2. *Beiträge zur Elektronentheorie des Lichtes;* *von W. Voigt.*

Einleitung.

Die moderne Theorie der Fortpflanzung des Lichtes in ponderabeln Körpern, welche gemäss einer wohl zuerst von Hertz ausgesprochenen Idee die allgemeinen elektrodynamischen Gleichungen nur durch eine erweiterte Definition der elektrischen Polarisationen modificirt, hat in der letzten Zeit eine Reihe neuer Erfolge errungen. Bei diesen hat die Einführung der Elektronenhypothese im hohen Grade anregend und fördernd eingewirkt, wenn es auch noch nicht gelungen ist, *alle* Punkte der Theorie von dieser Vorstellung aus widerspruchsfrei zu begründen.

Unter diesen Umständen schien es mir erwünscht, die Leistungsfähigkeit der neuen Methode in einem Gebiete zu untersuchen, auf das sie meines Wissens bisher noch nicht angewendet worden ist, nämlich auf *die Veränderung der optischen Eigenschaften ponderabler Körper durch mechanische und thermische Deformation*. Der Gang der nachfolgenden Darstellung ist der, dass mit der Aufstellung der allgemeinsten den Symmetrieverhältnissen entsprechenden Ansätze begonnen wird, und deren Folgerungen in Bezug auf Dispersion und Absorption in zwei Abschnitten mit der Erfahrung verglichen werden. Da die gemachten Ansätze sich von der Elektronenvorstellung aus einfach deuten lassen, so ergeben sich dabei auch eigentümliche Aufklärungen über das eventuelle Verhalten der Elektronen selbst bei den betrachteten Vorgängen. In einem letzten Abschnitt wird eine specielle aus der Elektronenhypothese abgeleitete Vorstellung über die Bedingungen, unter denen ein Elektron schwingt, theoretisch verfolgt und hierdurch einmal eine weitergehende Veranschaulichung der früheren Ansätze, daneben aber auch *eine Theorie der Dispersion und Absorption gemischter oder zusammengesetzter Körper* gewonnen.

Bezüglich der Resultate sei bemerkt, dass sich einerseits ältere und neuere empirische Gesetze theoretisch begründen und somit in ihrer Tragweite klarstellen, als auch neue Gesetzmässigkeiten ableiten liessen. —

I. Allgemeine Formeln für die Einwirkung einer Deformation.

1. *Die Elektronentheorie der Dispersion und Absorption.* Die Elektronenhypothese setzt in den ponderablen Körpern um (angenähert feststehende) Ruhelagen oscillirende Korpuskeln voraus, für deren auf die Ruhelage bezogene Coordinaten x_s, y_s, z_s sie die Gleichungen

$$(1) \quad \begin{array}{c} m_s x_s'' + k_s x_s + h_s x_s' = e_s X, \\ \dots \dots \dots \end{array}$$

annimmt.¹⁾ Hierin bezeichnet m_s die ponderable Masse, e_s die elektrische Ladung des Elektron (s), X, Y, Z die Componenten der auf das Elektron ausgeübten elektrischen Feldstärke; $-k_s x_s, \dots$ sind die Componenten der *quasielastischen Kraft*, die das Elektron nach der Ruhelage zurücktreibt, $-h_s x_s', \dots$ die Componenten des seiner Bewegung entgegenwirkenden *Widerstandes*. Die befriedigende elektrodynamische Begründung dieser beiden Kräfte steht noch aus.

Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Elektronen sind hierbei als von geringem Einfluss zunächst ausser Betracht gelassen; wir werden solche in dem letzten Abschnitt aber in Rechnung setzen.

Enthält die Volumeneinheit N_s Elektronen, die unter den gleichen Bedingungen stehen, wie (s), so sind

$$(2) \quad 4\pi N_s e_s \bar{x}_s = X_s, \quad 4\pi N_s e_s \bar{y}_s = Y_s, \quad 4\pi N_s e_s \bar{z}_s = Z_s,$$

unter $\bar{x}_s, \bar{y}_s, \bar{z}_s$ die *mittleren* Werte von x_s, y_s, z_s im Bereiche der betrachteten Stelle verstanden, die Componenten der auf diesen Elektronen beruhenden Anteile an der elektrischen Polarisisation. Bei ihrer Einführung nimmt das System der Bewegungsgleichungen die Gestalt an:

$$(3) \quad \begin{array}{c} m_s X_s'' + k_s X_s + h_s X_s' = 4\pi N_s e_s^2 X, \\ \dots \dots \dots \end{array}$$

Zwischen den Componenten der Gesamtpolarisation

$$(3') \quad \mathfrak{X} = X + \sum X_s, \quad \mathfrak{Y} = Y + \sum Y_s, \quad \mathfrak{Z} = Z + \sum Z_s,$$

1) Vgl. z. B. P. Drude, Wied. Ann. 48. p. 542. 1893.

und den Feldcomponenten X, Y, Z bestehen dabei die Gleichungen:

$$(3'') \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial t^2} = v^2 \left[\Delta X - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) \right],$$

.

unter v die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum verstanden.

Das Resultat des Formelsystems (3) für die Fortpflanzung ebener homogener Wellen geht bekanntlich dahin, dass, wenn man die Formeln (1) durch complexe Lösungen von der Form

$$e^{i \left(t - \frac{1-i\kappa}{\omega} (\alpha x + \beta y + \gamma z) \right) / \vartheta}, \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1,$$

integriert und den sogenannten complexen Brechungsindex

$$(4) \quad \frac{v(1-i\kappa)}{\omega} = \nu$$

setzt, dann für ν die Beziehung resultirt

$$(5) \quad \nu^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 \sum_s \frac{e_s^2 N_s}{k_s \vartheta^2 + i h_s \vartheta - m_s}.$$

2. Die allgemeinen Ansätze für die Wirkung einer Deformation.

Wird ein fester isotroper Körper, auf den sich unsere Formeln beziehen, deformirt, so ändern sich erfahrungsgemäss die Parameter k_s und h_s der Formeln (1) bez. (3); der Körper wird nach Lichtgeschwindigkeit und Lichtabsorption anisotrop. Dass hierbei wirklich eine bis in das Innere der ponderablen Moleküle hineinreichende Einwirkung stattfindet, ist auch durch rein mechanische Erscheinungen wahrscheinlich gemacht.¹⁾ Beziehen wir das betrachtete Volumenelement auf ein Coordinatensystem, dessen Axen den Richtungen der Hauptdilatationen $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ parallel liegen, so nehmen bei Voraussetzung sehr kleiner Dilatationen oder wenigstens sehr schwacher Einwirkungen derselben auf das optische Verhalten des Körpers die Gleichungen (1) die Form an

$$(6) \quad \begin{cases} m_s x_s'' + k_s(1 + \beta_{s1})x_s + h_s(1 + \gamma_{s1})x_s' = e_s X, \\ m_s y_s'' + k_s(1 + \beta_{s2})y_s + h_s(1 + \gamma_{s2})y_s' = e_s Y, \\ m_s z_s'' + k_s(1 + \beta_{s3})z_s + h_s(1 + \gamma_{s3})z_s' = e_s Z, \end{cases}$$

wobei gilt ($r = 1, 2, 3$ angenommen)

$$(7) \quad \beta_{sr} = (p_s - p_s')\delta_r + p_s' \Delta, \quad \gamma_{sr} = (q_s - q_s')\delta_r + q_s' \Delta,$$

1) Vgl. z. B. W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 201. 1899.

wobei ferner die p_s, p'_s, q_s, q'_s Constanten der Elektronengattung (s) bei dem gegebenen Anfangszustand des Körpers darstellen und die räumliche Dilatation

$$(8) \quad \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = \Delta$$

gesetzt ist.

Entsprechend tritt nun an Stelle des Systems (3)

$$(9) \quad m_s X''_s + k_s (1 + \beta_{s1}) X_s + h_s (1 + \gamma_{s1}) X'_s = 4 \pi e_s^2 N_s (1 - \Delta) X_s$$

Die räumliche Dilatation Δ ist dabei, wie erwähnt werden mag, gleichviel ob sie klein oder gross sei, mit den Dichten ϱ und ϱ_d vor und nach der Deformation verknüpft durch die Gleichung

$$(10) \quad 1 - \Delta = \varrho_d / \varrho.$$

Die Formel (5) liefert jetzt für die complexen *Hauptbrechungsindices* v_r die Beziehungen

$$(11) \quad v_r^2 = 1 + 4 \pi \vartheta^2 (1 - \Delta) \sum_s \frac{N_s e_s^2}{k_s (1 + \beta_{sr}) \vartheta^2 + i h_s (1 + \gamma_{sr}) \vartheta - m_s}$$

für $r = 1, 2, 3$, denen für die Anwendung der Ausdruck für den ursprünglichen Zustand gegenübergestellt werden mag:

$$(12) \quad v^2 = 1 + 4 \pi \vartheta^2 \sum_s \frac{N_s e_s^2}{k_s \vartheta^2 + i h_s \vartheta - m_s}.$$

ϑ ist dabei gleich $\tau / 2 \pi$, unter τ die Periode der Schwingung verstanden.

Sind die drei lineären Dilatationen einander gleich, ist also $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \frac{1}{3} \Delta$, so werden die β_{sr} und γ_{sr} für $r = 1, 2, 3$ untereinander gleich, und zwar zu

$$(13) \quad \beta_s = \frac{1}{3} (p_s + 2 p'_s) \Delta = b_s \Delta, \quad \gamma_s = \frac{1}{3} (q_s + 2 q'_s) \Delta = c_s \Delta,$$

wobei b_s und c_s Abkürzungen sind. Gleichzeitig fallen die drei v_r zusammen, der Körper bleibt optisch isotrop; die Bezeichnungen v_r mögen in diesem Falle mit v_d vertauscht werden. Dieser Fall ist bei Flüssigkeiten der einzig in Betracht kommende.

Rührt die Dilatation nicht von einer mechanischen Einwirkung, sondern von einer *Temperaturerhöhung bei constantem Druck* her, so behalten (mässige Aenderungen vorausgesetzt) die β_s und γ_s ihre Form bei, erhalten aber andere Parameter.

Wir vertauschen in diesem Falle ν_d mit ν' und die β_s , γ_s mit β'_s , γ'_s , wobei wir setzen

$$(14) \quad \beta'_s = f_s \Delta, \quad \gamma'_s = g_s \Delta.$$

Ueber den Zusammenhang zwischen den Parametern b_s , c_s einerseits und f_s , g_s andererseits lässt sich aus der benutzten Grundannahme allgemeines kaum ableiten. Der Unterschied zwischen f_s und b_s bez. g_s und c_s misst die directe Einwirkung der Temperatur, wie sie bei ungeänderter Dichte *allein* auftritt. Da die mittlere gegenseitige Entfernung der Molecüle sich unter diesen Umständen nicht ändert, so könnte eine Aenderung der auf das Elektron wirkenden Kräfte wohl nur durch eine *Auflockerung* des Molecüles bei steigender Temperatur verursacht werden; die gesteigerte Geschwindigkeit der Molecular- wie der Atombewegung kommt dabei wegen deren überhaupt geringem Betrage kaum in Betracht. Auf die *Theorie* der Wirkung einer molecularen Auflockerung wird weiter unten eingegangen werden.

II. Anwendung auf Spectralbereiche verschwindender Absorption.

3. *Die allgemeinen Dispersionsformeln.* Innerhalb der Spectralbereiche unmerklicher Absorption sind die in die h_s multiplicirten imaginären Glieder zu vernachlässigen, und es gehen demgemäss die complexen Brechungsindices ν in die reellen $n = v/\omega$ über. Hier wird also aus (11) und (12)

$$(15) \quad n_r^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 \sum_s \frac{N_{sd} e_s^2}{k_{sr} \vartheta^2 - m_s},$$

wobei

$$(15') \quad N_s(1 - \Delta) = N_{sd}, \quad k_s(1 + \beta_{sr}) = k_{sr}$$

gesetzt ist, und

$$(16) \quad n^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 \sum_s \frac{N_s e_s^2}{k_s \vartheta^2 - m_s}.$$

Im Falle einer allseitig gleichen *mechanischen* Dilatation reduciren sich alle n_r auf n_d , alle k_{sr} auf $k_{sd} = k_s(1 + b_s \Delta)$; im Falle einer *thermischen* Dilatation die n_r auf n' , die k_{sr} auf $k'_s = k_s(1 + f_s \Delta)$.

Die auf diese Weise entstehenden Formeln legen zwei allgemeine Bemerkungen nahe.

Erstens sei daran erinnert, dass man versucht hat, die Veränderungen der Brechungsindices infolge von Dichtigkeitsänderungen im wesentlichen als eine Wirkung der *Verschiebung der Absorptionsstreifen* der Substanz aufzufassen. Die Elektronentheorie ist hiermit nur zum Teil im Einklang.

Allerdings geben die Werte ϑ , für welche die Nenner der Summen in (15) und (16) verschwinden, angenähert die Lage der Absorptionsstreifen des Mediums an, und es werden diese Werte durch die Dilatation geändert. Aber diese Wirkung ist doch nur ein Teil des in den Formeln Enthaltenen. Setzt man

$$(17') \quad m_s/k_s = \vartheta_s^2, \quad m_s/k_{s,d} = m_s/k_s (1 + b_s \Delta) = \vartheta_{s,d}^2,$$

so wird für eine allseitig gleiche Dilatation

$$(17) \quad n_d^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 \sum_s \frac{N_s(1 - \Delta) e_s^2}{k_s(1 + b_s \Delta)(\vartheta^2 - \vartheta_{s,d}^2)},$$

$$(18) \quad n^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 \sum_s \frac{N_s e_s^2}{k_s(\vartheta^2 - \vartheta_s^2)}.$$

Neben der Aenderung von ϑ_s in $\vartheta_{s,d}$ kommt also die Verwandlung des Factors N_s/k_s in $N_s(1 - \Delta)/k_s(1 + b_s \Delta)$ zur Geltung, die unter Umständen erheblich ins Gewicht fallen kann, wenn auch Fälle denkbar sind, wo sie nur einen geringen Einfluss übt.

Zweitens sei hervorgehoben, dass die Erscheinungen der mechanisch bewirkten Doppelbrechung beweisen, dass die β_{sr} unter den beobachtbaren Umständen keineswegs neben Eins verschwindend klein sind; daraus folgt für die Parameter b_s , und bei der vollkommen analogen Bedeutung der betreffenden Grössen wahrscheinlich auch für die f_s , eine merkliche Grösse. Hieraus ergibt sich aber, dass von den Formeln

$$(19) \quad \begin{cases} (n^2 - 1)/\rho = \text{const.}, & (n - 1)/\rho = \text{const.}, \\ (n^2 - 1)/\rho(n^2 + 2) = \text{const.}, \end{cases}$$

welche zur Darstellung der Erfahrungen versuchsweise und mit wechselndem Erfolge herangezogen sind, im allgemeinen *keine* durch die Elektronentheorie geliefert wird. Die *erste* Beziehung (19) ergibt sich in Annäherung, wenn die Parameter b_s und f_s sehr klein sind. Auf die speciellen Bedingungen, unter denen die *letzte* Gleichung Gültigkeit gewinnt, wird weiter

unten eingegangen werden. Dass die Verhältnisse nicht so einfach liegen können, wie jene empirischen Formeln aussagen, ist ja längst bekannt, und die Gleichungen (17) und (18) stimmen hiermit überein. Aber selbst beim Uebergang zu unendlich langen Wellen, wo sonst mitunter Vereinfachungen der Gesetze eintreten, resultiren hier im allgemeinen noch keine einfachen Beziehungen.

Dagegen wird eine andere Gesetzmässigkeit durch die Elektronentheorie verlangt. Es ist bekannt, dass man angenäherte Dispersionsformeln für die Spectralbereiche merklich vollkommener Durchsichtigkeit erhält, indem man die Nenner der Summenglieder in (17) oder (18), die innerhalb jener Bereiche nirgends verschwinden, *entwickelt*.

Wir schreiben zu diesem Zwecke

$$(20) \quad n_d^2 - 1 = 4\pi \vartheta^2 \sum_s M_{s,d} / (\vartheta^2 - \vartheta_{s,d}^2),$$

wobei nun ist

$$(20') \quad M_{s,d} = N_s (1 - \Delta) e_s^2 / k_s (1 + b_s \Delta), \quad \vartheta_{s,d}^2 = m_s / k_s (1 + b_s \Delta)$$

und unterscheiden die Elektronengattungen (s) in solche (k), für die $\vartheta > \vartheta_{k,d}$, und solche (g), für welche $\vartheta < \vartheta_{g,d}$ ist. Dann ergibt sich:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} n_d^2 - 1 &= 4\pi \sum_k M_{k,d} (1 + (\vartheta_{k,d} / \vartheta)^2 + (\vartheta_{k,d} / \vartheta)^4 + \dots), \\ &- 4\pi \vartheta^2 \sum_g (M_{g,d} / \vartheta_{g,d}^2) (1 + (\vartheta / \vartheta_{g,d})^2 + \dots), \end{aligned} \right.$$

oder, wenn man die Reihe wie gewöhnlich abbricht,

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} n_d^2 - 1 &= -4\pi \vartheta^2 \sum_g M_{g,d} / \vartheta_{g,d}^2 + 4\pi \sum_k M_{k,d} \\ &+ (4\pi / \vartheta^2) \sum_k M_{k,d} \vartheta_{k,d}^2 + (4\pi / \vartheta^4) \sum_k M_{k,d} \vartheta_{k,d}^4. \end{aligned} \right.$$

Nun ist aber nach (20') und (10)

$$(23) \quad M_{g,d} / \vartheta_{g,d}^2 = (1 - \Delta) M_g / \vartheta_g^2 = \varrho_d M_g / \varrho \vartheta_g^2,$$

wobei M_g und ϑ_g die Werte vor der Deformation bezeichnen, und hieraus ergibt sich, dass das in ϑ^2 multiplicirte Glied der gebräuchlichen Entwicklung für $(n^2 - 1) / \varrho$ bei einer allseitig gleichen Dilatation, sei sie nun mechanisch oder thermisch bewirkt, ungeändert bleibt.

Wie die anderen Entwicklungsglieder sich verhalten, erkennt man bei Einsetzen der Werte der $M_{k,d}$ und $g_{k,d}$; es gilt nämlich streng bez. angenähert:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_k M_{kd} &= (1 - \Delta) \sum_k \frac{M_k}{1 + b_k \Delta} \\ &= (1 - \Delta) \sum_k M_k (1 - b_k \Delta), \\ \sum_k M_{kd} \vartheta_k^2 &= (1 - \Delta) \sum_k \frac{M_k \vartheta_k^2}{(1 + b_k \Delta)^2} \\ &= (1 - \Delta) \sum_k M_k \vartheta_k^2 (1 - 2 b_k \Delta), \\ \sum_k M_{kd} \vartheta_k^4 &= (1 - \Delta) \sum_k \frac{M_k \vartheta_k^4}{(1 + b_k \Delta)^3} \\ &= (1 - \Delta) \sum_k M_k \vartheta_k^4 (1 - 3 b_k \Delta), \end{aligned} \right.$$

wobei M_k und ϑ_k die Werte *vor* der Deformation bezeichnen. Schreibt man also

$$(25) \quad n^2 - 1 = -A \vartheta^2 + B + C/\vartheta^2 + D/\vartheta^4$$

und

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} n_a^2 - 1 &= (1 - \Delta) (-A \vartheta^2 + (B - \beta \Delta) \\ &\quad + (C - \gamma \Delta)/\vartheta^2 + (D - \delta \Delta)/\vartheta^4), \end{aligned} \right.$$

so wird

$$(27) \quad (n_a^2 - 1)/(1 - \Delta) - (n^2 - 1) = -(\beta + \gamma/\vartheta^2 + \delta/\vartheta^4) \Delta$$

oder

$$(28) \quad (n_a^2 - 1)/\varrho_a - (n^2 - 1)/\varrho = -(\beta + \gamma/\vartheta^2 + \delta/\vartheta^4) \Delta/\varrho,$$

und dabei

$$(28') \quad \beta = 4\pi \sum_k M_k b_k, \quad \gamma = 8\pi \sum_k M_k b_k \vartheta_k^2, \quad \delta = 12\pi \sum_k M_k b_k \vartheta_k^4.$$

Ganz analoges gilt für die einer thermischen Dilatation entsprechende Differenz $(n'^2 - 1)/\varrho' - (n^2 - 1)/\varrho$.

Liegen die ϑ_k nahe beisammen, so ist angenähert $\gamma = 2\beta \vartheta_k^2$, $\delta = 3\beta \vartheta_k^4$, — Beziehungen, die streng gültig sind, wenn nur eine Art Elektronen (k) vorhanden ist.

Allgemeiner ist der folgende, in den letzten Formeln enthaltene Satz:

Haben, was als das Normale bezeichnet werden kann, die den verschiedenen Elektronengattungen (k) entsprechenden Parameter b_k bez. f_k gleiche Vorzeichen, so bewahren die Differenzen

$$(n_a^2 - 1)/\varrho_a - (n^2 - 1)/\varrho \text{ bez. } (n'^2 - 1)/\varrho' - (n^2 - 1)/\varrho$$

bei wechselnden Farben ebenfalls ihre Vorzeichen, während ihre absoluten Werte mit abnehmender Schwingungsperiode zunehmen. In diesem Falle sind negative b_k bez. f_k mit einer Zunahme, positive mit einer Abnahme der relativen Dispersion infolge einer mechanischen oder thermischen Dilatation verbunden. —

Für manche Zwecke ist eine etwas andere Behandlung unserer Ausgangsformeln (15) und (16) der vorstehend entwickelten vorzuziehen.

Wegen der erfahrungsmässig immer sehr kleinen Werte der β_{sr} kann man im Gebiete merklicher Durchsichtigkeit nach ihnen entwickeln und bei den Gliedern erster Ordnung abbrechen, also schreiben

$$(29) \quad n_r^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 (1 - \Delta) \sum_s \left(\frac{N_s e_s^2}{k_s \vartheta^2 - m_s} - \frac{N_s e_s^2 \beta_{sr} k_s \vartheta^2}{(k_s \vartheta^2 - m_s)^2} \right),$$

$$(30) \quad n^2 = 1 + 4\pi \vartheta^2 \sum_s \frac{N_s e_s^2}{k_s \vartheta^2 - m_s}.$$

Bei Beschränkung auf die erste Potenz der linearen Dilatationen giebt dies dann weiter

$$(31) \quad n_r^2 - n^2 = -[(n^2 - 1 + P')\Delta + (P - P')\delta_r],$$

wobei

$$(32) \quad \begin{cases} 4\pi \vartheta^4 \sum_s \frac{N_s k_s e_s^2 p_s}{(k_s \vartheta^2 - m_s)^2} = P, \\ 4\pi \vartheta^4 \sum_s \frac{N_s k_s e_s^2 p_s'}{(k_s \vartheta^2 - m_s)^2} = P' \end{cases}$$

gesetzt ist. Wegen der sehr nahen Gültigkeit der Beziehungen

$$(33) \quad n_r^2 - n^2 = -n^4(\omega_r^2 - \omega^2)/v^2 = -2n^3(\omega_r - \omega)/v,$$

stimmt die Formel (31) sowohl mit dem von Fr. Neumann¹⁾, als mit dem von Fr. Pockels²⁾ gemachten Ansatz überein.

Im Falle allseitig gleicher Dilatation geht (31) bei Einführung der Abkürzung $\frac{1}{3}(P + 2P') = Q$ über in

$$(34) \quad n_d^2 - n^2 = -[(n^2 - 1) + Q]\Delta,$$

und wenn die Dilatation durch eine Temperaturänderung her- vorgebracht ist, nach (14) in

$$(35) \quad n'^2 - n^2 = -[(n^2 - 1) + T]\Delta,$$

wobei T durch dieselbe Formel (32) definirt ist wie P , darin nur p_s mit f_s vertauscht.

1) Fr. Neumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 1. 1843; Pogg. Ann. 54. p. 449. 1841.

2) Fr. Pockels, Wied. Ann. 37. p. 144. 1889.

Führt man die Dichten ϱ , ϱ_a vor und nach der Deformation, ϱ' nach der Erwärmung ein, so kann man die Formeln (34) und (35) wegen $1 - \Delta = \varrho_a/\varrho$ bez. $= \varrho'/\varrho$ auch schreiben:

$$(36) \quad (n_a^2 - 1)/\varrho_a - (n^2 - 1)/\varrho = Q(\varrho_a - \varrho)/\varrho \varrho_a,$$

$$(37) \quad (n'^2 - 1)/\varrho' - (n^2 - 1)/\varrho = T(\varrho' - \varrho)/\varrho \varrho'.$$

Es messen sonach die Parameter Q und T die Abweichungen der Brechungsindices von dem Newton'schen Gesetz $(n^2 - 1)/\varrho = \text{const.}$ bei mechanischer und thermischer Dilatation.

Die Formeln (36) und (37) stellen durch ihre formale Uebereinstimmung mit (28) die Verbindung mit der früheren Betrachtungsweise her. In der That nimmt bei der dort eingeführten Annäherung Q (und ebenso T) die Gestalt $\beta + \gamma/\vartheta^2 + \delta/\vartheta^4$ an.

4. *Zahlwerte für Flüssigkeiten.* Für einige *Flüssigkeiten* gestatten Beobachtungen über die Veränderung des Brechungsindex durch Compression, welche die Herren Röntgen und Zehnder¹⁾ angestellt haben, die Bestimmung der nicht uninteressanten Constanten $Q = \frac{1}{3}(P + 2P')$.

Die genannten Beobachter bezeichnen den einer Atmosphäre Druck entsprechenden Wert von $-\Delta$ als die „Compressibilität“ μ der Flüssigkeit und teilen zusammengehörige Werte von n , $n_a - n$ und μ für eine Reihe von Flüssigkeiten mit. Berechnet man mit diesen Zahlen für die betreffenden Flüssigkeiten die Constante Q , so erhält man folgende Tabelle.

	n	$(n_a - n) \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$	Q
Wasser	1,335	15,26	46,2	0,105
Schwefelkohlenstoff	1,630	65,02	89,5	0,717
Benzol	1,503	50,00	91,7	0,380
Aethyläther	1,355	61,65	163,8	0,186
Methylalkohol	1,330	41,03	119,5	0,234
Aethylalkohol	1,362	42,16	111,4	0,175
n-Propylalkohol	1,387	39,29	96,9	0,166
Isopropylalkohol	1,380	41,17	103,2	0,230
n-Butylalkohol	1,401	38,20	90,5	0,107
Isobutylalkohol	1,397	41,16	98,4	0,194
Amylalkohol	1,409	39,15	90,4	0,115

1) W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. 44. p. 24. 1891.

Diese Zusammenstellung ergibt für alle untersuchten Flüssigkeiten die fragliche Constante positiv.

Nun ist aber

$$(38) \quad Q = \frac{4}{3} \pi \vartheta^4 \sum_s \frac{N_s k_s e_s^2 b_s}{(k_s \vartheta^2 - m_s)^2}$$

und es folgt daraus im Falle nur einer Elektronengattung, dass für diese $b_s = \frac{1}{3} (p_s + 2 p_s')$ gleichfalls positiv sein muss. Bei mehr Elektronengattungen wird man daher dies Vorzeichen als die *Regel*, das Gegenteil als die *Ausnahme*, oder die b_s im *Mittel* als positiv bezeichnen dürfen.

Ferner ist für allseitig gleichen Druck $\beta_{sr} = \beta_s = b_s \Delta$; somit ist also bei Annahme des Vorstehenden der Regel nach $\beta_s < 0$. Dies ergibt nach (6), dass jedenfalls bei den untersuchten Flüssigkeiten, aber wahrscheinlich allgemeiner, *die quasielastischen Kräfte, welche die Elektronen erfahren, durch eine Compression im Mittel abnehmen, die Stabilität der Elektronenbewegung um die Ruhelage also geringer wird.* —

Für den Fall der Dilatation infolge einer *Temperaturänderung unter constantem Druck* liegen zahlreiche Beobachtungen über die gleichzeitige Veränderung von Dichte und Brechungsindex von Flüssigkeiten vor, sodass man die ihnen entsprechenden Parameter T daraus berechnen kann. Der Verlauf der Resultate für T mit wechselnder Farbe ist indessen bei vielen von ihnen wenig regelmässig, sodass man zweifeln möchte, ob die Messungen wirklich die Genauigkeit besitzen, die der mitgeteilten Ziffernzahl entspricht. Fehler in der fünften Ziffer von n modificiren aber im allgemeinen schon die zweite Ziffer von T ganz bedeutend.

Ich theile im Folgenden eine Anzahl ziemlich willkürlich herausgegriffener Zahlenreihen nach dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein (2. Aufl., Berlin 1894) mit, in denen die benutzten Temperaturen mit t_1, t_2 , die zugehörigen Dichten und Brechungsindices mit ϱ_1, ϱ_2 und n_1, n_2 bezeichnet sind. Die Farben, auf welche die letzteren, sowie der Wert T sich beziehen, sind durch die charakteristischen Linien des Sonnenspectrums oder eines Emissionsspectrums bezeichnet. Die Namen der Beobachter sind beigelegt.

Anilin (Weegmann).

$$t_1 = 12^\circ, \quad q_1 = 1,02877; \quad t_2 = 28^\circ, \quad q_2 = 1,01513.$$

	<i>K</i>	<i>H_a</i>	<i>Na</i>	<i>H_β</i>	<i>H_γ</i>
$n_1 =$	1,57612	1,58344	1,59046	1,60848	1,62487
$n_2 =$	1,56815	1,57509	1,58217	1,59975	1,61586
$T =$	0,406	0,483	0,454	0,525	0,563

Acetylendibromid (Weegmann).

$$t_1 = 15^\circ, \quad q_1 = 2,23994; \quad t_2 = 25^\circ, \quad q_2 = 2,21745.$$

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>H</i>
$n_1 =$	1,54194	1,54666	1,55854	1,56864
$n_2 =$	1,53604	1,54068	1,55243	1,56245
$T =$	0,431	0,447	0,463	0,469

Aethylalkohol (Korten).

$$t_1 = 0^\circ, \quad q_1 = 0,8079; \quad t_2 = 20^\circ, \quad q_2 = 0,7910.$$

$n_1 =$	1,36766	1,36946	1,37394	1,37734
$n_2 =$	1,35960	1,36138	1,36574	1,36904
$T =$	0,177	0,179	0,186	0,193

Aethylenbromid (Weegmann).

$$t_1 = 15^\circ, \quad q_1 = 2,18713; \quad t_2 = 25^\circ, \quad q_2 = 2,16640.$$

$n_1 =$	1,53680	1,54074	1,55083	1,55917
$n_2 =$	1,53113	1,53503	1,54502	1,55320
$T =$	0,473	0,479	0,495	0,530

Benzol (Weegmann).

$$t_1 = 12^\circ, \quad q_1 = 0,88712; \quad t_2 = 28^\circ, \quad q_2 = 0,87077.$$

	<i>K</i>	<i>H_a</i>	<i>Na</i>	<i>H_β</i>	<i>H_γ</i>
$n_1 =$	1,49658	1,50168	1,50676	1,51847	1,52897
$n_2 =$	1,48650	1,49157	1,49612	1,50807	1,51824
$T =$	0,394	0,387	0,463	0,402	0,444

Jodbenzol (Gladstone).

$$t_1 = 7^\circ, \quad q_1 = 1,8537; \quad t_2 = 22,2^\circ, \quad q_2 = 1,8300.$$

	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>H</i>
$n_1 =$	1,6129	1,6275	1,6450	1,6775
$n_2 =$	1,6054	1,6197	1,6374	1,6699
$T =$	0,283	0,232	0,245	0,227

Methylaconat (Knops).

$$t_1 = 16^\circ, \quad q_1 = 1,12676; \quad t_2 = 24^\circ, \quad q_2 = 1,11720.$$

	<i>H_a</i>	<i>Na</i>	<i>H_β</i>	<i>H_γ</i>
$n_1 =$	1,44296	1,44582	1,45273	1,45859
$n_2 =$	1,43957	1,44242	1,44926	1,45511
$T =$	0,069	0,067	0,076	0,072

Schwefelkohlenstoff (Gladstone).

$$t_1 = 1,5^\circ, \quad q_1 = 1,2909; \quad t_2 = 30^\circ, \quad q_2 = 1,2494.$$

	A	B	D	F	G
$n_1 =$	1,6227	1,6288	1,6417	1,6672	1,7159
$n_2 =$	1,6026	1,6087	1,6213	1,6458	1,6922
$T =$	0,383	0,370	0,375	0,425	0,568

Thiophen (Knops).

$$t_1 = 16^\circ, \quad q_1 = 1,06895; \quad t_2 = 24^\circ, \quad q_2 = 1,05966.$$

	H_α	Na	H_β	H_γ
$n_1 =$	1,52618	1,53109	1,54357	1,55441
$n_2 =$	1,52121	1,52596	1,53839	1,54926
$T =$	0,412	0,448	0,452	0,457

Vinyltribromid (Weegmann).

$$t_1 = 15^\circ, \quad q_1 = 2,58999; \quad t_2 = 25^\circ, \quad q_2 = 2,56799.$$

	H_α	Na	H_β	H_γ
$n_1 =$	1,58714	1,59174	1,60342	1,61337
$n_2 =$	1,58176	1,58631	1,59785	1,60762
$T =$	0,488	0,499	0,529	0,578

Wasser (van der Willigen).

$$t_1 = 20^\circ, \quad q_1 = 0,998235; \quad t_2 = 30^\circ, \quad q_2 = 0,995674.$$

	A	C	D	F	H
$n_1 =$	1,32928	1,33151	1,33336	1,33752	1,34383
$n_2 =$	1,32814	1,33037	1,33214	1,33623	1,34260
$T =$	0,414	0,409	0,489	0,556	0,482

Wasser (Walter).

$$t_1 = 12^\circ, \quad q_1 = 0,999530; \quad t_2 = 20^\circ, \quad q_2 = 0,998235.$$

	A	C	D	F	H
$n_1 =$	1,32984	1,33208	1,33395	1,33812	1,34449
$n_2 =$	1,32925	1,33149	1,33336	1,33753	1,34390
$T =$	0,442	0,439	0,435	0,428	0,417

Diese Tabellen lassen zuverlässig erkennen, dass *für alle herangezogenen Flüssigkeiten T positiv ist*, und da die getroffene Auswahl ganz willkürlich vorgenommen ist, so darf man es als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dass *alle Flüssigkeiten* sich so verhalten. Hieraus folgt dann in der p. 469 erörterten Weise, dass die *quasielastischen Kräfte, welche die Elektronen einer Flüssigkeit erfahren, bei einer Erwärmung unter constantem*

Druck im Mittel zunehmen, die Stabilität der Elektronenbewegung also grösser wird.

Die Combination der bei mechanischer und bei thermischer Einwirkung gefundenen Zahlen gestattet mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit die Wirkung einer Erwärmung bei constant erhaltenem Volumen abzuleiten, indem man die thermische Dilatation durch eine mechanische Compression compensirt denkt. Die hierbei auftretende Differenz $T - Q$ lässt sich für einige Flüssigkeiten und für Natriumlicht aus den Tabellen auf p. 468 und p. 470 entnehmen. Man erhält für

	Wasser	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Aethylalkohol
T	0,435 bis 0,489	0,375	0,463	0,179
Q	0,105	0,717	0,383	0,175
$T - Q$	+0,330 bis 0,384	-0,342	+0,080	+0,004

Es kommen hiernach sowohl positive als negative Werte der Differenz $T - Q$ vor, woraus zu schliessen, dass eine Erwärmung bei constantem Volumen die quasielastische Kraft ebensowohl zu vergrössern, als zu verkleinern vermag. Bei Aethylalkohol übt diese Art der Erwärmung überhaupt keine merkliche Einwirkung.

Minder zuverlässig als das Vorzeichen lässt die Tabelle auf p. 470 das Gesetz der Veränderung der T mit der Farbe erkennen. *Alles in allem genommen erscheint aber die Zunahme von T mit abnehmender Periode als Regel*; die eine Abnahme, die sich bei Wasser nach den Walter'schen Beobachtungen findet, ist im directem Widerspruch mit dem Resultat der Messungen van der Willigen's an derselben Substanz, und daher von geringem Gewicht; die Zusammenstellung der beiden Zahlenreihen zeigt recht deutlich, welche Rolle bei der angeregten Frage noch Beobachtungsfehler spielen. Ob die einzige noch übrige Ausnahme bei Jodbenzol nicht auch auf Beobachtungsfehlern beruht, muss die Zukunft lehren; unregelmässig ist der Gang von T bei dieser Substanz jedenfalls.

Wie die Zunahme der Werte T mit abnehmender Periode in Verbindung mit der Abnahme der relativen Dispersion von der Theorie aus zu verstehen ist, ergibt sich aus dem zu den Formeln (28) und (37) Gesagten. Sehr merkwürdig ist der fast völlig constante und ausserordentlich kleine Wert von T bei Methyl-

aconat, der nach (28') auf Absorptionsstreifen hinweist, die so weit im Ultravioletten liegen, dass $2 \vartheta_k^2 / \vartheta^2$ und $3 \vartheta_k^4 / \vartheta^4$ für sichtbare Farben neben Eins vernachlässigt werden können, und der überdies auf eine nur minimale Abhängigkeit der quasielastischen Kraft von der Temperatur schliessen lässt.

5. *Zahlwerte für Gase.* Für *Gase* kann man wegen der nur sehr wenig von Eins abweichenden n_a und n' die Formeln (36) und (37) auch schreiben:

$$(39) \quad (n_a - 1) / \varrho_a - (n - 1) / \varrho = Q (\varrho_a - \varrho) / 2 \varrho \varrho_a,$$

$$(40) \quad (n' - 1) / \varrho' - (n - 1) / \varrho = T (\varrho' - \varrho) / 2 \varrho \varrho'.$$

Die Parameter Q und T messen hier also auch die Abweichungen der Brechungsindices von dem Beer'schen Gesetz $(n - 1) / \varrho = \text{const.}$ Nach der gebräuchlichen molecularen Vorstellung wird man bei Gasen, die der Verflüssigung nicht sehr nahe sind, für die durch eine Dilatation bewirkte Aenderung der quasielastischen Kräfte und somit für die Parameter Q *äusserst geringe* Werte erwarten dürfen. Dagegen könnte der in T steckende Effect der Auflockerung der Molecüle durch eine Temperaturänderung beträchtlicher sein. Bei hohen Temperaturen, wie sie erforderlich sind, um Gase zum Leuchten zu bringen, wird auch der letztere Effect sehr gering sein, da unter diesen Umständen die Dissociation der Molecüle in ihre Atome weit fortgeschritten ist, und die Auflockerung ihr Ziel, den Zerfall, bereits erreicht hat.

Aus den vorliegenden *Beobachtungen* lassen sich Schlüsse auf die Werte der Q und T nur in sehr beschränktem Maasse ziehen.

Seine Messungen über die Wirkung des *Druckes bei constanter Temperatur* hat Hr. Mascart durch die Formel dargestellt¹⁾

$$(41) \quad n - 1 = A p (1 + \alpha p),$$

worin p den Druck, A und α Constanten bezeichnen; A ist stets positiv, α nur bei Wasserstoff negativ. Nun gilt nach der Gleichung von van der Waals in bekannter Bezeichnung

$$p = \frac{R \Theta \varrho}{1 - b \varrho} - a \varrho^2,$$

oder in zulässiger Annäherung

$$(42) \quad p = R \Theta \varrho (1 + b \varrho) - a \varrho^2.$$

1) E. Mascart, Ann. de l'Ec. Norm. sup. (2) 6. p. 9. 1877.

Man kann demgemäss die Mascart'sche Formel auch schreiben, wenn man die Kleinheit von α berücksichtigt:

$$n - 1 = A R \Theta \varrho (1 + \varrho (\alpha R \Theta + b - a/R \Theta)),$$

woraus dann folgt

$$(43) \quad \frac{n_a - 1}{\varrho_a} - \frac{n - 1}{\varrho} = (\varrho_a - \varrho) A R^2 \Theta^2 \left(\alpha + \frac{b R \Theta - a}{R^2 \Theta^2} \right).$$

Das Vorzeichen von Q ist hiernach mit demjenigen von $\alpha + (b R \Theta - a)/R^2 \Theta^2$ identisch. Aber alle drei Constanten α , a , b sind doch so wenig zuverlässig bestimmt, dass von einer Berechnung hier abgesehen werden mag. In jedem Falle ist nämlich der Wert des sie enthaltenden Ausdruckes von Null äusserst wenig verschieden, sodass eine mässige Unsicherheit der drei Parameter selbst das *Vorzeichen* des Resultates unbestimmt macht. Die Herren Chappuis und Rivière¹⁾ haben in der That aus ihren Beobachtungen über Kohlensäure auf das *Verschwinden* des fraglichen Gliedes (woraus auch $Q = 0$ folgen würde) und demgemäss auf die strenge Gültigkeit der Formel $(n - 1)/\varrho = \text{const.}$ geschlossen. —

Seine Beobachtungen über den Einfluss der *Temperatur bei constantem Druck* stellt Hr. Mascart durch die Gleichung dar

$$(44) \quad n' - 1 = \frac{n - 1}{1 + m t},$$

wobei t die Temperaturänderung bezeichnet. Nun ist

$$\varrho/\varrho' = 1 + \gamma t,$$

unter γ den Ausdehnungscoefficienten des Gases bei constantem Druck verstanden; die Gleichung (40) lässt sich somit auch schreiben

$$(45) \quad n' - 1 = \frac{(n - 1) - \frac{1}{2} T \gamma t}{1 + \gamma t}.$$

Im Folgenden sind die aus den Mascart'schen Beobachtungen folgenden Constanten m den bekannten Regnault'schen Werten für γ gegenübergestellt:

1) J. Chappuis u. P. Rivière, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 14. p. 5. 1888.

	m	γ
Stickstoff	0,00382	0,00367
Wasserstoff	378	366
Kohlenoxyd	367	367
Kohlensäure	406	371
Stickoxydul	388	371
Schweflige Säure	460	390

Soweit die Mascart'schen Beobachtungen zuverlässig sind, ist hiernach m bei den beobachteten Gasen grösser als γ , also T positiv — in Uebereinstimmung mit den bei Flüssigkeiten oben abgeleiteten Resultaten. Doch frappirt in einzelnen Fällen die Grösse der Abweichungen zwischen m und γ , und man möchte einen definitiven Schluss bis nach Anstellung weiterer Beobachtungen vertagen. Von grosser Bedeutung für die Aufklärung der hier vorliegenden Verhältnisse würden directe Messungen der Veränderlichkeit von n in Gasen mit der Temperatur bei constantem Volumen sein.

6. *Zahlwerthe für feste Körper.* Vollständige Beobachtungsreihen, die für feste isotrope Körper die Constanten P und P' gesondert zu bestimmen gestatten, sind kaum vorhanden. Zwar sind die Parameter der durch Druck erregten Doppelbrechung für einige Glassorten bestimmt, aber es fehlen entweder die Elasticitätsconstanten oder aber die Brechungsindices für die betreffenden Körper. Nach den Angaben, die Hr. Pockels¹⁾ gemacht hat, wird man indessen für die von ihm untersuchte Glassorte und für Natriumlicht ein der Wahrheit ziemlich nahe kommendes Wertsystem erhalten, wenn man schreibt

$$n = 1,52, \quad \frac{n^2 - 1 + P}{n^4} = 0,103, \quad \frac{n^2 - 1 + P'}{n^4} = 0,186.$$

Hieraus folgt $P = -0,76$, $P' = -0,32$, beide also *negativ*, und gleiches gilt für den im Falle allseitig gleichen Druckes auftretenden Parameter $Q = \frac{1}{3}(P + 2P')$.

Genauere Daten giebt Hr. Pockels²⁾ für einige Krystalle des regulären Systems, die sich optisch isotrop verhalten.

Unter ihrer Benutzung und bei Heranziehung der bekannten Werte von n erhält man für Natriumlicht folgende Tabelle.

1) F. Pockels, Wied. Ann. **37**. p. 389ff. 1889.

2) F. Pockels, Wied. Ann. **39**. p. 440ff. 1890.

	n	$(n^2 - 1 + P)/n^4$	$(n^2 - 1 + P')/n^4$	P	P'	Q
Flussspat	1,434	0,055 ₅	0,228	-0,811	-0,091	-0,331
Steinsalz	1,544	0,137	0,178	-0,605	-0,373	-0,450
Sylvin	1,490	0,229	0,170	-0,098	-0,381	-0,285

Die Werte für Sylvin besitzen eine geringere Sicherheit, als diejenigen für die beiden ersten Substanzen.

Für diejenigen festen und optisch isotropen Körper, für die bis jetzt vollständige Beobachtungsreihen vorliegen, finden sich also die Parameter P und P' und daher auch Q negativ. Hieraus ergibt sich in der p. 469 erörterten Weise für die quasi-elastische Kraft das umgekehrte Verhalten, wie bei Flüssigkeiten, nämlich bei ausgeübter allseitiger Compression eine Intensitätszunahme der Kraft und somit eine Vergrößerung der Stabilität der Elektronenbewegung. Dieser Gegensatz ist wohl überraschend und nicht ohne Interesse. —

Was die Einwirkung einer Temperaturänderung auf den Brechungsindex optisch-isotroper fester Körper angeht, so kommen hier insbesondere die ausführlichen Beobachtungsreihen in Betracht, die Hr. Pulfrich¹⁾ mitgeteilt hat. Ich wähle aus denselben einige typische Körper aus und berechne aus den Aenderungen $n' - n$ der Brechungskoeffizienten für 1° C. Temperaturdifferenz und aus dem Coefficienten α der thermischen cubischen Dilatation die ihnen entsprechenden Constanten T für einige Fraunhofer'sche Linien.

S 57. Schwerstes Silicatflint, $\alpha = 2,804 \cdot 10^{-5}$.

	C	D	F	G'
$n =$	1,9491	1,9625	1,9979	2,0303
$(n' - n) 10^5 =$	1,204	1,447	2,090	2,810
$T =$	-4,471	-4,876	-5,976	-7,190

O 527. Baryt-Leichtflint, $\alpha = 2,696 \cdot 10^{-5}$.

	n	D	F	G'
$n =$	1,5389	1,5718	1,6529	1,7187
$(n' - n) 10^5 =$	-0,008	+0,014	+0,080	+0,137
$T =$	-1,359	-1,488	-1,831	-2,127

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. 45. p. 609. 1892. Die in dieser wichtigen Arbeit ausgesprochenen Anschauungen berühren sich — ob sie gleich die Elektronenhypothese nicht benutzen — vielfach mit den oben entwickelten. Die Absorption aller der von Hrn. Pulfrich beobachteten Körper ist im sichtbaren Spectrum so minimal, dass die Anwendung der früheren Formeln unbedingt gestattet ist.

S 40. Didymhaltiges Phosphat-Crown, $\alpha = 2,613 \cdot 10^{-5}$.

	C	D	F	G'
$n =$	1,5366	1,5619	1,6211	1,6680
$(n' - n) 10^5 =$	-0,314	-0,305	-0,246	-0,237
$T =$	-0,992	-1,075	-1,323	-1,505

Steinsalz, $\alpha = 12,12 \cdot 10^{-5}$.

$n =$	1,5408	1,5440	1,5530	1,5605
$(n' - n) 10^5 =$	-3,749	-3,739	-3,648	-3,585
$T =$	-0,418	-0,430	-0,481	-0,511

Sylvin, $\alpha = 11,41 \cdot 10^{-5}$.

$n =$	1,4872	1,4904	1,4983	1,5049
$(n' - n) 10^5 =$	-3,681	-3,641	-3,605	-3,557
$T =$	-0,253	-0,270	-0,298	-0,326

Flussspat, $\alpha = 5,734 \cdot 10^{-5}$.

$n =$	1,4385	1,4399	1,4431	1,4456
$(n' - n) 10^5 =$	-1,220	-1,206	-1,170	-1,142
$T =$	-0,460	-0,470	-0,494	-0,515

Der Verlauf der berechneten T ist im Vergleich mit den bei Flüssigkeiten erhaltenen Resultaten sehr regelmässig, was für die grosse Zuverlässigkeit der Pulfrich'schen Zahlen spricht.

Da die berechneten Beobachtungsreihen ganz willkürlich aus der Gesamtheit der überhaupt vorliegenden durchaus analog verlaufenden herausgegriffen sind, so kann man das an ihnen Hervortretende mit einer grossen Wahrscheinlichkeit generalisiren und die Resultate der vorstehenden Tabelle dahin zusammenfassen:

Die von Hrn. Pulfrich beobachteten Glassorten und regulären Krystalle, deren Brechungsindices mit wachsender Temperatur theils wachsen, theils abnehmen, ergeben gleichwohl sämtlich negative Werte der Parameter T , und somit bei Temperaturerhöhungen unter constantem Druck im Mittel eine Abnahme der quasielastischen Kräfte, welche die Elektronen dieser Körper erfahren, im vollen Gegensatz zu dem bei Flüssigkeiten Nachgewiesenen. Die absoluten Werte von T wachsen mit abnehmender Schwingungsperiode, während die relative Dispersion mit steigender Temperatur zunimmt, wie dies nach dem zu den Formeln (28) und (37) Gesagten verständlich ist.

Für die Erscheinungen bei Temperaturänderungen unter constantem Volumen können die Differenzen $T - Q$ als maassgebend betrachtet werden; leider sind dieselben nur für wenige

Körper angebbar. Für Natriumlicht folgt aus den Angaben auf p. 476 u. 477 für

	Steinsalz	Sylvin	Flussspat
$T =$	$-0,430$	$-0,270$	$-0,470$
$Q =$	$-0,450$	$-0,285$	$-0,331$
$T - Q =$	$+0,020$	$+0,015$	$-0,139$

Die äusserst kleinen (positiven) Werte der Differenz $T - Q$ bei Steinsalz und Sylvin sind sehr merkwürdig; sie würden eine kaum merkliche Zunahme der quasielastischen Kraft bei reiner Temperaturwirkung ausdrücken. Der für Flussspat erhaltene Wert weicht nach Vorzeichen und Grössenordnung von den vorigen auffallend ab.¹⁾

III. Anwendung auf die Spectralbereiche merklicher Absorption.

7. *Die allgemeinen Absorptionsformeln.* Für Spectralbereiche merklicher Absorption liefert die allgemeine Formel (11) die folgenden Ausdrücke zur Bestimmung der Brechungsindices n_r und der Absorptionsindices κ_r :

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} n_r^2 (1 - \kappa_r^2) &= 1 + 4\pi \vartheta^2 (1 - \Delta) \\ &\sum_s \frac{(k_s (1 + \beta_{s,r}) \vartheta^2 - m_s) N_s e_s^2}{(k_s (1 + \beta_{s,r}) \vartheta^2 - m_s)^2 + h_s^2 \vartheta^2 (1 + \gamma_{s,r})^2}, \end{aligned} \right.$$

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} 2 n_r^2 \kappa_r &= 4\pi \vartheta^3 (1 - \Delta) \\ &\sum_s \frac{N_s h_s (1 + \gamma_{s,r}) e_s^2}{(k_s (1 + \beta_{s,r}) \vartheta^2 - m_s)^2 + h_s^2 \vartheta^2 (1 + \gamma_{s,r})^2}. \end{aligned} \right.$$

Sie ergeben bei verschiedenen Hauptdilatationen $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ von einander verschiedene Werte $n_1 \kappa_1, n_2 \kappa_2, n_3 \kappa_3$, und somit neben der Doppelbrechung *Pleochroismus*, wie solcher in der That von verschiedenen Beobachtern bei mechanischer Deformation isotroper Körper nachgewiesen worden ist.²⁾

Die quantitative Verwertung der Formeln bietet wegen ihrer Complication grosse Schwierigkeiten, und selbst die in der Regel zulässige Beschränkung auf so kleine Werte κ , dass κ^2 neben Eins vernachlässigt werden kann, belässt dem für die beobachteten Intensitäten maassgebenden Product $n\kappa$ (der

1) Ein anderes Resultat scheinen die Beobachtungen von Dufet zu ergeben; vgl. Fr. Pockels, Wied. Ann. **37**. p. 389. 1889.

2) A. Kundt, Pogg. Ann. **151**. p. 125. 1874; M. v. Seherr-Thoss, Wied. Ann. **6**. p. 270. 1879.

Absorptionsconstanten) einen höchst unübersichtlichen Wert. Da indessen ausführliche Messungen über die gleichzeitige Aenderung von n und $n\kappa$, die allein eine *quantitative* Verwertung unserer Formeln erfordern würden, bisher kaum vorliegen, so wollen wir uns auf eine rein *qualitative* Discussion derselben beschränken. Dabei genügt es, den wichtigsten Fall allseitig gleicher Dilatation, sei es nun infolge von mechanischer oder von thermischer Einwirkung, ins Auge zu fassen.

Indem wir κ^2 neben Eins vernachlässigen, kürzen wir die allgemeinen Formeln der Dispersionstheorie für n und κ ab in

$$(48) \quad n^2 = 1 + \vartheta^2 \sum_s \frac{E_s (A_s \vartheta^2 - B_s)}{(A_s \vartheta^2 - B_s)^2 + C_s^2 \vartheta^2},$$

$$(49) \quad 2 n^2 \kappa = \vartheta^3 \sum_s \frac{E_s C_s}{(A_s \vartheta^2 - B_s)^2 + C_s^2 \vartheta^2}.$$

Der Discussion unterwerfen wir insbesondere den Idealfall eines Mediums mit *nur einem* Absorptionsstreifen; die hier erhaltenen Resultate gestatten dann unter gewissen Voraussetzungen, wie unten zu zeigen, eine angenäherte Uebertragung auf Medien mit mehreren, durch merklich durchsichtige Bereiche getrennte Streifen.

Indem wir für den einzigen Absorptionsstreifen den Index s *beseitigen*, setzen wir

$$(50) \quad A \vartheta^2 - B = \eta$$

und beschränken uns auf Bereiche, in denen η klein ist neben $A \vartheta^2$ und B selbst. Dann erhalten wir aus (48) und (49) durch Entwicklung

$$(51) \quad n^2 = 1 + \frac{E \eta}{C^2} \left(1 - \frac{A \eta^2}{B C^2} + \dots \right),$$

$$(52) \quad 2 n^2 \kappa = \frac{E}{C} \sqrt{\frac{B}{A}} \left[1 + \frac{\eta}{2 B} - \eta^2 \left(\frac{A}{B C^2} + \frac{1}{8 B^2} \right) + \dots \right].$$

Bis auf Glieder zweiter Ordnung inclusive giebt dies für die Absorptionsconstante $n\kappa$ die Gleichung:

$$(53) \quad \left\{ \begin{aligned} n\kappa = \frac{E}{2 C} \sqrt{\frac{B}{A}} & \left[1 + \frac{1}{2} \eta \left(\frac{1}{B} - \frac{E}{C^2} \right) \right. \\ & \left. - \eta^2 \left(\frac{A}{B C^2} + \frac{1}{8 B^2} + \frac{E}{4 B C^2} - \frac{3 E^2}{8 C^4} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

Auf dieselbe Form einer nach Potenzen von η fortschreitenden Reihe kann man natürlich den Ausdruck für $n\kappa$ in

dem festgesetzten beschränkten Spectralbereich auch im Falle der Existenz *mehrerer* Absorptionsstreifen bringen. Es mag daher ihre Discussion zunächst *im allgemeinen* vorgenommen, und mögen dann erst die unserem Problem entsprechenden speciellen Werte in Betracht gezogen werden.

Der gefundene Ausdruck (53) für $n\kappa$ hat die Form

$$(54) \quad n\kappa = F(1 + U\eta - V\eta^2),$$

die durch die Substitution

$$(55) \quad \eta = U/2V + \Theta$$

übergeht in

$$(56) \quad n\kappa = F(1 + U^2/4V - V\Theta^2).$$

Hieraus ergibt sich, dass $n\kappa$ ein Maximum oder ein Minimum für $\Theta=0$, d. h. $\eta=U/2V$ erreicht, dessen Grösse ist

$$(57) \quad \overline{n\kappa} = F(1 + U^2/4V);$$

damit ein Absorptionsstreifen zu stande kommt, muss $\overline{n\kappa}$ der *Maximalwert*, also

$$V > 0$$

sein.

Mit ϑ steht Θ in der Beziehung, dass, wenn

$$(58) \quad \vartheta = \sqrt{B/A} + \delta$$

gesetzt wird, dann

$$(59) \quad \eta = 2\delta\sqrt{AB}, \quad \Theta = 2\delta\sqrt{AB} - U/2V$$

ist. *Die maximale Absorption liegt demgemäss bei*

$$(60) \quad \overline{\vartheta} = \sqrt{\frac{B}{A}} + \frac{U}{4V\sqrt{AB}}.$$

Es ist zu beachten, dass bei unserer Reihenentwicklung η nicht nur neben $A\vartheta^2$ und B , sondern auch neben $C\sqrt{B/A}$ als klein erster Ordnung behandelt ist. Die vorstehenden Resultate verlangen somit, dass $U/2VB$ nicht nur neben Eins, sondern auch neben $C/\sqrt{AB}$ sich als eine Grösse erster Ordnung ergibt.

Als *Breite* φ des Absorptionsstreifens mag derjenige Zuwachs von ϑ bez. δ gelten, für den die *Annäherungsformel* (56) für $n\kappa$ ein Wachsen von Null bis zum Maximum und darauffolgendes erneutes Abnehmen bis Null ergibt, — eine Grösse,

die natürlich nur ein *ungefähres* Bild der wirklichen Ausdehnung des Streifens giebt.

Da nach (59) die Wurzeln der Gleichung $n\kappa = 0$, d. h.

$$\Theta^2 = (4V + U^2)/4V^2,$$

gegeben sind durch

$$2\delta\sqrt{AB} = U/2V \pm \sqrt{4V + U^2}/2V,$$

so erhält man unmittelbar

$$(61) \quad \varphi = \sqrt{4V + U^2}/2V\sqrt{AB}. -$$

8. *Medien mit nur einem Absorptionsstreifen.* Wir wollen nunmehr auf Grund der vorstehenden allgemeinen Beziehungen die für Medien mit nur einem Absorptionsstreifen gültige Formel (53) discutiren, in der ist

$$(62) \quad \begin{cases} F = \frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}}, & U = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{B} - \frac{E}{C^2} \right), \\ V = \frac{A}{BC^2} + \frac{1}{8B^2} + \frac{E}{4BC^2} - \frac{3E^2}{8C^4}. \end{cases}$$

Um eine schwache, d. h. in Schichten von der Dicke einer Wellenlänge unmerkliche Absorption zu erhalten, muss $n\kappa$ und somit F eine sehr kleine Zahl sein. Auf F lassen sich dann zurückführen die Glieder

$$(63) \quad \frac{EB}{C^2} = \frac{2F\sqrt{AB}}{C}, \quad \frac{E}{A} = \frac{2FC}{\sqrt{AB}}.$$

Solange $C/\sqrt{AB}$ weder sehr gross noch sehr klein ist, sind hiernach in den Ausdrücken (62) für U und V die mit E bez. mit E^2 behafteten Glieder von erster, bez. von zweiter Ordnung in Bezug auf F . Das letzte Glied in dem Ausdruck für V kann in jedem Falle fortgelassen werden, da es auch bei sehr kleinen oder sehr grossen $C/\sqrt{AB}$ neben dem ersten oder zweiten Gliede von mindestens zweiter Ordnung wird.

Verfahren wir demgemäss, so erhalten wir nach (57), (60) und (61):

$$(64) \quad \begin{cases} n\kappa = \frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}} \left[1 + \frac{C^2 - 2EB}{16AB + 2C^2 + 4EB} \right], \\ \vartheta = \sqrt{\frac{B}{A}} \left[1 + \frac{C^2 - EB}{8AB + C^2 + 2EB} \right], \\ \varphi = 2C \sqrt{\frac{B}{A}} \frac{\sqrt{16AB + 3C^2 + 2EB}}{(8AB + C^2 + 2EB)}. \end{cases}$$

Hierbei muss nach dem zu Formel (60) Gesagten das zweite Glied in dem Klammerausdruck für $\bar{\vartheta}$ neben $C/\sqrt{AB}$ eine Zahlgrösse mindestens erster Ordnung sein. Nach (63) ist

$$EB/C^2 = 2F \cdot (\sqrt{AB}/C).$$

Hieraus folgt, dass, wenn F und $C/\sqrt{AB}$ beide von erster Ordnung sind, die Formeln bis auf Glieder dritter Ordnung exclusive sich reduciren auf

$$(65) \quad \begin{cases} \overline{nx} = \frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{C^2 - 2EB}{16AB} \right), \\ \bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{C^2 - EB}{8AB} \right), \\ \varphi = \frac{C}{A} \left(1 - \frac{C^2 + 6EB}{32AB} \right); \end{cases}$$

ist dagegen F von zweiter Ordnung, so wird noch einfacher

$$(66) \quad \begin{cases} \overline{nx} = \frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{C^2}{16AB} \right), \\ \bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{C^2}{8AB} \right), \\ \varphi = \frac{C}{A} \left(1 - \frac{C^2}{32AB} \right). \end{cases}$$

In beiden Fällen ist die oben gestellte Forderung erfüllt.

Grosse Werte des Verhältnisses $C/\sqrt{AB}$ sind mit der von uns benutzten Annäherung im allgemeinen im Widerspruch und müssen sonach hier ausser Betracht bleiben.

Diese Beschränkung ist indessen unbedenklich, da gerade der praktisch wichtigste Fall von ziemlich schmalen Absorptionsstreifen bei ihr berücksichtigt ist. In der That giebt das Verhältnis der beiden letzten Formeln

$$(67) \quad \frac{\varphi}{\bar{\vartheta}} = \frac{C}{\sqrt{AB}} \left(1 - \frac{5C^2}{32AB} \right);$$

wenn also $C/\sqrt{AB}$ eine kleine Zahl ist, so erstreckt sich auf einer $\bar{\vartheta}$ -Axe die merkliche Absorption nur auf eine Strecke, die klein erster Ordnung ist gegen den Abstand $\bar{\vartheta}$ vom Coordinatenanfang.

Ist $C/\sqrt{AB}$ so klein, dass man sein Quadrat neben Eins vernachlässigen kann, so wird

$$(68) \quad \overline{n\kappa} = \frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}}, \quad \overline{\vartheta} = \sqrt{\frac{B}{A}}, \quad \frac{\varphi}{\vartheta} = \frac{C}{\sqrt{AB}}.$$

Hier ist dann $\overline{\vartheta}$ von C ganz unabhängig, $\overline{n\kappa}$ nimmt mit wachsendem C ab, $\varphi/\overline{\vartheta}$ hingegen zu.

9. *Medien mit mehreren getrennten Absorptionsstreifen.* Wir wenden uns nunmehr dem Falle zu, dass ausser dem betrachteten, ohne Index geführten Absorptionsstreifen (o) noch andere vorhanden sind, nehmen aber an, dass zwischen ihnen und dem betrachteten Streifen Spectralbereiche merklicher Durchsichtigkeit liegen. Unter Voraussetzung kleiner Werte κ ist dann nach (48) und (49) in der Nähe des Streifens (o):

$$(69) \quad n^2 = 1 + \frac{E(A\vartheta^2 - B)}{(A\vartheta^2 - B)^2 + C^2\vartheta^2} + \vartheta^2 \sum \frac{E_s}{A_s\vartheta^2 - B_s},$$

$$(70) \quad 2n^2\kappa = \frac{EC^2\vartheta^3}{(A\vartheta^2 - B)^2 + C^2\vartheta^2}.$$

Bei erneuter Einführung der Bezeichnung

$$A\vartheta^2 - B = \eta$$

und bei Entwicklung erhält man dann bis auf zweite Ordnung inclusive

$$(71) \quad n^2 = 1 + \frac{E\eta}{C^2} + \frac{B}{A} \sum \frac{E_s A_s}{N_s} \left[1 - \frac{A_s \eta}{N_s} + \frac{A A_s B_s \eta^2}{B N_s^2} \right],$$

wobei $N_s = A_s B - A B_s$ ist; ausserdem bleibt gemäss (52)

$$(72) \quad 2n^2\kappa = \frac{E}{C} \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{\eta}{2B} - \left(\frac{A}{B C^2} + \frac{1}{8 B^2} \right) \eta^2 \right).$$

Wir nehmen wiederum

$$\frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}} = F$$

als eine sehr kleine Grösse an und setzen ausserdem fest, dass an der Stelle $\eta = 0$ die Absorptionsstreifen (s) ein Gefälle in n^2 bewirken, das kleiner oder nur unerheblich grösser ist, als das von dem Streifen (o) selbst verursachte, sodass also die Dispersion nahe dem Streifen (o) entweder anomal bleibt oder doch wenigstens durch ihn stark modificirt wird. Das Entgegengesetzte könnte nur dann stattfinden, wenn einer

der Streifen (*s*) viel intensiver wäre, als (*o*), und ihm zugleich äusserst nahe läge. Die neue Annahme verlangt, dass die Ausdrücke

$$\frac{E}{C^2} \quad \text{und} \quad \frac{B}{A} \sum \frac{E_s A_s^2}{N_s^2}$$

von gleicher Grössenordnung sind. Mit ihnen stimmt der Ordnung nach überein

$$B \sum \frac{E_s A_s^2 B_s}{N_s^3},$$

da N_s und $B_s B$ nach den Annahmen auch gleiche Ordnung besitzen.

Bei Vernachlässigung von Gliedern zweiter Ordnung in Bezug auf F nimmt dann $n\kappa$ die frühere Form

$$n\kappa = F_1 (1 + U_1 \eta - V \eta^2)$$

an, in der jetzt gilt

$$(73) \quad \begin{cases} F_1 = F/R, & U_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{B} - \frac{H}{R^2} \right), \\ V_1 = \frac{A}{B C^2} + \frac{1}{8 B^2} + \frac{H}{4 B R^2} + \frac{K}{2 R^2} \end{cases}$$

und gesetzt ist

$$(74) \quad \begin{cases} \frac{E}{2 C} \sqrt{\frac{B}{A}} = F, & 1 + \frac{B}{A} \sum \frac{E_s A_s}{N_s} = R^2, \\ \frac{E}{C^2} - \frac{B}{A} \sum \frac{E_s A_s^2}{N_s^2} = H, & \sum \frac{E_s A_s^2 B_s}{N_s^3} = K. \end{cases}$$

Damit die eingeführte Entwicklung zulässig ist, muss nach dem zu Formel (60) Gesagten $U_1/2 V_1 B$ neben $C/\sqrt{AB}$ eine Grösse erster Ordnung sein.

Nehmen wir demgemäss wie oben an, dass F eine Grösse zweiter, $C/\sqrt{AB}$ eine Grösse erster Ordnung ist, während R eine endliche Zahl (in der Regel nur wenig von Eins verschieden) ist, so wird bis auf erste Ordnung exclusive

$$U_1 = 1/2 B,$$

bis auf zweite Ordnung exclusive

$$V_1 = A/B C^2,$$

und für $\overline{\mathcal{F}}$, φ resultiren bis auf zweite Ordnung inclusive die früheren Formeln (66), während der Ausdruck für $n\kappa$ sich von dem dort angegebenen allein durch den Factor $1/R$ unterscheidet.

Wir können demnach sagen:

Wenn von mehreren Elektronengattungen jede für sich einen schmalen Streifen mit schwacher Absorption hervorruft, und die verschiedenen Streifen hinlänglich voneinander entfernt liegen, so behalten, solange directe Kraftwirkungen zwischen den verschiedenen Elektronen in merklicher Weise nicht stattfinden, die Streifen Lage und Breite ungeändert bei, wenn die verschiedenen Elektronengattungen gleichzeitig zur Wirkung kommen.

Eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Streifen tritt bei den gemachten Annahmen erst dann ein, wenn die Streifen nicht durch durchsichtige Bereiche getrennt sind, oder die oben eingeführte Voraussetzung gleicher Grössenordnung von

$$\frac{E}{C^2} \quad \text{und} \quad \frac{B}{A} \sum \frac{E_i A_i^2}{N_i^2}$$

hinwegfällt, letzteres nämlich erheblich grösser ist als ersteres. Die Bedeutung eines solchen Verhältnisses erhellt aus dem p. 483 Gesagten. Der Fall kann aber, als für uns nicht wesentlich in Betracht kommend, unberücksichtigt bleiben.

10. *Resultate der Beobachtung.* Bezüglich der Veränderung der Absorption infolge mechanischer oder thermischer Dilatation liegen nur wenig sichere Resultate vor, noch weniger für die erstere, als für die letztere Einwirkung. Zu quantitativen Vergleichen zwischen Theorie und Erfahrung fehlt vorläufig jede Möglichkeit. Es kann sich, wie schon oben gesagt, nur darum handeln, das Qualitative der Beobachtungen von der Theorie aus zu verstehen.

Nach dem Inhalt des letzten Abschnittes kommen für Medien mit nur einem schmalen Streifen schwacher Absorption die Formeln (66) in Betracht, gilt also:

$$(75) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} \kappa = \frac{E}{2C} \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{C^2}{16AB} \right), \quad \bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{B}{A}} \left(1 + \frac{C^2}{8AB} \right), \\ \varphi = \frac{C}{A} \left(1 - \frac{C^2}{32AB} \right), \quad \frac{\sigma}{\vartheta} = \frac{C}{\sqrt{AB}} \left(1 - \frac{5C^2}{32AB} \right). \end{array} \right.$$

Dabei ist im Falle einer thermischen Dilatation bei constantem Druck

$$(76) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = 4\pi(1 - \Delta)Ne^2, \quad A = k(1 + f\Delta), \\ B = m, \quad C = h(1 + g\Delta), \end{array} \right.$$

wobei für den betrachteten Absorptionsstreifen der Index (s) wieder beseitigt ist.

Sind die Parameter f und g so klein, dass die Aenderungen der an sich kleinen Glieder C^2/AB in den Klammern von (75) mit Δ vernachlässigt werden können, so ergiebt das System, wenn $\bar{n}\kappa$, $\bar{\vartheta}$, φ sich auf den Zustand *vor*, $\bar{n}\kappa'$, $\bar{\vartheta}'$, φ' sich auf den Zustand *nach* der Dilatation beziehen,

$$(77) \quad \begin{cases} \bar{n}\kappa' = \bar{n}\kappa(1 - \Delta)(1 - (g + \frac{1}{2}f)\Delta), & \bar{\vartheta}' = \bar{\vartheta}(1 - \frac{1}{2}f\Delta), \\ \varphi' = \varphi(1 + (g - f)\Delta), & \varphi'/\bar{\vartheta}' = (\varphi/\bar{\vartheta})(1 + (g - \frac{1}{2}f)\Delta). \end{cases}$$

Analoge Formeln lassen sich für die Wirkung einer mechanischen Dilatation aufstellen.

Berücksichtigt man, dass nach p. 463 bei Medien mit nur einem Streifen der Parameter f (bez. b) die Veränderung des Brechungsindex innerhalb der merklich durchsichtigen Spectralbereiche bestimmt, so ergiebt sich:

Bei einem Medium mit nur einem Absorptionsstreifen gestattet die Untersuchung des Verhaltens von n in den merklich absorptionsfreien Gebieten bei einer Dilatation die Verschiebung des Absorptionsstreifens selbst zu bestimmen; sie ergiebt aber nichts über die Aenderung der Intensität und der Breite des Streifens infolge der Dilatation.

Je nachdem der Parameter f oder b einen positiven oder einen negativen Wert besitzt, wandert bei einer thermischen oder mechanischen Dilatation der Absorptionsstreifen nach der violetten oder der roten Seite des Spectrums.

Für Medien mit mehreren getrennten schmalen Absorptionsstreifen bleiben diese Resultate im wesentlichen bestehen, nur tritt in dem Ausdrücke (75) für $\bar{n}\kappa$ rechts der Nenner

$$R = \sqrt{1 + \frac{B}{A} \sum \frac{E_s A_s}{N_s}}$$

hinzu, dessen Aenderung bei einer Dilatation leicht zu bestimmen, aber von complicirter Form ist. Die Grösse der maximalen Absorption ist wegen dieser Abhängigkeit von einer grösseren Zahl von Parametern f_s und g_s zur Vergleichung der Erfahrung mit dem Resultat der Theorie wenig geeignet.

Was die hierfür wichtigste Grösse $\bar{\vartheta}$ und damit die *Lage* der Absorptionsstreifen angeht, so hat die dafür geltende

Formel (77²) bei *mehreren* Streifen insofern die frühere Bedeutung verloren, als die Beobachtung der Dispersion in den absorptionsfreien Gebieten im allgemeinen nur eine Function sämtlicher Parameter f_h und nicht diese einzeln zu bestimmen gestattet. Es ist demgemäss auf p. 471 und p. 477 auch stets nur von dem Vorzeichen gesprochen worden, das diese Grössen nach den Dispersionsbeobachtungen für einen Körper „im Mittel“ oder „der Regel nach“ besitzen. Da aber in den Formeln (77) das einer einzelnen Elektronengattung entsprechende f auftritt, so bleibt bei deren Anwendung auf die Beobachtung eine gewisse Unsicherheit bestehen.

Ueber die Temperatureinwirkung auf die Absorption *fester Körper* liegen Beobachtungen der Herren Pulfrich¹⁾, Reed²⁾ und besonders Koenigsberger³⁾ vor. Alle stimmen damit überein, dass bei diesen Körpern eine Temperatursteigerung eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach grossen Wellenlängen hin bewirkt. Da für feste Körper die Parameter f nach dem sechsten Abschnitt (der Regel nach) *negativ* sind, so stimmt dieses Resultat durchaus mit der Theorie. Dass bei gewissen Körpern die Verschiebung unmerklich ist, widerspricht ihr nicht, da über die *Grösse* des Parameters f nichts festzusetzen ist; doch würde ein genaues Studium des Brechungsindex in der Nähe der anscheinend nicht verschobenen Streifen sich empfehlen, um den Vorgang allseitig aufzuklären.

Beobachtungen über das Verhalten von *Flüssigkeiten* sind mir nicht bekannt. Hr. Koenigsberger äussert beiläufig, dass Flüssigkeiten sich den festen Körpern analog verhalten, giebt aber keine speciellen Mitteilungen. Ein solches Verhalten würde überraschen, da wenigstens für die von mir der Berechnung unterworfenen Flüssigkeiten sich aus dem Verhalten der Brechungsindices die Constanten f als der Regel nach *positiv* ergeben haben. Immerhin wäre es mit der Theorie nicht unvereinbar, denn mit diesem mittleren ist ein entgegengesetztes Verhalten *einer* Elektronengattung (die vielleicht einem in der Flüssigkeit aufgelösten Farbstoff zugehört) wohl verträglich. Ausserdem ist denkbar, dass bei den Flüssigkeiten

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. 45. p. 609. 1892.

2) J. O. Reed, Wied. Ann. 65. p. 705. 1898.

3) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 4. p. 796. 1901.

und Dämpfen der Parameter g , der die Aenderung des Widerstandes der Elektronenbewegung und somit der Grösse C mit der Temperatur bestimmt, eine ganz andere Grössenordnung besitzt, als derjenige f der quasielastischen Kraft. Dann würde die Annäherung, die von den Formeln (75) zu (77) geführt hat, und die nach den Beobachtungen von Hrn. Koenigsberger über die geringe Aenderung von $\overline{n\kappa}$ und q bei festen Körpern jedenfalls zulässig ist, bei Flüssigkeiten versagen. Die allgemeinere Formel (75) für $\mathcal{S}$ ist aber mit einer Verschiebung des Absorptionsstreifens nach grossen Wellen bei hinreichend grossem positiven g selbst bei positivem f vereinbar. Andere vielleicht in Betracht kommende Umstände werden im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Für Gase liegen zwei Beobachtungen von Hrn. Paschen¹⁾ vor, wonach sich bei Kohlensäure und Wasserdampf mit stark wachsender Temperatur bei (wohl angenähert) constantem Druck die Emissions- und also auch die Absorptionsstreifen ein wenig nach der Seite grösserer Wellenlängen zu verschieben scheinen. Da bei Gasen die Aenderung der quasielastischen Kraft mit der Dilatation und damit f wahrscheinlich sehr klein ist, und da die Beobachtung eine erhebliche Verbreiterung der Emissionsstreifen mit wachsender Temperatur ergab, so erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass in diesem Falle es ein starkes Wachstum von C bei fast constantem A ist, welches nach der zweiten Formel (75) die Aenderung von $\mathcal{S}$ bedingt.

Dass die erste Formel (75) unter diesen Umständen (wo R merklich gleich Eins ist), eine Abnahme von $\overline{n\kappa}$ verlangt, während die Beobachtung eine Zunahme der Emission ergab, ist kein Widerspruch, da das Verhältnis von Emission und Absorption bekanntlich mit wachsender Temperatur selber sehr stark wächst.

Wenn nach der Erfahrung die äusserst schmalen Emissionslinien leuchtender Gase bei Temperaturänderungen ihren Ort nicht merklich ändern, so giebt hiervon die Theorie gleichfalls Rechenschaft. Denn die unmerkliche Breite verlangt einen unmerklichen Wert von $C/\sqrt{AB}$, $\mathcal{S}$ reducirt sich auf $\sqrt{B/A}$, und hierin ist B constant, A ist nach dem früher Gesagten

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893.

bei Gasen überhaupt unmerklich veränderlich und darf bei jenen Vorgängen, wo die in die Atome zerfallenen Moleküle maassgebend sind, also eine Auflockerung durch Erwärmung nicht mehr stattfinden kann, als völlig unveränderlich betrachtet werden. —

Beobachtungen über die Aenderung der Absorption durch allseitig gleiche mechanische Compression fehlen gänzlich. Vielleicht bedarf es bei festen und flüssigen Körpern sehr starker Drucke, um merkliche Wirkungen hervorzubringen. Jedenfalls habe ich bei einseitiger Compression von Didymglas und bei allseitiger Compression einer concentrirten Lösung von Didymsulfat mit den mir verfügbaren Mitteln (Druck von 60 Atm.) keine beobachtbare Veränderung bewirken können.

Auch die merkwürdigen Resultate der Herren Humphreys und Mohler¹⁾ über die Verschiebung der Emissionslinien gewisser Metaldämpfe durch gesteigerten Druck im Entladungsraum darf man nur mit Vorbehalt heranziehen, da es sich hier nicht sicher um ein und denselben Körper in verschiedener Dichte handelt, sondern wahrscheinlich bei verschiedenen Drucken auch um verschiedene Gemische aus dem Metaldampf und dem umgebenden Gas.

Wäre das Mischungsverhältnis das gleiche, so könnte man unmittelbar die Formel

$$\bar{\mathcal{F}}_a = \bar{\mathcal{F}}(1 - \tfrac{1}{2} b \Delta)$$

anwenden, die sich bei der Uebertragung der zweiten Gleichung (77) auf mechanische Deformation ergibt. Freilich sind für Gase die Vorzeichen der Parameter b nicht direct und sicher feststellbar; da sie aber oben für feste Körper negativ, für flüssige positiv gefunden sind, ist eine bedeutende Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, dass sie auch bei Gasen positiv sind. *Hieraus würde dann aber bei Compression eine Wanderung der Absorptions- und somit der Emissionslinie nach der roten Seite des Spectrums folgen, wie dies die Beobachtungen gezeigt haben.* Wenn dabei anscheinend für die Linien einer Serie die Verschiebungen den Wellenlängen proportional wachsen, so ergibt dies für die Theorie das einfache Resultat, dass für die Linien einer Serie die Parameter b die gleichen sind,

1) Zusammengefasst von W. J. Humphreys, Astr. Journ. 6. p. 169. 1897.

die quasielastischen Kräfte also durch die Compression um die gleichen Bruchteile geändert werden.

Die spärlichen Erfahrungsthatfachen über das Verhalten der Absorption bei mechanischer und thermischer Dilatation erscheinen hiernach von der Elektronentheorie aus sämtlich wohl verständlich.

IV. Einführung spezieller Vorstellungen.

11. *Die allgemeinen Formeln bei Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Elektronen.* Die Grundformeln für die Bewegung eines Elektron sind bisher im wesentlichen immer noch ohne elektrodynamische Begründung, rein phänomenologisch aufgestellt worden, und die vorstehenden Entwicklungen bedienen sich bei ihrer Erweiterung des gleichen Verfahrens. Indessen kann man den Mechanismus der besprochenen Vorgänge durch Verfolgung bestimmter, der Elektronenhypothese angepasster Vorstellungen bis zu einem gewissen Grade noch weiter klarstellen und gewinnt dadurch nicht nur an Anschaulichkeit, sondern gelangt auch zu neuen Gesetzmässigkeiten.

Wir wollen annehmen, dass innerhalb des betrachteten ponderabeln Körpers freie Elektronen vorhanden sind, von denen N_a , durch gleiche wirkende Bedingungen als *gleichartig* charakterisirte, mit dem Symbol (a) bezeichnet sein mögen, N_b , andere, wiederum unter sich gleichen Bedingungen unterworfen, (b) heissen mögen etc. Ausser ihnen mögen Elektronen vorhanden sein, die fest mit ponderabeln Atomen verbunden sind, und zwar N_{a_1} von einer Gattung (a_1), N_{b_1} von einer Gattung (b_1) etc. Die *freien* Elektronen werden im allgemeinen als *negativ*, die *gebundenen* als *positiv* geladen, und je ein positives und ein negatives Elektron durch eine quasielastische Kraft aneinander gekettet gedacht; gleichzeitig können die positiven Elektronen wiederum untereinander durch moleculare Wirkungen anderer Art verknüpft sein. Die Massen der freien Elektronen mögen wie gewöhnlich als verschwindend klein neben denen der ponderabeln Atome gelten, an welchen die positiven Elektronen haften; infolge dessen werden die Elongationen oder Coordinaten relativ zur Ruhelage x_{a_1} , y_{a_1} , z_{a_1} , . . . der gebundenen Elektronen verschwindend klein sein

gegen diejenigen $x_a, y_a, z_a, \dots$ der freien und ausser Betracht bleiben können.

Ein Elektron (a) unterliegt dann zunächst der Wirkung des ihm verketteten (a_1), deren Componenten wir ohne nähere Begründung zur Darstellung der Erfahrungsthatfache in der Form $-l_a x_a, -l_a y_a, -l_a z_a$ ansetzen, daneben einer Widerstandskraft, deren Componenten wir wie früher $-\hbar_a x'_a, -\hbar_a y'_a, -\hbar_a z'_a$ schreiben. Ausserdem steht es aber unter der Wirkung anderer negativer und positiver Elektronen, die wir allgemein mit (s) und (s_1) bezeichnen. Für die bezüglichlichen Componenten werden nach dem Gesagten in die Bewegungsgleichungen die Ausdrücke

$$-l_{as}(x_a - x_s), \dots \text{ und } +l_{as_1} x_a, \dots$$

eingesetzt werden können, da es sich in diesen nur um die Incremente der Kräfte in Folge der Elongationen handelt, die Werte der Componenten für verschwindende Elongationen hingegen allein die Ruhelagen der Elektronen bestimmen.

Man kann diese Ansätze rein phänomenologisch als die naturgemässe Erweiterung der ähnlich eingeführten Ausdrücke $-l_a x_a, \dots$ für ein selbst bewegtes Attractionscentrum bilden; man kann aber auch nach einer elektrostatischen Begründung verlangen.

Was die elektrische Deutung der quasielastischen Kräfte $-l_a x_a, \dots$ angeht, so bietet sie eine ziemliche Schwierigkeit. Jene Kräfte als die Resultanten aus der Wirkung der irgendwie rings um das Elektron (a) verteilten positiven Ladungen des ponderablen Atomes (a_1) anzusehen, geht kaum an, da eine solche Verteilung keine stabile Ruhelage für (a) ergibt, es sei denn, dass das Elektron innerhalb der räumlich ausgedehnten Ladung von (a_1) liegt. Man wird daher, wie mir scheint, zu der Vorstellung gedrängt, dass die positive Ladung in der That einen Raum erfüllt, innerhalb dessen die negativen Elektronen oscilliren. Denkt man sich die Dichte dieser Verteilung in concentrischen Kugelschichten constant, nahe dem Centrum angenähert homogen und nach aussen abnehmend, so ergibt sich für kleine Elongationen vom Centrum in der That eine Kraft von dem empirisch geforderten Gesetz, dessen Parameter für grössere Elongationen abnehmen. Elektronen

ausserhalb der positiven Ladung würden dann einer mit wachsender Entfernung abnehmenden Kraft unterliegen.

Vielleicht liessen sich auf diese Weise auch die sonst nur zur Erklärung der Thatsachen eingeführten Widerstände $-h_a x'_a, \dots$ anschaulich deuten.

Um die anderen eingeführten Kräfte elektrostatisch zu begründen, hätte man etwa zwischen je zwei Elektronen (a) und (s) eine mit der $-h^{\text{ten}}$ Potenz der Entfernung r_{as} proportionale Wechselwirkung anzunehmen und hieraus die Incremente der auf (a) wirkenden Componenten für gegen r_{as} kleine Elongationen $x_a, \dots, x_s, \dots$ zu berechnen. Diese besitzen dann die Form $A(x_a - x_s) + B(y_a - y_s) + C(z_a - z_s)$, worin A, B, C Functionen der Grösse und der Richtung von r_{as} sind. Da es sich weiterhin um Mittelwerte für alle möglichen Richtungen in lineären Formeln handelt, so kann man diese Mittel bereits hier einführen. Die einfache Berechnung ergibt dann für die gesuchten Incremente bis auf eine Constante die Werte

$$-(h-2)(x_a - x_s)/3 r_{as}^{h+1}, \dots,$$

für l_{as} also den Wert $-(h-2)/3 r_{as}^h$, woraus für das Newton'sche Gesetz ($h=2$) der Wert Null folgt. Man wird der allgemeinen Vorstellung entsprechend für moleculare Entfernungen $h > 2$ annehmen müssen.

Gleichviel, wie geringes Gewicht man einer derartigen Begründung des gemachten Ansatzes beilegen will, so wird man aus derselben doch schliessen dürfen, dass die Parameter l_{as} und l_{as_1} wahrscheinlich stets positiv sind. Im übrigen werden sie mit wachsender Entfernung r_{as} zwischen den Ruhelagen der wechselwirkenden Elektronen *abnehmen*.

Die Differenz $l_{as} - l_{as_1}$, für die $\pm$ Elektronen eines Paares (s) und (s_1) gebildet, wird für jede merkliche Entfernung des Paares von (a) ausserordentlich klein sein; denn $-(l_{as} - l_{as_1})x_a$ stellt die Wirkung des Paares in der Ruhelage auf das abgelenkte Elektron (a) dar und die Entfernung der Teile des Paares darf in diesem Zustand als äusserst klein gegen die Entfernung von einem anderen Elektron gelten. Man wird demgemäss nur einen kleinen Fehler begehen, wenn man, wie unten gelegentlich, zur Vereinfachung $l_{as} = l_{as_1}$ setzt.

Die Parameter $l_a, \dots$ und $h_a, \dots$ werden wir als der Combination der $\pm$ Elektronen (a, a_1) individuelle Constanten führen dürfen, solange dadurch kein Widerspruch mit der Erfahrung entsteht. —

Unter Benutzung der festgesetzten Bezeichnungen und unter der vereinfachenden Annahme *gleicher* Ladungen e aller Elektronengattungen nehmen die Bewegungsgleichungen für ein in einem elektrischen Felde befindliches Elektron (a) nunmehr die Form an

$$(78) \quad m_a x_a'' + l_a x_a + h_a x_a' + \sum_s l_{as} (x_a - x_s) - \sum_s l_{as} x_a = e X,$$

oder bei Benutzung der Abkürzung

$$(79) \quad l_a + \sum_s l_{as} - \sum_s l_{as} = l_a'$$

einfacher

$$(80) \quad m_a x_a'' + l_a' x_a + h_a x_a' - \sum_s l_{as} x_s = e X,$$

Wenn innerhalb des Bereiches merklicher Wirkung die Phasen der Elektronen gleicher Art untereinander gleich sind oder wenigstens keine regelmässige Abhängigkeit von der Richtung besitzen, so kann man hierin, wie p. 460, durch

$$X_a = 4 \pi N_a e \bar{x}_a, \dots, \quad X_s = 4 \pi N_s e \bar{x}_s, \dots$$

die Componenten der auf den Elektronen (a) und (s) beruhenden Anteile an der elektrischen Polarisirung einführen und erhält so die noch ganz allgemeinen Grundformeln

$$(81) \quad m_a X_a'' + l_a' X_a + h_a X_a' - N_a \sum_s l_{as} X_s / N_s = 4 \pi e^2 N_a X,$$

Die Summen Σ , die über *alle* auf das einzelne Elektron (a) wirkenden Elektronen, sowohl gleicher als abweichender Art, zu erstrecken sind, lassen sich in Teile zerlegen, die von den verschiedenen Elektronengattungen herrühren, gemäss den allgemeinen Formeln

$$(82) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_s l_{ns} = \sum_a l_{na} + \sum_b l_{nb} + \sum_c l_{nc} + \dots, \\ \sum_{s_1} l_{ns_1} = \sum_{b_1} l_{nb_1} + \sum_{c_1} l_{nc_1} + \dots, \\ \sum_s l_{ns} \frac{X_s}{N_s} = \frac{X_a}{N_a} \sum_a l_{na} + \frac{X_b}{N_b} \sum_b l_{nb} + \frac{X_c}{N_c} \sum_c l_{nc} + \dots \end{array} \right.$$

Führt man diese Beziehungen in das System (81) ein und integriert dasselbe durch complexe Lösungen für $X_a, \dots$, so erhält man

$$(83) \quad \Theta'_a X_a - \vartheta^2 N_a \left(\frac{X_a}{N_a} \sum_a l_{aa} + \frac{X_b}{N_b} \sum_b l_{ab} + \dots \right) = 4\pi e^2 \vartheta^2 N_a X,$$

wobei

$$(84) \quad \Theta'_a = l'_a \vartheta^2 + i h_a \vartheta - m_a$$

ist.

Geben diese Gleichungen, nach $X_a, \dots$ aufgelöst,

$$(85) \quad X_a = X \Pi_a, \dots$$

so gilt für den complexen Brechungsindex ν die Beziehung

$$(86) \quad \nu^2 = 1 + \sum_a \Pi_a.$$

Die so erhaltene Formel stellt eine Erweiterung von (5) dar, erhalten durch Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Sie ist in ihrer allgemeinen Form sehr wenig übersichtlich; es wird sich darum handeln, sie durch vereinfachende Annahmen, die speciellen Fällen entsprechen, in eine discutable Form zu bringen. Dies wird in späteren Abschnitten auf verschiedene Weisen ausgeführt werden.

12. Eigenschaften der Parameter in den erhaltenen Formeln.

Die in den abgeleiteten Endformeln (83) auftretenden Summen $\sum_a l_{aa}, \sum_b l_{bb}, \dots$ haben denselben Charakter, wie die auch bei anderen moleculartheoretischen Entwicklungen, z. B. im Gebiete der Elasticität auftretenden, die zumeist einfach als Parameter der Gleichungen geführt und deren Werte und Veränderungen für wechselnde Körper und Zustände der Erfahrung entnommen zu werden pflegen. Allgemein kann man nur dies aussagen, dass sie, als auf Wechselwirkungen je zweier Elektronen beruhend, mit e^2 proportional sein müssen und wahrscheinlich mit der Dichte bez. der Zahl N der vorhandenen Moleküle wachsen werden; doch kann man in gewissen speciellen Fällen, wie sogleich zu zeigen, das Gesetz dieser Abhängigkeit genauer bestimmen.

Die Summe $\sum_a l_{aa}$ bezieht sich auf die Wirkung, welche ein Elektron (a) von allen übrigen Elektronen derselben Gattung erfährt, die wir ohne Beschränken der Allgemeinheit

sämtlich anderen Moleculen angehörnd denken dürfen. Die Summen von der Form $\sum_b l_{ab}$, $\sum_c l_{ac}$, ... stellen die Wirkungen aller Elektronen (b), (c), ... *des gleichen und der anderen* Molecüle auf das betrachtete Elektron (a) dar, und wir wollen annehmen, dass von ihnen stets *nur je eines demselben* Molecul angehört, wie das betrachtete (a). Ueber die Beseitigung dieser Beschränkungen wird am Schluss dieser Darlegung das Nötige gesagt werden.

Bezeichnet man den für die Wirkung, die (a) von dem im *gleichen* Molecul befindlichen (b) erfährt, charakteristischen Parameter mit (l_{ab}) und setzt

$$(87) \quad \sum_s l_{sa} = S_{sa}, \quad \sum_a l_{ab} = (l_{ab}) + S_{ab}, \dots,$$

so haben die S_{sa} , S_{ab} , S_{ac} , ... sämtlich den *gleichen* Charakter, beziehen sich nämlich auf die Wirkungen der Elektronen von der Gattung (a), (b), ..., die sämtlich *anderen* Moleculen angehören, als das betrachtete (a).

Ueber die Summen S kann man dann in den Fällen, dass *die Molecüle infolge ihrer Bewegungen alle relativen Lagen gleich oft annehmen* (was bei Flüssigkeiten und Dämpfen nahe zutreffen wird) behaupten, dass sie mit den *Dichten* der wirkenden Elektronen, also mit N_a , N_b , ... angenähert proportional sein müssen. Hier wird man also setzen können

$$(88) \quad S_{sa} = 4\pi e^2 N_a \sigma, \quad S_{ab} = 4\pi e^2 N_b \sigma, \dots$$

und ebenso auch

$$(89) \quad S_{sa_1} = 4\pi e^2 N_a \sigma, \quad S_{ab_1} = 4\pi e^2 N_b \sigma, \dots,$$

worin σ ein allen Elektronengattungen gemeinsamer, nach p. 492 *positiver* Parameter sein wird. Denn da nach der Annahme alle Elektronen gleiche Ladungen besitzen, und da im Mittel alle gegenseitigen Lagen gleich oft vorkommen sollen, so unterscheiden sich ihre Wirkungen auf ein Elektron (a) nur durch die Verschiedenheit der Anzahlen N .

Die Functionen (l_{ab}) werden von den N überhaupt nur *indirect* abhängen, insofern die Entfernungen der Teile eines Moleculs bis zu einem gewissen Grade mit der Dichte der Anordnung der sie umgebenden übrigen Molecüle variiren müssen; aber diese Abhängigkeit wird in erster Annäherung ignorirt werden können.

Lässt man mehrere der Elektronengattungen (a), (b), (c)... *gleichartig* werden, so kann man dadurch zu Moleculen übergehen, die von einer bestimmten Gattung Elektronen *mehrere* enthalten; lässt man mehrere der (l_{ab}) *verschwinden*, so gelangt man zu gemischten Medien, deren Molecüle zwei oder mehr Arten der Constitution besitzen.

Bezüglich der Abhängigkeit von der Temperatur bei ungeändertem Volumen kann man als wahrscheinlich bezeichnen, dass dieselbe bei den S bez. bei den Parametern σ gering ist, während sie bei den (l_{ab}) gemäss der durch Temperatursteigerung bewirkten Auflockerung der Molecüle bedeutender sein wird. —

Führt man die Beziehungen (87), (88) in das System (83) ein, so nimmt dasselbe die Form an

$$(90) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta'_a X_a - \vartheta^2 N_a \left(\frac{X_b}{N_b} (l_{ab}) + \frac{X_c}{N_c} (l_{ac}) + \dots \right) \\ \quad - 4 \pi e^2 \vartheta^2 \sigma N_a (X_a + X_b + X_c + \dots) = 4 \pi e^2 \vartheta^2 N_a X, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

während zugleich Θ'_a den speciellen Wert erhält.

$$(91) \quad \Theta'_a = (l_a + \sum_s (l_{as}) - \sum_{s_1} (l_{as_1})) \vartheta^2 + i h_a \vartheta - m_a.$$

Die in der letzten Formel auftretenden Summen sind nach ihrer Bedeutung über $s = b, c, \dots$ zu erstrecken.

13. *Beziehungen zu den früheren Resultaten.* In den Untersuchungen der ersten Abschnitte haben wir uns mit einem Körper von unveränderlicher Zusammensetzung beschäftigt, in dem die auf die Elektronen ausgeübten quasielastischen und Widerstandskräfte Functionen des Deformations- und Temperaturzustandes des Körpers waren. Man gelangt leicht zu einer Formel, die den Uebergang zu den früher gemachten Ansätzen gestattet, wenn man das System (83) unter der Annahme schwacher Wechselwirkungen $l_{aa}, l_{ab}, \dots$ durch eine Annäherung auflöst.

Setzt man

$$(92) \quad \Theta'_a \left(\frac{\sum_b l_{ab}}{\Theta'_b} + \frac{\sum_c l_{ac}}{\Theta'_c} + \dots \right) = S_a,$$

so resultirt auf diese Weise

$$(93) \quad X_a [\Theta'_a - \vartheta^2 (\sum_a l_{aa} + S_a)] = 4 \pi e^2 \vartheta^2 N_a X,$$

also nach (85) und (86)

$$(94) \quad \nu^2 = 1 + 4 \pi \vartheta^2 \sum_a \frac{e^2 N_a}{\Theta'_a - \vartheta^2 (\sum_a l_{aa} + S_a)}.$$

Diese Gleichung weicht von den früher aufgestellten Dispersionsformeln (11) und (12) der Form nach insofern ab, als S_a nach (92) eine complicirte Function von ϑ ist. Diese Abhängigkeit ist in den Spectralbereichen unmerklicher Absorption unerheblich, wenn, wie in den wichtigsten praktischen Fällen, die Dispersion des Mediums ebenda überwiegend durch seine weit im Ultraviolett liegenden Absorptionsstreifen bestimmt wird. Hier sind alle Θ' nahezu mit ϑ^2 proportional, also ihre Verhältnisse von ϑ^2 angenähert unabhängig, $\sum_a$ demgemäss ebenso.

Schreiben wir dann den Nenner in (94) bei Beseitigung der h_a in der Form

$$(95) \quad \mathfrak{N}_a = (l_a + \sum_s l_{as} - \sum_{s_1} l_{a s_1} - \sum_a l_{aa} - S_a) \vartheta^2 - m_a,$$

so tritt hervor, wie die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Elektronen die quasielastische Kraft, die eines von ihnen erfährt, beeinflussen, denn der Factor von ϑ^2 in (95) steht an Stelle von h_a in der allgemeinen Formel (12).

Eine Beurteilung des Einflusses, den eine Aenderung der Dichtigkeit oder der Temperatur auf die Dispersion des Körpers ausübt, ist nun bereits leichter möglich. Ganz besonders klar werden die vorliegenden Verhältnisse, wenn das Medium den am Ende des vorigen Abschnittes gemachten Annahmen entspricht, also die Beziehungen (87) bis (89) Gültigkeit haben.

Hier wird dann, unter der Voraussetzung, dass in dem kleinen Glied S_a nach dem oben Gesagten die Verhältnisse $\Theta'_a/\Theta'_b, \dots$ durch ihre angenäherten Werte $l_a/l_b, \dots$ ersetzt werden können, der Nenner in Formel (94) zu

$$(96) \quad \begin{cases} \mathfrak{N}_a = l_a \vartheta^2 [1 - 4 \pi e^2 \sigma (N_a/l_a + N_b/l_b + \dots)], \\ \quad + [(l_{ab})(l_b - l_a)/l_b + \dots - (l_{ab}) - \dots] - m_a. \end{cases}$$

Aendert sich die Constitution des einzelnen Molecöles und somit das System der (l) dabei nicht merklich, so wird hiernach eine *Vergrösserung* der Dichte eine *Verkleinerung* der quasielastischen Kraft verursachen, welche das Elektron (a) erfährt. *In der That ist nach p. 468 bei den Körpern, für welche die hier gemachten speciellen Annahmen wahrscheinlich der Wirklichkeit entsprechen, nämlich bei den Flüssigkeiten, ein solches Verhalten beobachtet worden.* Damit steht dann in der gleich-

falls früher erörterten Weise eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach der Seite des Violetten bei wachsender Dichte in Verbindung.

Eine Aenderung der Temperatur bei ungeänderter Dichte wird nach p. 496 insbesondere (durch Auflockerung der Molecüle) die (l_{as}) und (l_{as_1}) beeinflussen. Deren Rolle in dem Ausdrucke (95) für den Nenner $\mathfrak{N}_a$ ist eine ziemlich complicirte, doch darf auf Grund der Bemerkungen von p. 492 geschlossen werden, dass die Differenzen $(l_{ab}) - (l_{ab_1})$ klein neben (l_{ab}) und (l_{ab_1}) selbst sind, also das sie enthaltende Aggregat in (95) sich merklich auf $-l_a((l_{ab})/l_b + \dots)$ reducirt. Bei gesteigerter Temperatur bez. Auflockerung würde hiernach die quasi-elastische Kraft, die das Elektron (a) erfährt, etwas zunehmen müssen.

Die eingeführte Annäherung versagt in unmittelbarer Nähe der Absorptionsstreifen und ist dort durch eine andere Betrachtungsweise zu ersetzen; auf die indessen mangels genügender quantitativer Beobachtungen hier nicht eingegangen werden soll.

Dagegen wollen wir die strengen allgemeinen Formeln (90) noch auf zwei specielle Fälle von hervorragendem Interesse anwenden.

14. *Medien ohne merkliche intermoleculare Wirkungen.* Die Formeln (90) weisen den Effect der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in zwei Gliedern verschiedener Bedeutung und Form auf. Die mit (l_{ab}) , (l_{ac}) proportionalen Ausdrücke rühren ausschliesslich von den Wechselwirkungen zwischen den Elektronen *desselben* Molecüles her, dagegen die mit σ proportionalen ausschliesslich von solchen *verschiedener* Molecüle. *Die Verhältnisse vereinfachen sich, wenn der eine der beiden Effecte den anderen so beträchtlich überwiegt, dass man jenen daneben vernachlässigen kann.* Man erhält so zwei specielle Fälle von auffallend verschiedenem Charakter.

Die Glieder mit σ werden stets ignorirt werden können, wenn die Zahlen N_a , N_b , ... und damit die Dichten der Elektronenverteilungen im Raume klein, oder die mittleren Entfernungen zweier Molecüle gross gegen diejenigen der Atome eines Molecüles sind. *In diesem Falle verschwindender intermolecularer Wirkungen* wird das System (90) in so viel ge-

sonderte zerfallen, als Molecularten da sind. Nennen wir dieselben $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, so können wir für jede Moleculart die ihren Atomen bez. Elektronen entsprechenden $N_a, N_b, \dots$ untereinander gleich setzen, da sich das Vorkommen mehrerer gleichwertiger Elektronen in einem Molecül durch Identificirung mehrerer der Gattungen (a), (b), (c), $\dots$ erreichen lässt.

Demgemäss nehmen die Gleichungen für die Molecül-gattung α die Form an:

$$(97) \quad \Theta'_a X_a - \partial^2 (X_b(l_{ab}) + X_c(l_{ac}) + \dots) = 4\pi e^2 \partial^2 N_a X,$$

wobei die Gruppe nur diejenigen Polarisationscomponenten enthält, die den Elektronen der Molecül-gattung (α) entsprechen.

Man erkennt leicht, dass die Formel (86) hier die Gestalt annimmt

$$(98) \quad v^2 = 1 + \sum_a N_a \Phi_a,$$

wobei N_a die Anzahl der Molecüle von der Art (α) und Φ_a eine Function der für die Moleculart charakteristischen Parameter (l) bezeichnet.

Ist nur *eine* Moleculart (α) in der Zahl N_a^0 vorhanden, so wird die Formel sich auf

$$(99) \quad v_a^2 = 1 + N_a^0 \Phi_a$$

reduciren, wobei Φ_a denselben Wert hat, wie oben. Allerdings sind im allgemeinen die Functionen (l) etwas von den äusseren Bedingungen abhängig, unter denen sich das Molecül befindet, und die Function Φ_a wird daher mit den $N_a, N_b, \dots$ etwas variiren. Da wir aber hier die intermolecularen Wirkungen vernachlässigen, so ist es consequent, auch von deren Einfluss auf die $\Phi_a, \dots$ abzusehen.

In diesem Falle ergiebt die Formel (99) das Gesetz

$$(100) \quad \frac{v^2 - 1}{N} = \Gamma,$$

das als eine Erweiterung der Newton'schen Formel

$$(101) \quad \frac{n^2 - 1}{N} = C$$

von reellen Brechungsindices n bez. reellen Refractionsconstanten C auf complexe v und Γ erscheint und für merklich absorptionslose Spectralbereiche in dasselbe übergeht.

Allgemein liefert die Gleichung (100) die zwei Beziehungen

$$(102) \quad \frac{n^2(1-x^2)-1}{N} = C', \quad \frac{2n^2x}{N} = C'',$$

wobei C' und C'' Constanten bezeichnen.

Hieraus folgt bei kleinem x für die Absorptionsconstante $n x$ die Gleichung

$$(103) \quad n x = \frac{C'' N}{2 \sqrt{C' N + 1}},$$

welche unter anderem aussagt, dass dieselbe Menge einer absorbirenden Substanz (etwa eines Gases) in zwei Cylindern von gleichem Querschnitt und verschiedener Länge gleichmässig verteilt, Licht, parallel der Cylinderaxe fortschreitend, in verschiedener Weise absorbiert, und zwar in dem längeren Cylinder *mehr*. —

Gehen wir zu der allgemeinen Formel (98) zurück, so lässt dieselbe sich jetzt schreiben

$$(104) \quad v^2 - 1 = \sum_a \frac{N_a}{N_a^0} (v_a^2 - 1),$$

oder bei Einführung der Gesamtzahl

$$(105) \quad N_a + N_\beta + \dots = N$$

und der Abkürzungen

$$(106) \quad \frac{v^2 - 1}{N} = \Gamma, \quad \frac{v_a^2 - 1}{N_a^0} = \Gamma_a$$

auch

$$(107) \quad N \Gamma = \sum_a N_a \Gamma_a,$$

was eine *Mischungsregel für die complexen Refractionsconstanten Γ darstellt*.

Für absorptionslose Bereiche resultirt wiederum das analoge Gesetz für die reelle Refractionsconstante C

$$(108) \quad N C = \sum_a N_a C_a;$$

für schwache Absorption bleibt dasselbe bestehen und wird ergänzt durch die Formel

$$(109) \quad n^2 x = \sum_a \frac{N_a}{N_a^0} n_a^2 x_a,$$

die bei Einführung der Abkürzungen

$$(110) \quad n^2 x / N = \gamma, \quad n_a^2 x_a / N_a^0 = \gamma_a$$

die Form annimmt

$$(111) \quad N \gamma = \sum_a N_a \gamma_a.$$

Diese *Mischungsregel für die Function* $\gamma = n^2 \kappa / N$ gestattet eine eigentümliche Folgerung für den Fall, dass in dem betrachteten Spectralbereiche nur eine *einzigste Molecülgattung* merkliche Absorption liefert. Hier resultirt aus (109)

$$(112) \quad n^2 \kappa = \frac{N_a}{N_a^0} n_a^2 \kappa_a \text{ oder } n \kappa = \frac{N_a n_a}{N_a^0 n} \cdot n_a \kappa_a.$$

Ist die Molecülgattung (α) überdies in so geringer Anzahl N_a vorhanden, dass ihre Anwesenheit den Brechungsindex n nicht merklich beeinflusst, so kann man in der letzten Formel rechts n auch mit n^0 , d. h. mit dem Brechungsindex des durchsichtigen Lösungsmittels vertauschen.

Das Maximum der Absorption liegt nach der letzten Formel dort, wo

$$(113) \quad \frac{\partial \ln(n_a^2 \kappa_a)}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \ln(n_0)}{\partial \vartheta}$$

ist. Um seine Lage zu bestimmen, hat man also zwei Curven zu construiren, indem man $\ln(n_a^2 \kappa) = y_1$, $\ln(n_0) = y_2$ als Coordinaten zur Abscisse $\vartheta = x$ aufträgt. Das Maximum der Absorption liegt bei dem ϑ , für welches die beiden Curven parallele Tangenten haben. Die ungefähre Gestalt der beiden Curven ist leicht angebbar, und man erhält bei ihrer Benutzung den Satz, dass *bei der Lösung gleicher Quanta einer absorbirenden Substanz in gleichen Volumina verschiedener merklich durchsichtiger Lösungsmittel deren Absorptionsstreifen um so weiter nach der roten Seite des Spectrums rücken, je steiler an der Stelle des Streifens die Curve für den Brechungsindex des Lösungsmittels mit wachsendem ϑ fällt.*

Es ist klar, dass hiermit eine Ableitung der Kundt'schen Regel¹⁾ aus der Elektronentheorie gegeben ist. Es wird sich zeigen, dass dieselbe aber ganz wesentlich an die hier gemachten Voraussetzungen gebunden ist, und dass unter anderen Umständen durchaus widersprechende Resultate sich ergeben. In der That besitzt ja auch die Kundt'sche Regel keine allgemeine Gültigkeit. Wenn aber die Herren Humphreys und Mohler für die Deutung ihrer schon p. 489 erwähnten Be-

1) A. Kundt, Pogg. Ann. Jubelband, p. 615. 1894.

woraus resultirt

$$(118) \quad v^2 = 1 + \frac{4 \pi e^2 \vartheta^2 \sum_a N_a / \Theta_a}{1 - 4 \pi e^2 \vartheta^2 \sigma \sum_a N_a / \Theta_a},$$

oder auch

$$(119) \quad \frac{v^2 - 1}{v^2 + (1 - \sigma) / \sigma} = 4 \pi e^2 \vartheta^2 \sigma \sum_a N_a / \Theta_a.$$

Wäre überhaupt nur *eine* Elektronengattung in der Zahl N_a^0 pro Volumeneinheit vorhanden, so würde sich ergeben:

$$(120) \quad \frac{v_a^2 - 1}{v_a^2 + (1 - \sigma) / \sigma} = \frac{4 \pi e^2 \vartheta^2 \sigma N_a^0}{\Theta_a}.$$

Da σ und Θ_a nach den früheren Annahmen als von der Anzahl der Elektronen merklich unabhängig angesehen werden dürfen, so kann man dieses Resultat bei Einführung zweier Constanten c und P , sowie bei Fortlassung der Indices schreiben:

$$(121) \quad \frac{v^2 - 1}{v^2 + c} \cdot \frac{1}{N} = \frac{4 \pi e^2 \vartheta^2 \sigma}{\Theta} = P.$$

In dieser Form spricht die Gleichung für den complexen Brechungsindex v , bez. die complexe spezifische Refraction P , dasjenige Gesetz der Abhängigkeit von der Dichte aus, das die Herren H. A. Lorentz und L. Lorenz aus der Clausius-Mosotti'schen Theorie der Dielektrica in der Form

$$(122) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{N} = R$$

für den reellen Brechungsindex n , bez. die reelle spezifische Refraction R abgeleitet haben, und das aus dem Gefundenen sogleich folgt, wenn man die Gleichung auf ein Spectralbereich unmerklicher Absorption anwendet.

Dass die universelle Constante c hier unbestimmt geblieben ist, liegt an den zu Grunde gelegten allgemeinen Annahmen. Der gewöhnlich benutzte Wert $c = 2$ würde $\sigma = 1/3$ verlangen; er ist mit der Beobachtung nur näherungsweise im Einklang, auch ist die Formel gegen Veränderungen von c ziemlich unempfindlich.

Allgemein zerfällt die Gleichung (121) in zwei Beziehungen von sehr complicirter Form, die sich aber für neben Eins zu vernachlässigendes x^2 reduciren auf

$$(123) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + c} \cdot \frac{1}{N} = R', \quad \frac{2 n^2 x (c + 1)}{n^2 + c} \cdot \frac{1}{N} = R''.$$

Hieraus folgt für die Absorptionsconstante $n\kappa$ die Formel

$$(124) \quad n\kappa = \frac{1}{2} R' N \sqrt{\frac{(1 - R' N)^2}{1 + R' N c}},$$

welche ähnlich wie (103) zeigt, dass dieselbe Menge einer absorbirenden Substanz auf einen längeren Weg verteilt das hindurchgehende Licht *mehr* absorbiert, wie auf einen kürzeren.

Unter Benutzung der Beziehung (121) nimmt nun die allgemeine Formel (102) die Gestalt an:

$$(125) \quad \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + c} = \sum_a \frac{N_a}{N_a^0} \frac{\nu_a^2 - 1}{\nu_a^2 + c}$$

oder bei Einführung von

$$(126) \quad N_a + N_b + N_c + \dots = N, \\ \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + c} \cdot \frac{1}{N} = P, \quad \frac{\nu_a^2 - 1}{\nu_a^2 + c} \cdot \frac{1}{N_a^0} = P_a, \dots$$

auch

$$(127) \quad NP = \sum_a N_a P_a,$$

und spricht die Regel aus, wie sich die *complexe spezifische Refraction* P einer Substanz mit mehreren Elektronenarten aus den *complexen spezifischen Refractionen* P_a der einzelnen Elektronenarten berechnen lässt. Es ist bekannt, dass für merklich durchsichtige Spectralbereiche sich die hieraus folgende Beziehung

$$(128) \quad NR = \sum_a N_a R_a$$

sowohl bei Mischungen als auch — wiewohl weniger vollkommen — bei chemischen Verbindungen in merkwürdiger Weise bewährt hat. Abweichungen sind nach dem oben über die zu ihrer Ableitung nötigen Hypothesen Gesagten leicht zu begreifen.

Die aus (127) bei schwacher Absorption weiter sich ergebende Beziehung

$$(129) \quad \frac{n^2 \kappa}{n^2 + c} = \sum_a \frac{N_a}{N_a^0} \frac{n_a^2 \kappa_a}{n_a^2 + c}$$

lässt sich ganz ähnlich verwerten, wie Gleichung (109), giebt aber bezüglich des Verhaltens der Absorptionsstreifen eines in verschiedenen durchsichtigen Substanzen gelösten Absorbens das entgegengesetzte Resultat; wie jene.

In der That ist bekannt, dass gewisse Lösungen der Kundt'schen Regel nicht folgen. Unsere Betrachtungen zeigen, wie die Elektronentheorie das eine wie das andere Verhalten verständlich macht.

Göttingen, August 1901.

(Eingegangen 6. September 1901.)

Zusatz. Während des Druckes der vorliegenden Arbeit erschien eine Notiz des Hrn. Pockels über mechanische Doppelbrechung eines Flintglases (Phys. Zeitschr. 2. p. 693. 1901), deren Resultat für die Theorie von Bedeutung ist. Da der Autor weitere Beobachtungen ankündigt, soll die Besprechung bis nach deren Veröffentlichung verschoben werden.