachteten waren stets etwas grösser als die berechneten, und ich glaubte daraus schliessen zu dürfen, dass gleiche Mengen absorbirender Flüssigkeiten im Zustande grösserer Dichtigkeit mehr absorbiren.

Zöllner³⁾ hat indess gegen die Versuche, die mit Licht angestellt sind, das durch farbige Gläser gegangen ist, hervorgehoben, dass solche Gläser, strenge genommen, stets alle Strahlen nur mit verschiedener Intensität hindurchlassen, so dass für eine hinreichend geringe Lichtmenge oder genügende Dicke des Glases die am stärksten abgeschwächten Strahlen für das Auge weniger wahrnehmbar seien. Bezeichnet dann J_λ die in einem gegebenen Spectrum der Wellenlänge λ zugehörige Intensität, A_λ den Absorptionscoefficienten eines gefärbten Mediums für dieselbe Wellenlänge und die Einheit der Dichte, so ist bei einer Dichte σ des absorbirenden Mediums unter Voraus-

---

1) Pogg. Ann. CIX. p. 255.

2) Pogg. Ann. CXLI. p. 68.

3) Pogg. Ann. CXLII. p. 92.

setzung des Absorptionsgesetzes die Menge des hindurchgelassenen Lichtes:

$$\int d\lambda J_\lambda (1 - A_\lambda)^\sigma,$$

wo J_λ und A_λ Functionen von λ sind und das Integral über alle dem Spectrum entsprechenden Werthe von λ auszudehnen ist. Für einen bestimmten Werth von σ liesse sich nun zwar stets der Werth eines mittleren Absorptionscoëfficienten B finden, welcher der folgenden Gleichung Genüge leistet:

$$\int d\lambda J_\lambda (1 - A_\lambda)^\sigma = (1 - B)^\sigma \int d\lambda J_\lambda.$$

Der in dieser Weise berechnete Werth von B kann indess nicht constant sein für andere Werthe von σ und somit würde aus dem Unterschiede der aus dichterem für dünnere Lösungen berechneten und der an letzteren direct beobachteten Absorptionscoëfficienten noch nicht zu schliessen sein, dass eine Vermehrung der vom Licht durchlaufenen Menge des absorbirenden Stoffes durch veränderte Dichtigkeit anders wirke als eine entsprechende Vergrösserung der Dicke der durchlaufenen Schicht.

Von diesem Einwande frei sind die Beobachtungen von Vierordt¹⁾, der homogenes Licht benutzt hat. Er bestimmte das Verhältniss aus dem Absorptionscoëfficienten und der Dichtigkeit nach dem Vorgange von Bunsen und Roscoe aus verschiedenen concentrirten Lösungen, besonders für Chromalaun. Er fand bei der Dichte d für Strahlen, die zwischen D und E liegen:

d	Absorptionsverhältniss.	d	Absorptionsverhältniss.
32	0,05515	8	0,05364
16	0,05588	4	0,05354

und für Strahlen zwischen F und G :

d	Absorptionsverhältniss.	d	Absorptionsverhältniss.
32	0,07547	8	0,07099
16	0,07722	4	0,07583

---

1) Die Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung des farbigen Lichtes. Tübingen 1873.

Danach wirkte bei diesem Salze eine Veränderung der Dichtigkeit auf die Menge des absorbirten Lichtes nicht anders als eine entsprechende Veränderung der Dicke. In einer späteren Arbeit¹⁾ hat er dasselbe Verhältniss für alle Farben des Spectrums für Syrup bestimmt und zwar zum Theil mehrfach aus verschiedenen verdünnten Lösungen. Die Werthe aus Lösungen, die auf ein Viertel verdünnt waren, unterscheiden sich wie die vorher angegebenen Zahlen nur um einige Tausendtel von den aus verdünnteren Lösungen berechneten. Die aus einer Lösung (von der Concentration ein Halb bestimmten Werthe und die aus einer Lösung von der Concentration ein Viertel, Lösungen, deren Zähigkeiten sich viel mehr unterscheiden als zweier in demselben Concentrationsverhältniss stehender dünnerer Lösungen sind dagegen merklich verschieden. So ergab sich für Strahlen, die zwischen *C* und *D* liegen:

Concentration.	Absorptionsverhältniss.
$\frac{1}{2}$	0,490
$\frac{1}{4}$	0,452

In Pogg. Ann. CLV. p. 97 befindet sich ferner eine kurze Angabe von Wernicke, nach der die Extinctionscoëfficienten des Fuchsins in Lösungen nicht denen des festen Fuchsins gleich sind. Die grössten Extinctionscoëfficienten der grünen Strahlen sind beim festen Fuchsin etwas kleiner, die anderen etwas grösser als bei den Lösungen, so dass die ganze Absorptionsbande bei der festen Substanz geringere Unterschiede der Extinctionscoëfficienten darbietet.

Endlich bin ich nach Beendigung meiner Beobachtungen durch eine freundliche Mittheilung des Hrn. Dr. Sklarek auf eine Arbeit von Lippich²⁾ aufmerksam gemacht worden, nach der das Spectrum einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Didymoxyd anders ist als das

1) Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik etc. Tübingen 1876. p. 2.

2) Wien. Akad. Anz. 1876. p. 93.

einer verdünnten Lösung derselben Substanz. In ersterer ist ein Streifen im Gelb und einer im Grün nach dem rothen Ende hin viel weiter reichend als in letzterer, während nach Blau beide Streifen gleich sind, und ausserdem ist die Vertheilung der Helligkeiten in beiden Spectren verschieden. Die Einzelheiten des Versuches, sowie Versuche mit anderen Substanzen verspricht Lippich später mitzutheilen. Ich habe die Arbeit selbst nicht einsehen können und berichte daher hier nach der mir gewordenen Mittheilung.

Fasst man die Gesammtheit der an Flüssigkeiten gemachten Beobachtungen zusammen, so ergeben sie zum Theil einen Einfluss der Dichtigkeit, zum Theil nicht. Ich habe es daher nicht für unnöthig gehalten, neue Beobachtungen mit homogenem Lichte anzustellen. Vor allem schien es mir wünschenswerth, die Beobachtungen so einzurichten, dass eine Veränderung der Absorptionscoefficienten nicht unbemerkt bleibe, bei der sich mit zunehmender Verdünnung die Werthe der Absorptionscoefficienten verschieben, bei der also in dünneren Lösungen dieselben Werthe Strahlen von etwas anderer Wellenlänge entsprechen als in dichteren. Zur Auffindung einer derartigen Veränderung eignen sich besonders Beobachtungen in Theilen des Spectrums, in denen sich die Absorptionscoefficienten sehr rasch ändern, und ich habe daher bei allen untersuchten Flüssigkeiten stets auch an Stellen des Spectrums beobachtet, an denen sich eine rasche Aenderung der Absorptionscoefficienten erkennen liess, auch wenn das Licht nur durch eine einige Millimeter dicke Schicht der absorbirenden Flüssigkeit gegangen war.

Ich habe bei den Versuchen alle Ursachen zu beseitigen gesucht, die ausser der Dichtigkeit die Menge des von einem Körper hindurchgelassenen Lichtes zu ändern vermögen, um so den Einfluss einer Veränderung der Dichtigkeit allein beobachten zu können. Hierzu wurden die Versuche in folgender Weise angeordnet. Die Flamme einer Petroleumlampe wurde in den Brennpunkt 0 Taf. I

Fig. 3 einer Linse von 164 mm Brennweite gestellt, ein etwa 45° gegen die Horizontale geneigter Spiegel reflectirte das parallel aus der Linse austretende Licht senkrecht nach oben. Ueber dem Spiegel stand auf Holzleisten das zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten bestimmte Glasgefäß, ein kubisches Gefäß von 84 mm Seite auf vier Stellschrauben. Das Gefäß wurde auf vier an den Leisten markirten Punkten aufgesetzt und seine Bodenplatte mittelst der Wasserwage horizontal gestellt; dann wurde auf den Boden des Gefäßes ein versilberter Glaspiegel aufgelegt und Linse und Flamme so eingestellt, dass das von der Mitte der Flamme ausgehende und vom Silberspiegel reflectirte Licht wieder zur Mitte der Flamme zurückkehrte. Die nachher in das Gefäß gegossene Flüssigkeit ist dann in der Mitte oben und unten von parallelen Ebenen begrenzt und das Licht tritt senkrecht oder nahezu senkrecht in sie ein. Oberhalb des Gefäßes befindet sich ein zweiter Spiegel, der das senkrecht nach oben aus dem Gefäß austretende Licht in horizontaler Richtung zum Photometer reflectirt. Als Photometer habe ich den in diesen Annalen ¹⁾ beschriebenen Apparat benutzt, der die photometrische Vergleichung der homogenen Bestandtheile zweier Lichtbündel gestattet. Mit dem einen Lichtbündel wird die obere Spalthälfte des Apparates beleuchtet, mit dem anderen Lichtbündel die untere. Das von dem Spalt ausgehende Licht durchläuft dann eine Collimatorlinse, ein doppelt brechendes und ein Nicol'sches Prisma, eine Anzahl Glasprismen und ein Beobachtungsfernrohr und erzeugt so zwei an einander grenzende Spectren, deren Helligkeitsverhältniss von dem Winkel abhängt, den die Polarisationsebene des Nicols mit dem Hauptschnitt des doppelt brechenden Prismas macht. Das durch die absorbirende Flüssigkeit gegangene Licht ging bei meinen Versuchen zur unteren Spalthälfte des Photometers; vor der oberen war ein rechtwinkeliges Glasprisma

1) Wied. Ann. I. 351. 1877.

befestigt, das das von einem seitlich aufgestellten Spiegel zurückgeworfene Licht der Lampe zur oberen Spalthälfte reflectirte. In der Figur, welche einen Querschnitt der beschriebenen Anordnung zeigt, bezeichnen die punktierten Linien den Gang der Lichtstrahlen.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt. Die vier Schrauben des Glasgefässes wurden auf die bezeichneten Punkte der Leisten zwischen die Spiegel gesetzt und die Bodenplatte mittelst der Wasserwage horizontal gestellt. Das Gefäss wurde dann zwischen den Spiegeln hervorgezogen und eine gewisse Menge concentrirter Lösung mittelst der Pipette eingegossen; dann wurde auf die Flüssigkeit eine Korkscheibe gelegt, die nur einen etwa 0,25 mm breiten Rand zwischen sich und den Seiten des Glasgefässes liess und eine Pipette über der Mitte der Scheibe in einem Stativ so befestigt, dass ihre Spitze einige Millimeter über der Platte stand. Der Hahn der Pipette wurde so eingestellt, dass die zuzusetzende Menge Wasser oder Alkohol in einzelnen Tropfen langsam abfloss. Wenn man auf diese Weise das Lösungsmittel vorsichtig auf die concentrirte Lösung fliessen lässt, das Gefäss vor Erschütterungen und theilweisen Erwärmungen, die Strömungen hervorrufen könnten, schützt, so erhält man die Flüssigkeiten so übereinander geschichtet, dass die Dichtigkeit der absorbirenden Flüssigkeit in gleicher Entfernung vom Boden überall gleich ist. Wenn man dann in horizontaler Richtung durch die Flüssigkeit nach einem weissen Papiere blickt, so erscheint es in gleicher Höhe über dem Boden überall gleich gefärbt. Zur eigentlichen Messung wurden zuerst die beiden Spectren im Photometer durch Drehung des Nicols in der zu untersuchenden Farbe in zwei Einstellungen auf gleiche Helligkeit gebracht, dann das Gefäss mit den übereinander geschichteten Flüssigkeiten auf die bezeichneten Punkte der Leisten zwischen die Spiegel gestellt und durch vier Einstellungen die Lage der Polarisationssebene des Nicols bestimmt, bei der die beiden Spectren jetzt gleich hell sind. Dann

wurde das Gefäss zwischen den Spiegeln entfernt und die Spectren in zwei Einstellungen gleich hell gemacht. Dieselbe Messung wurde dann unmittelbar darauf wiederholt, nachdem man die Flüssigkeiten im Gefäss gemischt hatte. Bezeichnet α das Mittel aus den vier Einstellungen unmittelbar vor und nach Einschaltung des Gefässes mit den übereinander geschichteten Flüssigkeiten, den Winkel von der Lage aus gerechnet, in der das Nicol das obere Spectrum auslöscht, α' das Mittel aus den Einstellungen bei eingeschaltetem Gefäss, so ist der Schwächungscoefficient des Lichtes bei seinem Durchgange durch das Gefäss und die übereinander geschichteten Flüssigkeiten:

$$k = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha'}{\operatorname{tg}^2 \alpha}.$$

Bezeichnet ferner α_1 das Mittel aus den vier Einstellungen vor und nach Einschaltung des Gefässes mit den gemischten Flüssigkeiten, α'_1 das Mittel aus den vier Einstellungen mit Einschaltung des Gefässes und der gemischten Flüssigkeiten, so ist der Schwächungscoefficient k_1 des Lichtes bei seinem Durchgange durch die Bodenplatte des Gefässes und die gemischten Flüssigkeiten:

$$k_1 = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha'_1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}.$$

Diese Schwächungscoefficienten bestehen aus zwei Theilen, einem, der von der Reflexion und Absorption der Bodenplatte des Gefässes und von der Reflexion an der Grenze von Flüssigkeit und Luft herrührt, und einem durch die Absorption der Flüssigkeiten bedingten. Bezeichnen wir die beiden Theile im ersten Falle mit r und a , im zweiten mit r_1 und a_1 , so ist:

$$k = r a \qquad k_1 = r_1 a_1.$$

Bezeichnet β die Menge des an der Grenze von Glas und Luft reflectirten Lichtes, die des einfallenden gleich 1 gesetzt, β' dieselbe Grösse für die Grenze von Glas und der concentrirten Lösung und β'' die Menge des an der Grenze von Luft und dem Lösungsmittel reflectirten

Lichtes, ist ferner g der Schwächungscoefficient der Bodenplatte des Gefässes, so ist:

$$r = (1 - \beta)(1 - \beta')(1 - \beta'')g.$$

Vernachlässigt sind hierbei die Glieder, welche Producte von β, β', β'' als Factoren enthalten, Glieder, die sämmtlich kleiner als 0,001 sind. Bezeichnet man in entsprechender Weise mit β_1' den Reflexionscoefficienten an der Grenze von Glas und der verdünnten Lösung und mit β_1'' den für die Grenze der verdünnten Lösung und Luft, so ist mit gleicher Näherung:

$$r_1 = (1 - \beta)(1 - \beta_1')(1 - \beta_1'')g.$$

Sind die Brechungsexponenten des Glases und der Flüssigkeiten bekannt, so lassen sich die Grössen β, β' etc. nach den Fresnel'schen Formeln berechnen; bringt man ferner die Spectren ohne eingeschaltetes Gefäss auf gleiche Helligkeit, setzt dann das Gefäss ohne Flüssigkeiten zwischen die Spiegel und macht die Spectren wieder gleich hell und sind γ und γ' die Winkel der Polarisationssebene des Nicols mit dem Hauptschnitte des doppelt brechenden Prismas des Photometers, so ist:

$$g = \frac{\operatorname{tg}^2 \gamma'}{\operatorname{tg}^2 \gamma (1 - \beta)^3}.$$

Somit kann man die Grössen r und r_1 berechnen und hat dann:

$$a = \frac{k}{r}; \quad a_1 = \frac{k_1}{r_1}.$$

Ist das Gefäss ein Parallelepiped, die Temperatur der übereinander geschichteten und gemischten Flüssigkeiten in beiden Messungen dieselbe, ist ferner durch die Mischung keine chemische Veränderung eingetreten und wären die Flüssigkeiten in beiden Fällen oben durch Ebenen begrenzt, so gäben die Coefficienten a und a_1 unmittelbar ein Maass für die von derselben Menge gefärbter Flüssigkeit bei verschiedener Dichtigkeit absorbirte Lichtmenge. Der Vorthail der beschriebenen Anordnung besteht haupt-

sächlich darin, dass in beiden Messungen die Menge der durchstrahlten absorbirenden Substanz und der Lichtverlust durch den Staubgehalt unverändert bleibt und nur die Dichtigkeit des absorbirenden Stoffes bei der zweiten Messung eine andere ist.

Um zunächst zu prüfen, ob das Gefäss parallelepipedisch ist, stellte ich seine Bodenplatte mittelst der Wasserwaage horizontal, goss eine geringe Menge absoluten Alkohol hinein, so dass eine auf einer Korkscheibe befestigte Glasspitze gerade zu schwimmen anfang und bestimmte mit dem Kathetometer das Steigen dieser Spitze durch Zugiessen von je 50 ccm Alkohol. Ich erhielt folgende Werthe:

7,4, 7,3, 7,4, 7,3, 7,3, 7,4, 7,3, 7,3 mm.

Danach sind also die gegenüberstehenden Seiten des Gefässes parallel.

Die Temperatur stieg durch das Mischen der Flüssigkeiten, wie directe Beobachtungen ergaben, höchstens um 0.25° C., war also nahezu dieselbe in beiden Messungen. Bei den untersuchten Lösungen, der Lösung von chemisch reinem doppelt chromsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd in Wasser und der von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff sind chemische Veränderungen bei weiterer Verdünnung unmittelbar nach der Mischung nicht zu erwarten, und so sind also auch die absorbirenden Substanzen in beiden Messungen chemisch unverändert. Endlich kann die Aenderung der Brechungsexponenten, die durch die Mischung bewirkt wird, die Menge des zur unteren Spalthälfte des Photometers gelangenden Lichtes nicht ändern, da paralleles Licht benutzt wurde und die Flüssigkeiten im mittleren vom Licht durchstrahlten Theile des Gefässes von parallelen Ebenen begrenzt sind.

Die in beiden Messungen vom Lichte durchstrahlte Menge der absorbirenden Substanz würde dieselbe sein, wenn die Grenzfläche der Flüssigkeiten gegen Luft in der ganzen Ausdehnung des Gefässes eben wäre. In der

Mitte, etwa 4 cm von den Wänden entfernt, ist sie nach den Beobachtungen von Hagen¹⁾ eben, aber nach den Wänden hin steigt sie empor. Dieses über das Niveau gehobene Flüssigkeitsvolumen müssen wir uns in beiden Fällen in einer Schicht von gleichmässiger Dicke über die Oberfläche ausgebreitet denken und zu der beobachteten Menge absorbirten Lichtes diejenige hinzufügen, die diese Schicht absorbiren würde, um die von der gleichen Menge absorbirender Substanz bei verschiedener Dichtigkeit hindurchgelassene Lichtmenge zu erhalten.

Nach einem Satze der Capillaritätstheorie ist das über das Niveau gehobene Flüssigkeitsvolumen V dem Umfange u proportional, also:

$$V = \alpha u$$

und demnach ist die Dicke d' dieser Schicht:

$$d' = \frac{4}{84} \alpha \text{ mm.}$$

Der Werth von α ergibt sich aus der Beobachtung der Steighöhe der Flüssigkeit in Capillarröhren. Bezeichnet daher b den Schwächungscoefficienten der concentrirten Lösung für eine Schicht von der Dicke 1, b_1 den des Lösungsmittels und sind d und d'' die Dicken der beiden übereinander geschichteten Flüssigkeiten in der Mitte des Gefässes, so ist:

$$\alpha = b^d b_1^{d''}$$

Wäre nun die durch die Capillaritätskräfte über das Niveau gehobene Menge des Lösungsmittels in einer Schicht von gleichmässiger Dicke über die Oberfläche ausgebreitet, so würde der Schwächungscoefficient in diesem Falle $\alpha b_1^{d'}$.

Nach den Messungen, die ich früher²⁾ über die Schwächungscoefficienten der benutzten Lösungsmittel, Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff angestellt habe, unterscheidet sich $b_1^{d'}$ stets um weniger als $\frac{1}{2000}$ von der

1) Abh. d. Berl. Akad. 1845. p. 65 u. 66.

2) Pogg. Ann. CXLI. p. 68.

Einheit; wir können daher den direct beobachteten Werth a statt $ab_1^{d'}$ setzen. Ist ferner c der Schwächungscoefficient der gemischten Flüssigkeiten für die Einheit der Dicke und d_1 die Dicke der durchstrahlten Schicht, so hat man:

$$a_1 = c^{d_1}$$

und der Schwächungscoefficient würde:

$$a_1 c^{d_1'} = c^{(d_1 + d_1')}$$

sein, wenn die durch die Capillaritätskräfte über das Niveau gehobene Menge verdünnter Lösung in einer Schicht von der gleichmässigen Dicke d_1' über die Oberfläche ausgebreitet würde. Die Werthe von $ab_1^{d'}$ und $a_1 c^{d_1'}$ geben dann ein Maass für das von derselben Menge absorbirender Substanz bei verschiedener Dichtigkeit hindurchgelassene Licht.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Zuerst untersuchte ich eine Lösung von chemisch reinem schwefelsaurem Kupferoxyd. Der Brechungsexponent einer gesättigten Lösung ist nach Beer 1,359; den einer mit drei Theilen Wasser verdünnten Lösung fand ich gleich 1,343. Danach ist der Werth des Reflexionscoefficienten an der Grenze der concentrirten Lösung und Glas β' gleich 0,003 und der an der Grenze der verdünnten Lösung und Glas β_1' gleich 0,004. Der Brechungsexponent des Glases ist hierbei zu 1,52 angenommen. Setzt man den des Wassers gleich 1,336, so wird:

$$1 - \beta = 0,958 \quad 1 - \beta' = 0,997 \quad 1 - \beta'' = 0,979.$$

Für den Schwächungscoefficienten g der Bodenplatte des Gefässes fand ich aus Beobachtungen am leeren Gefäss in der vorher angegebenen Weise 0,852 und somit ist für die concentrirte Lösung:

$$r = (1 - \beta)(1 - \beta')(1 - \beta'')g = 0,797.$$

Für die mit drei Theilen Wasser verdünnte Lösung ergibt sich:

$$1 - \beta_1' = 0,996 \quad 1 - \beta_1'' = 0,979$$

und somit:

$$r_1 = (1 - \beta)(1 - \beta_1)(1 - \beta'_1)g = 0,796.$$

Für stärker verdünnte Lösungen habe ich denselben Werth von r_1 angenommen, denn die Unterschiede der Reflexionscoëfficienten der mit drei Theilen Wasser verdünnten Lösung von denen des reinen Wassers sind kleiner als 0,001 und ihre Unterschiede von den Reflexionscoëfficienten stärker verdünnter Lösungen sind daher jedenfalls zu vernachlässigen. Das Volumen v' der an der Gefässwand über das Niveau emporsteigenden Flüssigkeitsmenge habe ich aus den specifischen Gewichten und den Steighöhen in Capillarröhren nach der Angabe Quincke's¹⁾ berechnet. Für Lösungen, die auf einen Theil concentrirter Lösung drei, fünf und sieben Theile Wasser enthielten, ergab sich v' zu 2,369, 2,395 und 2,425 ccm Volumen, die gleichmässig über die Oberfläche ausgebreitet Schichten von 0,34 mm Dicke bilden würden. Bezeichnet d_1 wie vorher die Dicke der gemischten Flüssigkeiten in der Mitte des Gefässes und c ihren Schwächungscoëfficienten für die Einheit der Dicke, so ergibt die directe Beobachtung c^{d_1} oder a_1 . Wäre die an den Wänden emporsteigende Flüssigkeitsmenge in einer Schicht von gleichmässiger Dicke über die Oberfläche ausgebreitet, so wäre der Schwächungs-

coëfficient $a_1 c^{0,34}$ mm. Der Werth von $c^{0,34}$ ist $a_1^{\frac{0,34}{d_1}}$. Für d_1 habe ich die Summe aus der Dicke der concentrirten Lösung und der des Lösungsmittels angenommen, wie sie sich aus den übereinander geschichteten Flüssigkeiten ergibt. In Wirklichkeit ist sie wegen der bei der Mischung eintretenden Contraction etwas kleiner. Ich habe die Grösse dieser Volumenabnahme für einige Mischungen aus dem bekannten specifischen Gewicht der concentrirten Lösung und der Mischung berechnet. Die Aenderung, die $a_1^{\frac{d_1 + 0,34}{d_1}}$ dadurch erlitt, dass man für d_1 statt der vorher angegebenen Summen seinen wirklichen Werth einführte,

1) Pogg. Ann. CLX. p. 349.

war stets kleiner als 0,001 und ich habe sie daher für alle Mischungen vernachlässigt.

Ich theile in Folgendem die einzelnen Beobachtungen mit. Die Tabelle (a. d. folg. S.) enthält in der ersten Reihe die Wellenlängen des Lichtes in der Luft, bei dem beobachtet wurde, in der zweiten und dritten die Dicken der concentrirten Lösung und des Lösungsmittels bei übereinander geschichteten Flüssigkeiten, in der vierten den Schwächungscoëfficienten der übereinander geschichteten und in der fünften den der gemischten Flüssigkeiten, in der sechsten Reihe den Unterschied beider und in der siebenten die Verdünnung der Mischung, ausgedrückt durch einen Bruch, dessen Zähler die in ihr enthaltenen Theile der concentrirten Lösung und dessen Nenner die in ihr enthaltenen Theile des Lösungsmittels angibt. Die Wellenlängen λ der mit den einzelnen Zahlen der Scala zusammenfallenden Stellen des Spectrums wurden durch den Vergleich mit den Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums bestimmt; sie sind in Milliontel Millimetern angegeben. Die Werthe von a und a'' sind die Schwächungscoëfficienten für dieselbe durchstrahlte Menge absorbirender Substanz bei verschiedener Dichtigkeit.

Die Unterschiede der Schwächungscoëfficienten für dieselbe Dicke der concentrirten Lösung, wie sie die vorstehende Tabelle zeigt, sind nicht den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, sondern haben ihren Grund in der verschiedenen Concentration der untersuchten Lösungen. Eine concentrirte Lösung, die längere Zeit steht, ändert mit den Schwankungen der Zimmertemperatur ihren Salzgehalt von Tag zu Tag und ich habe meist nicht mehr als eine Beobachtung an einem Tage angestellt. Ein Maass für die Grösse der Beobachtungsfehler geben die Unterschiede in den Zahlen der sechsten Reihe, welche derselben Menge concentrirter Lösung und Wasser entsprechen. Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergibt sich, dass die Unterschiede der Schwächungscoëfficienten der übereinander geschichteten und gemischten Flüssigkeiten sehr

Schwefelsaures Kupferoxyd.

λ	d mm	d'' mm	a	a''	$a - a''$	V
674	3,40	23,80	0,081	0,077	+0,004	$\frac{1}{7}$
"	"	"	0,073	0,066	+0,007	"
"	"	"	0,073	0,071	+0,002	"
"	"	"	0,082	0,080	+0,002	"
			0,077	0,073	+0,004	
659	3,40	23,80	0,153	0,147	+0,006	$\frac{1}{7}$
"	"	"	0,157	0,153	+0,004	"
			0,155	0,150	+0,005	
626	7,09	35,45	0,324	0,321	+0,003	$\frac{1}{5}$
"	"	"	0,348	0,340	+0,008	"
			0,336	0,330	+0,006	
557	7,09	21,27	0,460	0,451	+0,009	$\frac{1}{3}$
"	"	"	0,439	0,432	+0,007	"
			0,449	0,441	+0,008	
557	7,09	49,63	0,510	0,507	+0,003	$\frac{1}{7}$
525	7,09	21,27	0,822	0,819	+0,003	$\frac{1}{3}$
"	"	49,63	0,848	0,854	-0,006	$\frac{1}{7}$

gering sind und der Grösse der Beobachtungsfehler nahe stehen. Die Schwächungscoefficienten der Mischungen sind fast sämmtlich kleiner. Diese geringe Abnahme könnte von der Temperaturerhöhung herrühren, die bei der Mischung eintritt, denn nach den Beobachtungen von Feussner¹⁾ nimmt das Absorptionsvermögen der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit der Temperatur zu. Die Temperaturerhöhung betrug nach directen Beobachtungen höchstens 0,25° C.

Zweifach chromsaures Kali.

Das benutzte zweifach chromsaure Kali war chemisch rein. Den Brechungsexponenten einer bei 12° C. gesät-

1) Berl. Monatsber. 1865. p. 146.

tigten Lösung fand ich gleich 1,3546 für Natronlicht. Danach ist der Reflexionscoefficient β' an der Grenze von Glas und gesättigter Lösung 0,0033 und mithin:

$$1 - \beta = 0,9967.$$

Die Refractionscoefficienten an der Grenze von Wasser und Luft und von Luft und Glas ($1 - \beta''$) und ($1 - \beta$) und der Schwächungscoefficient g der Bodenplatte des Gefässes haben die vorher angegebenen Werthe und somit ist:

$$r = (1 - \beta) (1 - \beta') (1 - \beta'') g = 0,797.$$

Für eine Lösung, die auf einen Theil concentrirter Lösung vier Theile Wasser enthielt, fand ich den Brechungsexponenten für Natronlicht gleich 1,3374. Danach ist für diese verdünnte Lösung:

$$1 - \beta'_1 = 0,996 \quad 1 - \beta''_1 = 0,979$$

und somit:

$$r_1 = (1 - \beta) (1 - \beta'_1) (1 - \beta''_1) g = 0,796.$$

Für stärker verdünnte Lösungen habe ich denselben Werth für r_1 angenommen; denn der Unterschied zwischen den eben angegebenen Refractionscoefficienten von denen des reinen Wassers ist kleiner als 0,001 und ihr Unterschied von den Refractionscoefficienten stärker verdünnter Lösungen, kleiner als der vorige, zu vernachlässigen.

Die Capillaritätsconstante bestimmte ich für eine Mischung, die auf einen Theil gesättigter Lösung drei Theile Wasser enthielt; aus der Steighöhe in einer Capillarröhre und dem spec. Gewicht 1,014 ergab sie sich zu 7,751 mg. Danach ist das Volumen der über das Niveau gehobenen Flüssigkeit 2,604 ccm und in gleichmässiger Dicke über die Oberfläche ausgebreitet gäbe sie eine Schicht von 0,37 mm Höhe. Ist daher in der Bezeichnung des vorigen Abschnittes a_1^4 der Schwächungscoefficient der gemischten Flüssigkeiten, wie ihn die Beobachtung unmittelbar ergibt, so wäre er $a_1 \frac{\lambda_1 + 0,37}{d_1}$, wenn die an den Gefässwänden emporsteigende Flüssigkeit gleichmässig über die Oberfläche ausgebreitet wäre. Den Werth

0,37 habe ich auch für verdünntere Lösungen beibehalten, denn er unterscheidet sich von dem für reines Wasser geltenden 0,35 mm und um so mehr von dem verdünnterer Lösungen in für die vorliegenden Beobachtungen zu vernachlässigender Weise. Für d_1 , die Dicke der Mischung, habe ich auch hier die Summe der Dicken der gesättigten Lösung und des darüber geschichteten Lösungsmittels angenommen aus demselben Grunde, den ich bei der Mittheilung der Beobachtungen an Kupfervitriollösungen angegeben habe, ohne die bei der Mischung eintretende Volumenänderung zu berücksichtigen. Ich gebe in Folgendem die einzelnen Beobachtungen; die Buchstaben der Tabelle haben dieselbe Bedeutung wie vorher.

Zweifach chromsaures Kali.

λ	d mm	d'' mm	a	a''	$a - a''$	V
557	7,09	42,54	0,883	0,888	-0,005	$\frac{1}{6}$
"	"	"	0,864	0,869	-0,005	"
"	"	"	0,854	0,873	-0,019	"
"	"	"	0,836	0,845	-0,009	"
			0,859	0,869	-0,010	
557	7,09	77,99	0,871	0,867	+0,004	$\frac{1}{11}$
"	"	"	0,819	0,838	-0,019	"
"	"	"	0,830	0,835	-0,005	"
"	"	"	0,855	0,841	+0,014	"
			0,844	0,845	-0,001	
529	3,40	23,80	0,089	0,096	-0,007	$\frac{1}{7}$
"	"	"	0,075	0,084	-0,009	"
"	"	"	0,067	0,069	-0,002	"
"	"	"	0,075	0,071	+0,004	"
			0,076	0,080	-0,004	

Die Unterschiede zwischen den Werthen der Schwächungscoefficienten für Schichten der concentrirten Lösung von gleicher Dicke sind auch hier grösser, als die Beob-

achtungsfehler der photometrischen Messung. Sie rühren zum Theil von der sich mit der Zimmertemperatur von Tag zu Tag etwas ändernden Sättigung der Lösung her, — auch hier habe ich meist nur eine Beobachtung an einem Tage angestellt — zum Theil ist es bei concentrirten Lösungen von K_2O , 2CrO_3 schwierig, ein bestimmtes Volumen abzumessen. Die Flüssigkeit haftet stark am Glase, die Wände der Pipette bleiben stets mit Flüssigkeitstropfen bedeckt und die Bestimmung der ausgeflossenen Menge wird etwas unsicher. Ein Maass für die Beobachtungsfehler geben auch hier die Unterschiede in den Werthen der sechsten Reihe, die Schichten concentrirter Lösung von gleicher Dicke entsprechen. Danach wären die Unterschiede zwischen den Werthen der Schwächungscoefficienten für dieselbe Menge absorbirender Substanz bei grösserer und geringerer Dichtigkeit kleiner als die Beobachtungsfehler. In überwiegender Mehrzahl sind sie freilich bei geringerer Dichtigkeit grösser. Eine Folge der Temperaturerhöhung, die bei der Mischung eintritt, — sie betrug nach directen Beobachtungen höchstens 0.25°C . — könnte das nicht sein, denn nach den Beobachtungen von Feussner, Beobachtungen, die ich schon für Temperaturerhöhungen von einigen Graden bestätigt gefunden habe, nehmen die Schwächungscoefficienten bei Lösungen von doppelt chromsaurem Kali mit steigender Temperatur ab.

Jod in absolutem Alkohol gelöst.

Das specifische Gewicht des zur Lösung benutzten absoluten Alkohols war nach einer Bestimmung mit dem Aräometer 0,795. Für die nicht verdünnte Jodlösung habe ich nach einer Angabe von Beer¹⁾ den Brechungsexponenten zu 1,384 angenommen. Es genügte eine annähernde Kenntniss seines Werthes, da der von ihm abhängige Reflexionscoefficient für die Grenze von Glas und Jodlösung an sich schon klein (0,0022), sich selbst bei

1) Einleitung in die höhere Optik p. 422.

Änderungen des Brechungsexponenten um zwei Einheiten der zweiten Decimale nicht um 0,001 ändert. Den Brechungsexponenten des absoluten Alkohols setzte ich gleich 1,366. Danach ist:

$$1 - \beta = 0,9978, \quad 1 - \beta' = 0,9761 \quad \text{und} \quad r = 0,7955.$$

Für die mit sieben Theilen absoluten Alkohols verdünnte Lösung habe ich den Brechungsexponenten des Alkohols angenommen, denn bei einer Vergleichung der Winkel der Totalreflexion an der Hypotenusenfläche eines rechtwinkligen Glasprismas konnte ich mit blossem Auge einen Unterschied nicht bemerken. Demnach ist:

$$1 - \beta_1' = 0,9971, \quad 1 - \beta_1'' = 0,9761 \quad \text{und} \quad r_1 = 0,7964.$$

Aus der Beobachtung der Steighöhe in einer Capillarröhre und dem specifischen Gewicht 0,816 ergab sich die Capillaritätsconstante für die concentrirte Jodlösung zu 2,361. Danach ist das über das Niveau gehobene Flüssigkeitsvolumen 0,972 ccm; es gäbe, gleichmässig über die Oberfläche ausgebreitet, eine Schicht von 0,1378 mm Höhe. Für absoluten Alkohol wäre die Dicke einer entsprechenden Schicht 0,1385 mm, eine Zahl, die sich von der vorigen für die vorliegenden Beobachtungen nicht merklich unterscheidet. Daher habe ich sie auch für die mit sieben Theilen Alkohol verdünnte Jodlösung angenommen. Die Tabelle auf p. 73 enthält die einzelnen Beobachtungen.

Die Unterschiede der Werthe der Schwächungscoefficienten der Jodlösung bei grösserer oder geringerer Dichtigkeit des Jods sind auch hier von der Ordnung der Beobachtungsfehler, aber wie bei den Lösungen des zweifach chromsauren Kalis, die Schwächungscoefficienten der gemischten Flüssigkeiten in überwiegender Anzahl grösser. Eine Folge der Temperaturerhöhung bei der Mischung, die nach directen Beobachtungen 0,25° C. nicht überstieg, kann das nicht sein, denn nach einer Messung für die Wellenlänge 0,000 657 mm ergab eine Erwärmung der Flüssigkeit eine Verminderung des Schwächungscoefficienten. Ob die Schwächung des Lichtes durch eine Mischung

Jod in absolutem Alkohol gelöst.

λ	d mm	d'' mm	a	a''	$a - a''$	Γ
657	6,80	47,60	0,639	0,634	+0,005	$\frac{1}{7}$
"	"	"	0,570	0,592	-0,022	"
"	"	"	0,643	0,631	+0,012	"
"	"	"	0,653	0,668	-0,015	"
"	"	"	0,626	0,646	-0,020	"
"	"	"	0,630	0,656	-0,026	"
			0,627	0,638	-0,011	
527	3,40	23,80	0,170	0,183	-0,013	$\frac{1}{7}$
"	"	"	0,160	0,166	-0,006	"
"	"	"	0,193	0,224	-0,031	"
"	"	"	0,142	0,172	-0,030	"
"	"	"	0,176	0,172	+0,004	"
			0,168	0,183	-0,015	

dieselbe ist, als wenn das Licht die in ihr enthaltenen Mengen der concentrirten Lösung und des Lösungsmittels nach einander durchläuft, habe ich für die Jodlösung noch in anderer Weise untersucht. Es wurden 24 ccm der concentrirten Jodlösung in das Glasgefäß gegossen und der Schwächungscoefficient b^d bestimmt. Die Beobachtung ergibt direct $rb^d = k$. Der Werth von r berechnet sich aus den vorher für die concentrirte Jodlösung angegebenen Brechungsexponenten:

$$r = 0,7936$$

und somit:

$$b^d = \frac{k}{0,7936}.$$

Wäre die an den Wänden über das Niveau emporsteigende Flüssigkeit in einer Schicht von der gleichen Dicke d_1 über die Oberfläche ausgebreitet, so wäre der Schwächungscoefficient b^{d+d_1} , ein Werth, der sich aus den bekannten vorher angegebenen Werthen von d und d_1 berechnen lässt. Es wurden dann 168 ccm absoluten Alkohols hinzugegossen, die Flüssigkeiten gemischt und der

Schwächungscoefficient der Mischung bestimmt mit Berücksichtigung der Correction wegen des durch die Capillarkräfte über das Niveau gehobenen Flüssigkeitsvolumens. Dann wurde das Gefäß von neuem gereinigt, 24 ccm absoluten Alkohols hineingegossen und der Schwächungscoefficient bestimmt, hierauf 168 ccm Alkohol hinzugegossen und der Schwächungscoefficient wiederum bestimmt. Der Quotient aus den in den beiden letzten Beobachtungen erhaltenen Werthen ergibt dann den Schwächungscoefficienten $b_1^{d''}$ der in der Mischung enthaltenen Menge absoluten Alkohols. Der nur von der Absorption herrührende Schwächungscoefficient des Lichtes, wenn es die in der Mischung enthaltene Menge concentrirter Jodlösung und absoluten Alkohols nach einander durchläuft, ist demnach:

$$b_1^{d''} b^{d+d_1} = a.$$

Hier sind bei der Bestimmung von a die Fehler vermieden, die bei übereinander geschichteten Flüssigkeiten dadurch entstehen könnten, dass sich in der Uebergangsschicht zwischen der concentrirten Lösung und dem Lösungsmittel die Menge der ersteren nicht in jeder Verticalen in gleicher Weise mit der Höhe ändert. Dagegen ist der bei der Bestimmung von a benutzte Alkohol und so vielleicht auch sein Staubgehalt ein anderer als der in der Mischung enthaltene und es ist auch schwieriger, die Temperatur bei allen Beobachtungen constant zu erhalten. Ich erhielt so folgende Zahlen.

Jod in absolutem Alkohol gelöst.

λ	d mm	d'' mm	a	a''	$a - a''$	V
527	3,40	23,80	0,159	0,163	-0,004	$\frac{1}{7}$
"	"	"	0,157	0,172	-0,015	"
			0,158	0,168	-0,010	
527	3,40	23,80	0,090	0,093	-0,003	$\frac{1}{7}$

Die Zahlen der letzten Reihe wurden aus den Beobachtungen an einer Jodlösung erhalten, die mehr Jod enthielt als die vorher benutzte. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den beiden Schwächungscoefficienten von der Ordnung der Beobachtungsfehler, aber auch hier die Schwächungscoefficienten der Mischung stets grösser.

Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst.

Es gelang mir nicht, die Jodlösung und den Schwefelkohlenstoff gut getrennt übereinander zu schichten und ich habe daher die Beobachtungen hier nur in der Art angestellt, die ich am Schluss des vorigen Abschnittes beschrieben habe. Das specifische Gewicht des zur Lösung benutzten Schwefelkohlenstoffs war 1,270, der Brechungsexponent der nicht verdünnten Jodlösung für Natronlicht 1,658. Ich bestimmte ihn aus Messungen der Durchmesser Newton'scher Ringe, die durch eine Glaslinse und Glasplatte erzeugt wurden, zwischen denen sich dünne Schichten der Jodlösung oder Schwefelkohlenstoff befanden. Ist dann ϱ_2 und ϱ_1 der Radius des ersten und zweiten dunkeln Ringes, wenn sich Schwefelkohlenstoff zwischen den Gläsern befindet, und n der Brechungsexponent des Schwefelkohlenstoffs, sind ferner ϱ'_2 , ϱ'_1 und n' die entsprechenden Grössen, wenn die Jodlösung zwischen den Gläsern ist, so ist:

$$n' = \frac{\varrho_2^2 - \varrho_1^2}{\varrho_2'^2 - \varrho_1'^2} \cdot n$$

Für n habe ich nach den Angaben von Beer 1,631 gesetzt. Danach ist für die nicht verdünnte Jodlösung:

$$r = 0,765.$$

Für die mit vier Theilen Schwefelkohlenstoff gemischte Lösung habe ich den Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs angenommen und somit:

$$r_1 = 0,769$$

gesetzt. Eine genaue Kenntniss des Brechungsexponenten war nicht nöthig, denn selbst Aenderungen seines Werthes um zwei Einheiten der zweiten Decimale, — Aenderungen,

die jedenfalls grösser sind als der Unterschied zwischen dem wirklichen und angenommenen Werthe des Brechungsexponenten der Mischung — würden die letzten Stellen der nachher mitgetheilten Werthe der Schwächungscoefficienten noch nicht beeinflussen.

Aus dem specifischen Gewicht 1,282 und der Capillaritätsconstante 3,4198 ergibt sich das Volumen der über das Niveau emporsteigenden Menge der nicht verdünnten Jodlösung zu 0,8963 ccm. In einer Schicht von gleicher Dicke über die Oberfläche ausgebreitet, würde sie die Dicke der durchstrahlten Schicht um 0,127 mm vermehren. Ihr Unterschied von der entsprechenden Zahl für Schwefelkohlenstoff 0,129 mm ist für die vorliegenden Beobachtungen zu vernachlässigen und ich habe daher denselben Werth auch für die verdünnte Lösung beibehalten. Die einzelnen Beobachtungen enthält die folgende Tabelle.

Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst.

λ	d mm	d'' mm	a	a''	$a - a''$	I
657	3,40	13,60	0,096	0,093	+0,003	$\frac{1}{4}$
"	"	"	0,084	0,084	$\pm 0,000$	"
"	"	"	0,088	0,086	+0,002	"
"	"	"	0,093	0,093	$\pm 0,000$	"
			0,090	0,089	$\pm 0,001$	
607	3,40	13,60	0,0091	0,0093	-0,0002	$\frac{1}{4}$
"	"	"	0,0061	0,0062	-0,0001	"
"	"	"	0,0084	0,0092	-0,0008	"
"	"	"	0,0062	0,0061	+0,0001	"
			0,0074	0,0077	-0,0003	

Bei den Werthen der Schwächungscoefficienten für Licht von der Wellenlänge 0,000 607 mm habe ich eine Stelle mehr angegeben, als bei den vorigen Zahlen, denn die Beobachtungsfehler der photometrischen Messung beeinflussen hier erst die vierte Decimale. So würde, wenn die absorbirende Flüssigkeit vor der einen Spalthälfte ist,

ein Einstellungsfehler des Nicols des Photometers um 10' den Werth der grösseren Schwächungscoefficienten der vorigen Tabelle um 0,0017, den der kleineren nur um 0,0004 ändern. Entsprechend sind denn auch die Unterschiede in den Werthen der sechsten Reihe, die als Maass für die Beobachtungsfehler dienen; bei den grösseren Werthen der Schwächungscoefficienten finden sie sich schon in der dritten Decimale, bei den kleineren erst in der vierten. Das schnelle Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs bewirkte hier grössere Temperaturschwankungen — bis zu 1° C. — zwischen den beiden Beobachtungen als bei den früheren Messungen. In einigen Fällen habe ich den zur Verdünnung hinzugesetzten Schwefelkohlenstoff absichtlich vorher um einige Grade erwärmt oder abgekühlt, ohne indess einen Einfluss der Temperatur auf den Unterschied zwischen den beiden Werthen der Schwächungscoefficienten bemerken zu können. Auch hier sind die Unterschiede der Schwächungscoefficienten α und α'' von der Ordnung der Beobachtungsfehler. Beachtenswerth ist indess, dass für die Wellenlänge 0,000 607 mm, die einer Stelle des Spectrums entspricht, in der die Werthe der Schwächungscoefficienten der Jodlösung sehr schnell in der Richtung von Roth nach Blau abnehmen, die Schwächungscoefficienten der Mischung meist etwas grössere sind, als die der nicht verdünnten Lösung. In der Nähe der Wellenlänge 0,000 657 mm war, wie der Anblick des Spectrums zeigte, die Aenderung der Schwächungscoefficienten sehr viel geringer.

Fassen wir die Resultate der bisher mitgetheilten Beobachtungen zusammen, so ergibt sich, dass wenn sich die Menge des absorbirten Lichtes mit der Dichtigkeit ändert, diese Aenderung nur gering sein kann. Die untersuchten Flüssigkeiten lassen sich in zwei Gruppen theilen; bei der einen, dem schwefelsauren Kupferoxyd, nehmen die Schwächungscoefficienten im Spectrum von Roth nach Blau ab, bei den drei anderen nehmen sie von Roth nach

Blau zu. Alle Beobachtungen bis auf eine Ausnahme ergeben beim schwefelsauren Kupferoxyd die Schwächungscoefficienten der Mischung kleiner, bei den drei anderen Flüssigkeiten sind dagegen in sämtlichen Mittelwerthen bis auf eine Ausnahme und in zwei Dritteln der einzelnen Beobachtungen die Schwächungscoefficienten der Mischung grösser, als die der nicht gemischten Flüssigkeiten. Die Unterschiede sind von der Ordnung der Beobachtungsfehler, aber dass sie in so überwiegender Anzahl in demselben Sinne auftreten, macht es wenigstens wahrscheinlich, dass ihnen wirkliche Unterschiede der Schwächungscoefficienten entsprechen. Sie würden dann anzeigen, dass bei gleicher durchstrahlter Menge der absorbirenden Substanz mit abnehmender Dichtigkeit dieselben Werthe der Schwächungscoefficienten im Spectrum von Roth nach Blau rücken. Eine solche Verrückung würde bewirken, dass bei Flüssigkeiten mit einer nach Roth hin wachsenden Absorption derselben Stelle des Spectrums bei geringerer Dichtigkeit ein kleinerer Werth des Schwächungscoefficienten entspräche, wie beim schwefelsauren Kupferoxyd, und ein grösserer Werth mit zunehmender Verdünnung sich bei Flüssigkeiten fände, bei denen die Absorption nach Roth hin abnimmt. Die Aenderung der Schwächungscoefficienten, wie sie die vorliegenden Beobachtungen wahrscheinlich machen, stimmen für die rothen Flüssigkeiten der Grösse und dem Sinne nach mit denen überein, die Bunsen für den Schwächungscoefficienten der auf Chlorknallgas chemisch wirkenden Strahlen bei einer Lösung von rother Tinte in Wasser fand.

Ich gebe in den folgenden beiden Tabellen die Mittelwerthe der Beobachtungen. Ihre erste Spalte enthält die Wellenlängen des Lichtes in Milliontel Millimetern, für das die Schwächungscoefficienten gelten, die zweite die Schwächungscoefficienten der übereinander geschichteten Flüssigkeiten, die dritte die der Mischung, die vierte den Unterschied beider und die fünfte die Anzahl der Be-

obachtungen, aus denen das Mittel genommen ist; in der sechsten ist die Anzahl der Beobachtungen angegeben, bei denen der Unterschied der beiden Schwächungscoëfficienten dem Sinne nach mit dem im Mittel erhaltenen übereinstimmt, und die letzte Spalte endlich enthält die Verdünnung der Mischung, ausgedrückt durch einen Bruch, dessen Zähler die in ihr enthaltenen Theile der gefärbten Lösung und dessen Nenner die in ihr enthaltenen Theile des farblosen Lösungsmittels angibt.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

λ	a	a''	$a - a''$	n	n'	I
674	0,077	0,073	+ 0,004	4	4	$\frac{1}{17}$
659	0,155	0,150	+ 0,005	2	2	..
626	0,336	0,330	+ 0,006	2	2	$\frac{1}{5}$
557	0,449	0,441	+ 0,008	2	2	$\frac{1}{13}$
„	0,510	0,507	+ 0,003	1	1	$\frac{1}{17}$
525	0,822	0,819	+ 0,003	1	1	$\frac{1}{13}$
	0,848	0,854	— 0,006	1	1	$\frac{1}{17}$

Für die Flüssigkeiten, deren Absorptionsvermögen von Roth nach Blau wächst, sind die Mittelwerthe in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

λ	a	a''	$a - a''$	n	n'	I
K ₂ O. 2CrO ₃ .						
557	0,859	0,869	— 0,010	4	4	$\frac{1}{6}$
„	0,844	0,845	— 0,001	4	2	$\frac{1}{11}$
529	0,076	0,080	— 0,004	4	3	$\frac{1}{17}$
Jod in Alk. abs.						
657	0,627	0,638	— 0,011	6	4	$\frac{1}{17}$
527	0,168	0,183	— 0,015	5	4	..
„	0,158	0,168	— 0,010	2	2	..
„	0,090	0,093	— 0,003	1	1	..
Jod in CS ₂ .						
657	0,090	0,089	+ 0,001	4	2	$\frac{1}{4}$
607	0,0074	0,0077	— 0,0003	4	3	..

Bei den bisher untersuchten Lösungen ändert sich die Zähigkeit und der Brechungsexponent mit zunehmender Verdünnung nicht beträchtlich; es schien mir von Interesse, auch eine Flüssigkeit zu untersuchen, bei der sich beide durch Zusatz von Wasser erheblich ändern, den Syrup. Man hat bei seiner Untersuchung vor allem darauf zu achten, dass er möglichst staubfrei ist; der käufliche enthält ziemlich viel Staub, der im nicht verdünnten Syrup weniger sichtbar, bei Zusatz von Wasser und dem damit eintretenden grösseren Unterschiede zwischen dem Brechungsexponenten des Staubes und dem der Flüssigkeit so viel Licht reflectirt und diffundirt, dass der verdünnte Syrup ganz trübe erscheint. Um ihn besser filtriren zu können, setzte ich dem käuflichen Syrup etwas Wasser zu, so dass er noch zähflüssig blieb und ein auf seine Oberfläche gebrachter Tropfen sich nur langsam in ihr ausbreitete, und liess ihn erst durch grobes und dann durch feines Filtrirpapier laufen. Für den so möglichst staubfrei gemachten Syrup fand ich den Brechungsexponenten gleich 1,493. Ich bestimmte ihn mit dem für diese Messungen so bequemen Abbe'schen Refractometer, das mir die Herren Schmidt und Haensch freundlichst zur Benutzung überliessen. Für die verdünnte Lösung fand ich n gleich 1,346. Danach ist:

$$r = 0,797 \quad \text{und} \quad r_1 = 0,796.$$

Die Capillaritätsconstante der mit fünf Theilen Wasser verdünnten Lösung war 5,368 und ihr specifisches Gewicht 1,074. Danach ist das über das Niveau emporsteigende Flüssigkeitsvolumen 1,280 ccm, entsprechend einer Schicht von der überall gleichen Dicke von 0,238 mm. Die Beobachtungen ergaben die auf p. 81 zusammengestellten Zahlen.

Die Unterschiede zwischen den Werthen der Schwächungscoefficienten bei grösserer und geringerer Dichtigkeit sind nicht grösser, als die bei den anderen Flüssigkeiten gefundenen; auch sie sind von der Grösse der Beobachtungsfehler. Die Beobachtungen haben indess für die

Syrup.

λ	d mm	d'' mm	α	α''	$\alpha - \alpha''$	V
626	6,80	34,00	0,543	0,549	-0,006	$\frac{1}{5}$
545	5,10	25,50	0,439	0,427	+0,012	„
„	„	„	0,414	0,412	+0,002	„
			0,426	0,419	+0,007	

Entscheidung der Frage, ob sich die Menge des absorbirten Lichtes mit der Dichtigkeit ändert oder nicht, nicht die gleiche Wichtigkeit wie die vorhergehenden. Denn da es nie gelingt, den Staub ganz zu entfernen, so bleibt es bei der starken Aenderung des Brechungsexponenten mit zunehmender Verdünnung und der dadurch bedingten grösseren Menge des reflectirten Lichtes bei der geringeren Dichtigkeit stets möglich, dass die Schwächungscoefficienten der Mischung zu klein erscheinen. Bei den Beobachtungen an den anderen Flüssigkeiten lässt die geringe Aenderung des Brechungsexponenten mit zunehmender Verdünnung annehmen, dass die ihm entsprechende Aenderung des Lichtes, das von dem etwa in den Lösungen zurückgebliebenen Staube reflectirt wird, für die vorliegenden Beobachtungen zu vernachlässigen ist; sie würde auch nur eine Abnahme der Schwächungscoefficienten mit der Dichtigkeit bewirken können, während die Mittelwerthe für die Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten eine geringe Zunahme mit zunehmender Verdünnung anzeigen.

Endlich habe ich noch vergleichende Beobachtungen über das Spectrum des flüssigen und gasförmigen Broms angestellt. Herr Professor Finkener hatte die Güte mir reines Brom darstellen zu lassen. Ein Tropfen auf eine Glasplatte gebracht verdampfte vollständig, so dass die durchstrahlte Masse im Gas und in der Flüssigkeit dieselbe war. Vor die eine Spalthälfte des Photometers wurde ein mit Bromdampf gefülltes Glasgefäss gesetzt, vor die andere zwei Glasplatten, zwischen denen sich ein

Tropfen Brom befand. Im Photometer erhielt man dann das Absorptionsspectrum des flüssigen und dampfförmigen Broms unmittelbar neben einander.

Bei der Anstellung der Versuche wurden zunächst das Glasgefäß und die Glasplatten vor die beiden Spalthälften gebracht, die beiden Spectren gleich hell gemacht und das 2 cm dicke Gefäß mit Bromdampf gefüllt. Das eine Spectrum zeigte ausser den bekannten Absorptionsstreifen eine allgemeine Verdunkelung im Grün und Blau und daraus folgt, dass das Gas nicht nur das den dunkeln Streifen des Absorptionsspectrums entsprechende Licht schwächt, sondern wenigstens im Grün und Blau alles durchgehende. Darauf wurde ein Tropfen Brom zwischen die Glasplatten gebracht; zu Anfang war dann bei dem durch das flüssige Brom gehenden Lichte meist fast alles Gelbgrün, Grün und Blau ausgelöscht. Das flüssige Brom verdampft indess allmählich und dem entsprechend hellt sich sein Absorptionsspectrum auf. So wurden nach und nach verschiedene Theile der vor Einschaltung des gasförmigen und flüssigen Broms gleich hellen Spectren gleich hell, aber die brechbareren Theile waren stets im Absorptionsspectrum des flüssigen Broms dunkler. Bei gleicher durchstrahlter Masse können daher die Schwächungscoefficienten des flüssigen und gasförmigen Broms nicht für alle Wellenlängen gleich sein. Ferner habe ich im Absorptionsspectrum des flüssigen Broms niemals mit Sicherheit ähnliche Absorptionsstreifen bemerken können, wie bei dem des Bromdampfes. Hier, wo sich mit der Dichtigkeit zugleich auch der Aggregatzustand ändert, ist daher die Absorption bei gleicher durchstrahlter Masse im gasförmigen und flüssigen Zustande wesentlich verschieden.

Berlin, den 28. October 1877.