

**2. Bemerkungen zu einer Arbeit
des Hrn. Borgesius über ein Interferenz-
refractometer etc.¹⁾ von Wilhelm Hallwachs.**

Im zweiten, diesjährigen Heft der Annalen spricht sich Hr. Borgesius p. 242 in Bezug auf frühere Arbeiten von mir folgendermassen aus.

„Hallwachs (Wied. Ann. 47. p. 381. 1891; l. c. 50. p. 584. 1893) hat gemeint, zeigen zu können, dass nur in Bezug auf die Dichte sich constitutive Einflüsse (Dissociation) geltend machen, das Refractionsvermögen aber von ihnen wenig berührt werde.“

Nach Herleitung der Beziehung

$$AR = 1000 v \Delta n + \varphi (n_0 - 1),$$

wo A das Aequivalentgewicht,

R das Brechungsvermögen $(n - 1)/d$,

v die Verdünnung (Grammäquivalente im Liter),

Δn die Brechungsdifferenz,

φ das „Molecularvolumen“,

n_0 den Brechungsexponent des Wassers

bedeuten²⁾, fährt er fort:

„Mit den von Hallwachs für das Molecularvolumen des NaCl gegebenen Werthen berechnet sich aus meinen Beobachtungen die Molecularrefraction AR :

v	$\frac{1}{2}$	2	4	8	16	32	64	128
AR	15,69	15,90	15,88	15,83	15,89	15,93	16,16	16,54.

Diese Zahlen zeigen, obwohl sie constanter sind als die für $A \Delta n/p$ oder $v \Delta n$ erhaltenen Werthe, doch noch ein Anwachsen bei steigender Verdünnung. Für andere Salze war ich nicht im Stande, die Berechnung auszuführen, da genügend genaue Angaben über die Dichten nicht vorliegen. So lange aber φ abnimmt mit wachsender Verdünnung, und dies scheint

1) Borgesius, Wied. Ann. 44. p. 221. 1895.

2) Die angegebenen, von mir früher benutzten Bezeichnungen sind auch in das Citat eingeführt.

immer der Fall zu sein, müsste nach obiger Formel $v \Delta n$ zugleich grösser werden, um constante Zahlen für R zu ergeben. Nach meinen Beobachtungen scheint dies nicht immer stattzufinden, für KCl z. B. zeigen die Zahlen ein Maximum für $v = 16$.“

Abgesehen davon, dass der Verfasser im ersten Satz des Citates das Resultat meiner Versuche ¹⁾ nicht scharf wiedergegeben hat, ist der Schluss, den er aus seinem zu diesem Zweck nicht ausreichenden Versuchsmaterial, der Reihe mit NaCl und etwa KCl zieht, unberechtigt.

Zunächst ist der erste Werth von AR in der oben angegebenen Reihe nicht ganz richtig berechnet. Der Verfasser gibt nämlich p. 234 für $1000 v \Delta n$, dort mit

$$\frac{m v}{p} 10^3$$

bezeichnet, den Werth 9,48 an. Die Temperatur war $19,2^\circ$; für 18° ist beobachtet ²⁾ $\varphi_{18^\circ} = 18,94$; für $19,2^\circ$ ergibt sich dann ³⁾ $\varphi_{19,2^\circ} = 19,04$, also $\frac{1}{3} \varphi = 6,35$. Aus der oben angegebenen Formel folgt dann:

$$AR = 9,48 + 6,35 = 15,83.$$

Der niedrigere Werth 15,69 des Verfassers ist vielleicht dadurch veranlasst, dass er für $14,1^\circ$ gültige φ benutzt hat, denn er verweist hinsichtlich des φ auf meine Arbeit im Band 50 d. Ann., wo nur Werthe für $14,1^\circ$ angegeben sind.

Eine weitere Unsicherheit des ersten Werthes der AR liegt darin, dass der Interferentialrefractor für eine so concentrirte Lösung kein geeignetes Instrument ist. Die beobachteten Streifenzahlen sind in der Arbeit nicht enthalten. Da die ganze Verschiebung der Compensatorzelle (35 mm) die Zählung von 1100—1200 Streifen erfordert hätte, wurde nur ein Bruchtheil derselben benutzt. Wählt man diesen so, dass die Streifenverschiebung auf Werthe herabgeht, welche in Rücksicht auf Temperaturfehler genügend schnell zu ermitteln sind,

1) Hallwachs, Wied. Ann. **53**. p. 11. 1894; **50**. p. 587. 1893.

2) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**. p. 39. 1894.

3) Hallwachs, Wied. Ann. **53**. 6. 1894; $\alpha - \alpha_{H^2O}$ ist gleich 0,000165 nach Marignac, Arch. de Gén. **39**. p. 283. 1870.

und nicht so leicht dem Verzählen unterliegen, so gewinnen die Ablesungsfehler der Verschiebung, 0,02—0,04 mm (eine grössere Anzahl von Beobachtungen zur Beurtheilung dieses Fehlers ist nicht mitgetheilt), beträchtlichen Einfluss.

Aus diesen Gründen ist die zweite Decimale des oben berechneten Werthes unsicher.

Was ferner die beiden letzten Zahlen der erwähnten Reihe des Verfassers für AR betrifft, so sind bei denselben wegen der zu geringen Troglänge grössere Fehler in Aussicht zu nehmen.

Erstens ist die dabei benutzte Streifenverschiebung, 5 bezw. 10, an sich sehr klein.

Zweitens sind die Fransen bei so kleinen Gangunterschieden sehr breit und wenig schön, sodass im allgemeinen die Einstellung leidet.

Der Verfasser beobachtet nämlich unter spectraler Zerlegung so, dass er die Phasendifferenz durch Null durchschlägt, d. h. die Voreilung des Strahls I gegen II durch Compensation in ein ebenso grosses Zurückbleiben verwandelt und während dessen die Wanderung zählt. Nähert man sich dabei der Phasendifferenz Null, so „werden dann zuerst“ die Streifen „immer breiter, bis fast das ganze Spectrum zugleich verdunkelt wird“, wie der Verfasser p. 226 selbst angiebt. Ich kann das nach früheren, eigenen Beobachtungen bestätigen und habe die Einstellungsfehler in solchen Fällen beträchtlich gefunden.

Bei den erwähnten beiden verdünntesten NaCl-Lösungen geschah die Einstellung auf Interferenzen, denen höchstens 2,5 bezw. 5 Wellenlängen Gangdifferenz zugehörten. Denn die maximale Verschiebung $2e$ der Compensatortröge betrug ¹⁾ 35 mm, die Brechungsdifferenz ν für die Lösung von $\nu = 128$ war ²⁾ $0,83 \cdot 10^{-4}$, daraus findet sich für Na-Licht die ganze Streifenverschiebung ³⁾

$$p = \frac{2e\nu}{\lambda} = \frac{35 \cdot 0,83 \cdot 10^{-4}}{5,89 \cdot 10^{-4}} = 4,9.$$

1) *Borgesius*, l. c. p. 226.

2) l. c. p. 234.

3) Vgl. die Formel l. c. p. 226.

Den beiden Streifenmitten, auf welche eingestellt werden kann, gehören also höchstens $4,9/2 = 2,5$ Wellenlängen Gangunterschied zu. Es muss sich also der Einfluss der vom Verfasser, wie oben citirt, angegebenen Streifenverbreiterung in bedeutendem Maasse geltend machen und auch bei der doppelten Concentration noch einwirken.

Vermuthlich haben auch diese Fehlerquellen die bei anderen Bestimmungen des Verfassers mit geringerer Streifenzahl vorkommenden Unregelmässigkeiten mit veranlasst, z. B.¹⁾

		$v = 4$	16	64
$\frac{1}{2}$ BaCl ²		15,29	15,42	14,93
$\frac{1}{2}$ SrCl ²	1000	14,09	14,18	14,06
$\frac{1}{2}$ BaBr ²	$v \Delta n$	19,06	19,21	19,22
$\frac{1}{2}$ SrBr ²		17,91	18,01	17,67

Man sieht, dass die einfachen Beziehungen der Zusammensetzung der vier Körper in den Werthen für $v = 4$ und $v = 16$ scharf hervortreten, in denen für $v = 64$ aber nicht mehr.

Ferner nimmt bei dreien der Körper $v \Delta n$ mit der Verdünnung ab, während sich bei allen von mir oder Hrn. Forch untersuchten Lösungen bis zu viel stärkeren Verdünnungen hin eine Zunahme fand und diese auch bei den Versuchen des Verfassers eintritt, so lange die Verdünnungen nur bis 32 gehen. Bei der Hälfte der untersuchten Körper ist bis $v = 64$, bei zweien bis $v = 128$ fortgeschritten worden: die entsprechenden Aenderungen von $v \Delta n$ haben wechselndes Vorzeichen.

Am meisten tritt dies bei Vergleichung der Werthe für NaCl mit denen für KCl hervor:

		$v = 4$	8	16	32	64	128
1000	{ KCl	10,06	10,13	10,26	10,27	10,23	10,05
$v \Delta n$	{ NaCl	10,22	10,25	10,36	10,49	10,77	11,18

Während die Werthe für NaCl bei den beiden grössten Verdünnungen auffällig ansteigen, nehmen die für KCl ab. Der Verfasser schliesst aus diesen Zahlen, dass bei KCl bei mittlerer Verdünnung ein Maximum eintrete²⁾, was aber doch wohl zu weit gegangen sein dürfte.

Unter Berücksichtigung des gerade Erwähnten, des über die Fehler, welche aus zu geringer Streifenzahl entspringen,

1) l. c. p. 234 u. 235.

2) l. c. p. 243 u. 242.

Gesagten und der Erwägung, dass gerade für sonst so analoge Körper wie NaCl und KCl eine derartige Verschiedenheit des Verhaltens, wie sie die Zahlen des Verfassers zeigen, wenig wahrscheinlich ist, darf man die mitgetheilten Werthe für $v = 64$ und $v = 128$ zu weiteren Schlüssen über den Zusammenhang zwischen Lichtbrechung und Concentration nicht verwenden. Es kommt bestätigend hinzu, dass der Verfasser selbst Fehler von einigen Einheiten der 6. Decimale in Aussicht nimmt (p. 227) und eine quadratische Formel für die Abhängigkeit des Δn von der Concentration als zulässig erachtet (p. 242), welche Abweichungen bis zu sechs Einheiten der 6. Decimale giebt. Dem entspricht aber ein Fehler von 7—8 Proc. in dem AR der verdünntesten NaCl-Lösung, während bereits ein Fehler von 4 Proc. weitere Schlüsse unmöglich macht.

Die vom Verfasser gegebene, oben citirte Reihe der Molecularrefraction des NaCl in Lösungen verschiedener Concentration erhält nach dieser Weglassung der beiden letzten und der Verbesserung des ersten Werthes folgende Gestalt:

v	$\frac{1}{2}$	2	4	8	16	32
AR	15,82	15,90	15,88	15,83	15,89	15,93
t	19,2°	18,0	18,8	19,4	19,8	18,1

Diese Beobachtungen reichen nun mit Rücksicht auf ihren, aus der Reihe selbst ersichtlichen, wohl durch die Temperaturschwankungen ¹⁾ etwas beeinträchtigten Genauigkeitsgrad zu einem Schluss auf Inconstanz von AR bei fortschreitender Verdünnung nicht aus. Insbesondere lässt sich aus ihnen ein Ansteigen von AR mit wachsender Verdünnung nicht entnehmen.

Es findet mit letzterer, wie meine früheren Beobachtungen zeigen, allerdings ein geringer Anstieg statt, er ist aber gegen das erhebliche Wachsen der Werthe von $v\Delta n$ sehr klein und

1) Hr. Borgesius gibt l. c. p. 230 darüber an, dass die Beobachtungen während der Monate Juli bis September 1893 geschahen, dass die Sonne mit einer unerhörten Ausdauer ihre Strahlen herabsandte, das Beobachtungszimmer gegen Süden lag, und es deshalb nicht möglich war, die Temperaturänderungen innerhalb geringer Grenzen zu erhalten. Letzteres ergab sich bei meinen früheren Versuchen als durchaus nothwendig, wenn man für weitergehende Schlüsse ausreichend genaue Beobachtungen liefern wollte, und fand deshalb, wie aus den Temperaturangaben hervorgeht, sorgfältig statt.

fällt fast vollständig weg, wenn man sich für das Brechungsvermögen der Grösse

$$R' = \frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$$

bedient.

Aus den im Vorstehenden gegebenen Erläuterungen geht hervor, dass durch die Beobachtungen des Hrn. Borgesius dessen zu Anfang citirter Aeusserung entgegen meine früheren Resultate nicht berührt werden. Der Inhalt derselben war, „dass die“ an verdünnten Lösungen von mir früher beobachtete „in vielen Fällen beträchtliche Zunahme der molecularen Brechungsdifferenz mit wachsender Verdünnung durch das besondere Verhalten der Dichte verdünnter Lösungen vollständig erklärt wird“, dass also „die im Gang des electrischen Leitungsvermögens ihren deutlichsten Ausdruck findenden, constitutiven Einflüsse (Dissociation) auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluss ausüben. Denn einerseits sind die beobachteten Aenderungen sehr klein, andererseits ist ja die Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens auch sonst nur annäherungsweise vorhanden und zu erwarten.“¹⁾

Dresden, April 1895.

1) Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 10 u. 11. 1894.