





 Open access • Journal Article • DOI:10.1002/ANDP.18652000303

Ueber die Dispersion des Lichts in den Gasen — [Source link](#)

Ketteler

Published on: 01 Jan 1865 - Annalen der Physik (WILEY-VCH Verlag)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/ueber-die-dispersion-des-lichts-in-den-gasen-2yh78ydw1o>

Sonnenzeit	Chem. Intensität des Lichts		Sonnenzeit	Chem. Intensität des Lichts	
Manchester. 27. September 1864. (Fortsetzung.)					
10 ^h 0' a. m.	0,13	Sonnenschein	1 ^h 10' p. m.	0,13	Wolken
10 40	0,18	»	1 40	0,17	»
10 50	0,18	»	2 10	0,14	»
11 30	0,13	»	2 55	0,12	»
12 0	0,098	Wolken	3 40	0,081	»
12 40 p. m.	0,16	»	4 20	0,052	»

II. Ueber die Dispersion des Lichts in den Gasen; von Dr. Ketteler.

(Aus d. Monatsbericht, d. Berlin. Akad. Nov. 1864; nebst einem Zusatz.)

Je lebhafter das Interesse wird, mit welchem man gegenwärtig das Problem der Abhängigkeit der Fortpflanzung des Lichtes von der Dichte und chemischen Zusammensetzung der Körper seiner Lösung entgegenzuführen sucht, um so mehr wird die Ueberzeugung durchdringen, dafs blofs ein allseitiges Studium der Refractions- und Dispersionerscheinungen der gasförmigen Körper eine Erkenntniß relativ einfacher Gesetze ermöglichen, und durch diese auch für das Gebiet der ungleich complicirteren festen und flüssigen Körper einen sicheren Weg anbahnen werde. Ich habe es daher unternommen, die genannten Eigenschaften der Gase einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe ist in ihrem physikalischen Theile der Hauptsache nach abgeschlossen, und ich erlaube mir, in Folgendem die Resultate dieser Arbeit der Königl. Akademie vorzulegen.

Wenn es mir gelungen ist, die Brechungsindices der Gase sogar für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien scharf zu bestimmen und das Gesetz ihrer Abhängigkeit von der Dichte aufzufinden, so verdanke ich das wesentlich der von mir eingeschlagenen Methode. Ich habe nämlich den bisher fast ausschliesslich betretenen Weg der prismatischen

Analyse verlassen und meine Apparate auf das Princip der Interferenz gegründet.

Bedenkt man, dafs nach den älteren Versuchen von Arago und Biot der Ueberschufs des Indexes über die Einheit, als eine Gröfse, welche bei der Interferential-Methode zum directen Beobachtungsobjecte erhoben wird, der Dichtigkeit proportional ist; erwägt man ferner, dafs der gedachte Vortheil für das Studium der Dispersion eine noch höhere Bedeutung erlangt, insofern genaue Coïncidenzen von Fransen verschiedenfarbiger Systeme sehr leicht zu constatiren sind und überdiefs von Formveränderungen der Verschlussplatten ziemlich unbeeinflusst bleiben, während andererseits ein feineres Einstellen auf die Linien eines kurzen, nur nach Secunden zählenden Spectrums beinahe unmöglich erscheint, — so wird zugegeben werden müssen, dafs die eingeschlagene Methode die ausschliesslich geeignete ist. Natürlich bedurfte man verschiedenfarbiger homogener Lichtquellen und mufste die Fransen, ohne Einschaltung von Compensatoren, wo nöthig, nach Tausenden verfolgen. Ein derartiges Verfahren ist also, wie man sieht, erst durch die Entdeckung der HH. Bunsen und Kirchhoff practisch ausführbar geworden.

Die folgenden Versuche sind gröfstentheils im neuen naturwissenschaftlichen Institute zu Heidelberg angestellt, wo Hr. Prof. Kirchhoff mir mit grofser Liberalität die Benutzung geeigneter Räumlichkeiten und Apparate gestattete und dadurch überhaupt die schwierige Untersuchung erst möglich gemacht hat.

Zur vollständigen Bestimmung der optischen Verhältnisse der Gase bedurfte es einer zusammenhängenden und gleichförmigen Messung aller dazu nothwendigen Elemente. Zunächst mufsten die Wellenlängen der drei, von mir benutzten homogenen Lichtquellen, nämlich die Wellenlängen der Lithium-, Natrium- und Thalliumflamme mit gröfserer Schärfe bestimmt werden, als solches bisher geschehen war. Man verfuhr hierbei nach der von Fizeau¹⁾ vorgeschlage-

1) Fizeau, *Annal. de chim. et de phys.* 3. série T. LXVI, p. 429. (Diese Ann. Bd. CXIX, S. 87 und 297.)

nenen Methode, suchte nämlich bei gleichzeitiger Beleuchtung eines passenden Systems von Newton'schen Ringen durch je zwei der vorhin genannten Flammen die entsprechenden Coïncidenzen. Bei Anwendung eines Apparates, welcher die zur Hervorrufung jener Ringe nothwendigen Platten enthielt, und zwar so, daß die obere fest war, aber zur unteren in jede beliebige Neigung gebracht werden konnte, während letztere ohne jede Drehung mittelst eines durch eine Mikrometerschraube bewegten Hebels vertical auf- und niedergeschoben werden konnte, erhielt man beispielsweise für die zwischen zwei Coïncidenzen eingeschlossenen Ringe folgende, wirklich beobachtete Zahlen:

$$\frac{\mu_N}{\mu_L} = \frac{1156}{1015}, \quad \frac{\mu_{T_h}}{\mu_L} = \frac{770}{699}, \quad \frac{\mu_{T_h}}{\mu_L} = \frac{1537}{1225}.$$

Dabei war die Empfindlichkeit des Apparates eine so große, daß der den Hebel bewegende Finger eine Strecke von über 10^{mm} zurückzulegen hatte, um nur eine einzige Franse zur Verschiebung zu bringen. — Als Mittelwerthe aus 23 derartigen Beobachtungen ergaben sich die Verhältniszahlen:

$$\frac{l_L}{l_N} = 1,138953; \quad \frac{l_N}{l_{T_h}} = 1,101568; \quad \frac{l_L}{l_{T_h}} = 1,254638.$$

Das Product aus den beiden ersten giebt: 1,254634.

Was die absolute Größe der Wellenlängen betrifft, so mußte für l_N der Fraunhofer'sche Werth 0^{mm},0005888 gesetzt werden, da die von Fizeau in Aussicht gestellte Wiederholung dieser Messung noch nicht veröffentlicht ist und eine eigene Bestimmung dem eigentlichen Zwecke meiner Arbeit ferner lag. Dadurch erhält man in Hundertmillionstel-Millimeter:

$$l_L = 676061,6; \quad l_N = 58880,0; \quad l_{T_h} = 53451,0,$$

Zahlen, deren fünfte Stelle (relativ) als noch ziemlich sicher zu betrachten ist.

Sonach konnte zur eigentlichen Untersuchung der Dispersionsverhältnisse der Gase vorgeschritten werden. Untersucht wurden folgende fünf: Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, Cyan und schweflige Säure.

Dieselben wurden in Röhren zwischen dicke, von Jamin angegebene und wiederholt von ihm beschriebene¹⁾ Interferentialplatten gebracht, die wieder hübsche und sehr gut zu verfolgende Fransensysteme erzeugten. Zur Einföllung diente eine Geißler'sche Quecksilberluftpumpe²⁾, zur Compression oder Dilatation eine zweite Pumpe, bestehend aus einem metallenen Cylinder, in welchem ein Kolben mit möglichst starker Reibung und zwar mittelst einer geeigneten Vorrichtung langsam und continuirlich hinein- oder herausgeschraubt werden konnte. Die Druckveränderungen wurden an einem aus 15^{mm} weiten Glasröhren bestehenden Manometer mittelst eines Kathometers abgelesen und konnten vom gewöhnlichen Druck aus, wenn nöthig, selbst bis zu vier Atmosphären gesteigert werden. Es war nun Plan, von einer ersten Coïncidenz ausgehend, bei gemischtem, z. B. roth-gelbem Lichte und allmählich fortschreitender Compression die zweite, dritte usw. aufzusuchen und gleichzeitig die entsprechenden Manometerstände zu notiren. Indefs schon die ersten, mit Luft angestellten Versuche vereinfachten das Verfahren sehr.

Man fand nämlich für die drei möglichen Farbencombinationen folgende, fortschreitende Reihen von Streifen, die möglichst genau mit einander coïncidirten:

Gelb-Roth.		Grün-Gelb.	
$\frac{8}{7} =$	1,14286	$\frac{21}{19} =$	1,10526
:		:	
$\frac{104}{91} = \frac{8}{7} \cdot 13 =$	»	$\frac{73,5}{66,5} = \frac{21}{19} \cdot 3,5 =$	»
:		:	
$\frac{200}{175} = \frac{8}{7} \cdot 25 =$	»	$\frac{147}{133} = \frac{21}{19} \cdot 7 =$	»
:		:	
$\frac{304}{266} = \frac{8}{7} \cdot 38 =$	1,14286	$\frac{315}{285} = \frac{21}{19} \cdot 15 =$	1,10526

1) Jamin, *Ann. de chim. et de phys.* 3. série T. LII, p. 166.

2) Meyer, *Beobachtungen über das geschichtete elektrische Licht*, Berlin 1858.

Grün-Roth.

$$\frac{24}{19} = 1,26316$$

:

$$\frac{240}{190} = \frac{24}{19} \cdot 10 = \text{„}$$

:

$$\frac{336}{266} = \frac{24}{19} \cdot 14 = 1,26316$$

Gleichzeitig erhöhte sich der Druck von 1 auf 2,56 Atmosphären.

Eine ähnliche Versuchsreihe, bei der die Luft folgeweise bis zu 0,63 Atmosphäre verdünnt wurde, ergab genau dieselben Zahlen, so daß dieselben zwischen den entfernten Grenzen von 1 bis 4 thatsächlich ihre Gültigkeit bewahren.

Erweitert man dieselben, natürlich unter Vorbehalt der dann etwa nöthig werdenden kleinen Modificationen, und berücksichtigt man dabei die bekannten Gleichungen:

$$L(n'_A - n_A) = m_A \lambda_A$$

$$L(n'_B - n_B) = m_B \lambda_B,$$

wo L die Länge der Röhren, λ_A und λ_B zwei gegebene Wellenlängen des dispersionsfreien Raumes bedeuten, denen für einen Anfangszustand die Indices n_A , n_B , für einen beliebigen Endzustand die Indices n'_A und n'_B und die gleichzeitig verschobene Streifenzahl m_A , resp. m_B entsprechen, so gelangt man zu folgendem, ebenso einfachem als wichtigem Gesetze:

$$\frac{n'_A - n_A}{n'_B - n_B} = \text{Const.}$$

Nimmt man als Endzustand den des leeren Raumes, so wird $n'_A = n'_B = 1$, folglich:

$$(I) \quad \dots \quad \frac{n_A - 1}{n_B - 1} = \text{Const.}$$

Die Consequenzen dieses interessanten Gesetzes sind folgende:

1. Betrachtet man die Variation eines, einem beliebigen

gen λ entsprechenden Brechungsindex mit zu- oder abnehmender Dichte (d), so hat man im allgemeinen:

$$n - 1 = F(d, \lambda)$$

oder nach (I):

$$n - 1 = \varphi(d) \cdot f(\lambda).$$

Setzt man nun als einfachste Annahme $\varphi(d) = d$, also:

$$(II) \quad n - 1 = df(\lambda)$$

und berücksichtigt, daß ($n - 1$) innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit $\frac{1}{2}(n^2 - 1)$ zusammenfällt, so führt das Gesetz (I) auf das ältere der Constanz des Brechungsvermögens zurück. Daß in der That obige Annahme gerechtfertigt ist, haben directe, unten zu besprechende Versuchsreihen erwiesen.

2. Der Quotient $\frac{n_A - 1}{n_B - 1} + \frac{\lambda_A - l_A}{\lambda_B - l_B} \cdot \frac{l_B}{l_A}$, welcher an der Gränze $d = 0$ übergeht in einen Differentialquotienten von der Form $\frac{dl_A}{dl_B} \cdot \frac{\lambda_B}{\lambda_A}$ und hier das Verhältniß der Verkürzungen zweier bestimmten Schwingungsdauern entsprechender Wellenlängen angiebt, läßt sich füglich als Maafs für die Gröfse der Dispersion betrachten. Die dispersirende Kraft wäre demnach von der Dichte unabhängig und wesentlich an die Beschaffenheit der Molecüle geknüpft.

Der Uebersicht wegen stelle ich sämmtliche, an den genannten Gasen gemachte Beobachtungen zu folgender Tabelle zusammen:

Es kommen auf 10000 rothe Streifen:

Bei der geometrischen Verzögerung		
des einen der interferirenden		
Strahlen durch Verlängerung des		
Weges in Luft	gelbe	grüne
	11389,53	12546,36
Bei der physikalischen Verzögerung		
durch Verdichtung in		
Luft und Kohlensäure	11428,6	12631,6
Wasserstoff	11441,4	12659,6
Cyan	11460,5	12698,1
Schweflige Säure	11463,4	12705,7

Berechnet man, wie das geschehen konnte (vergl. unten) die Zahlen der zweiten Columne aus denen der dritten, so beträgt die mittlere Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung etwa 7 Einheiten der sechsten Stelle.

Interessant ist namentlich die starke Dispersion des Wasserstoffs.

Nunmehr erübrigt blofs, die Indices für eine Farbe, z. B. bei Natriumlicht, zu bestimmen, um auch die für die beiden andern zu kennen. Zu diesem Zweck wurden Versuchsreihen in der Art angestellt, dafs man die z. B. je 25 verschobenen Streifen entsprechenden Druckerhöhungen notirte.

Zur Orientirung theile ich eine solche, wie sie mit Luft erhalten wurde, hier mit:

<i>m</i>	<i>p</i> ₁	<i>p</i> ₂	$\frac{p_1}{m}$	$\frac{p_2}{m}$	Temperaturen
	mm	mm	mm	mm	
0	— 0,33	— 0,98			
25	+ 99,09	+ 98,78	3,9784	3,9644	Zu Anfang:
50	199,42	198,92	3,9966	3,9962	18°,35 Röhren
75	299,19	298,71	3,9952	3,9941	18°,42 Manomet.
100	399,01	398,62	3,9950	3,9943	
125	498,85	498,30	3,9950	3,9925	Zu Ende:
150	598,34	598,27	3,9927	3,9933	18°,60 Röhren
175	697,76	697,58	3,9906	3,9901	18°,50 Manomet.
200	797,58		3,9911		

Columne *m* enthält die Streifenzahl, die mit *p* überschriebenen Columnen geben die zugehörigen Druckerhöhungen und zwar *p*₁ bei zunehmender, *p*₂ bei wieder abnehmender Dichte. Die Quotienten $\frac{p}{m}$ sind (abgesehen von den beiden ersten) bis auf eine kleine Abnahme, welche durch die Temperaturverhältnisse der verschiedenen Theile des Apparates ihre genügende Erklärung findet, vollkommen constant.

Was nun die Indices betrifft, so erhielt ich als Mittelwerth aus zwei mit gewöhnlicher Luft angestellten und nur wenig differirenden Versuchen folgende, für die Temperatur von 0° und den Normalbarometerstand geltende Zahl:

$$n_N = 1,00029470,$$

ein Resultat, welches mit den bisherigen, von Delambre, Arago und Biot gegebenen Zahlen ganz übereinstimmt.

Es folgt daraus weiter:

$$n_L = 1,000292669$$

$$n_N = 1,000294704$$

$$n_{rk} = 1,000295669$$

Durch Multiplication der Zahlen in die oben gegebenen mitgetheilten Wellenlängen erhält man endlich für die Wellenlängen des luftleeren, dispersionsfreien Raumes die Werthe:

$$\lambda_L = 67081,2 \quad \lambda_N = 58897,3 \quad \lambda_{rk} = 53466,8.$$

Hinsichtlich der Indices für die übrigen Gase muß ich auf die vollständige Abhandlung, welche demnächst als besondere Schrift erscheinen wird, verweisen.

Mit Hülfe einiger allgemeiner Betrachtungen und mit besonderer Berücksichtigung der hier ausgeführten Gesetze sowie der für feste und flüssige Körper vorliegenden Messungen ist es mir gelungen, für die Abhängigkeit des Indexes von der Dichte und Wellenlänge folgende umfassende und außerordentlich einfache empirische Formel aufzufinden:

$$(III) \quad n^2 - 1 = \alpha \frac{1}{1 - \frac{\beta^2}{l^2}}$$

wo wieder $l = \frac{\lambda}{n}$ die innere Wellenlänge bedeutet und $\frac{\alpha}{d} = A$ und β Constanten sind.

Dieselbe giebt, zumal wenn letztere bei gegebener Dichte aus zwei Beobachtungen berechnet werden, in allen Aggregatzuständen den Brechungsindex sehr genau als Function der Wellenlänge. Ihre Constanten A und β charakterisiren ferner eine jede Substanz in dem Grade, daß sie für die genannten drei Zustände wenigstens nahe identisch bleiben.

Obige Formel schreibt sich auch folgendermaßen:

$$(\lambda^2 - l^2)(l^2 - \lambda_0^2) = \alpha l^4,$$

wo $\beta = \lambda_0$ als eine Wellenlänge des dispersionsfreien Raumes aufgefaßt ist. Es würde daraus folgen, wenn das dem λ_0 entsprechende l , l_0 und der zugehörige Index n_0 genannt wird:

$$\frac{\lambda_0^2 - l_0^2}{l_0^2} = n_0^2 - 1 = \sqrt{-a} = \sqrt{-A \cdot d}.$$

Dadurch erhält Gleichung (III) die Gestalt:

$$(\lambda^2 - l^2) (\lambda_0^2 - l^2) l_0^4 = (\lambda_0^2 - l_0^2) (\lambda_0^2 - l_0^2) l^4$$

oder eleganter:

$$\left(1 - \frac{v^2}{V^2}\right) \left(\frac{T_0^2}{T^2} - \frac{v^2}{V^2}\right) = \left(\frac{v_0^2}{v_0^2} - \frac{v^2}{V^2}\right)^2,$$

wo V die Geschwindigkeit des Lichtes im Vacuum, v und v_0 die den Schwingungsdauern T und T_0 entsprechenden Geschwindigkeiten desselben in einem mit ponderabler Materie erfüllten Raum bedeuten, der eben durch v_0 und T_0 optisch charakterisirt wird.

Andererseits läßt sich die von Christoffel¹⁾ vorgeschlagene, abgekürzte Cauchy'sche Formel:

$$(c) \quad \dots \dots \dots \frac{1}{n^2} = a - \frac{b}{l^2}$$

auf die Form:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2} = \alpha_1 \left(1 + \frac{\beta_1^2}{l^2}\right)$$

bringen, während Gleichung (III) zu folgender Reihe führt:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2} = \alpha_1 \left(1 + \frac{\beta_1^4}{l^2} + \frac{\beta_1^4}{l^4} + \dots\right).$$

Beide differiren also nur wenig.

Dafs genannte Gleichung sich den Beobachtungen über die Dispersionsverhältnisse der Gase sehr vollständig anschließt, ist bereits oben angeführt.

Ich habe ferner die bessern Messungen von Brechungsexponenten der Fraunhofer'schen Linien, die man von Fraunhofer, Dutirou, Rudberg und Andern besitzt, mit ihr verglichen und ebenfalls eine sehr gute Uebereinstimmung gefunden. Da dieselben indess von Fehlern, die durch Temperaturschwankungen veranlaßt seyn mögen, nicht frei zu seyn scheinen und überdies zu ihrer Berechnung nicht

1) Christoffel, Monatsberichte der Akademie 1861. October 14 und 31. (Dies. Ann. Bd. CXVII, S. 27.)

vollkommen genau bestimmte Wellenlängen benutzt werden mußten, so habe ich die drei Spectra des Lithiums, Natriums und Thalliums gebraucht, um die entsprechenden Indices eines Prismas von schwerem Faraday'schen Glase correct zu messen.

Mit Hülfe eines Steinheil'schen Spectrometers aus der hiesigen physikalischen Sammlung, dessen Benutzung mir Hr. Prof. Kirchhoff gütigst gestattete, ergaben sich folgende Brechungsindices:

$$n_L = 1,683879, \quad n_N = 1,691361, \quad n_{Tl} = 1,698535.$$

Dagegen berechnete sich aus der ersten und letzten für die mittlere Zahl

nach Formel (III) $n'_N = 1,691329$, nach (c) $n''_N = 1,691356$, so daß in Einheiten der fünften Stelle $n - n' = 3,2$, $n - n'' = 0,5$ beträgt. Da nun die Genauigkeit der Messung schwerlich die Gränze von drei Einheiten überstiegen haben dürfte, so stimmen beide Rechnungsmethoden gleich gut mit dem Experiment überein.

Was endlich die Gröfse $\beta = \lambda_0$ betrifft, so ist dieselbe für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper von derselben Ordnung. Es berechnete sich z. B.

für Luft	$\lambda_0 = 0^{\text{mm}},0000723$
Wasserstoff	$= 0,0000831$
Cyan	$= 0,0000958$

während andererseits

für Wasser	$\lambda_0 = 0,0000749$
Schwefelkohlenstoff	$= 0,0001042$
Flintglas	$= 0,0000815$

gefunden wurde. Der Gedanke an eine strenge Constanz derselben beim Uebergang aus dem einen in den andern dieser Zustände liegt somit, zumal da λ_0 als Wellenlänge des leeren Raumes auftritt, nahe genug. Ich habe denselben am Schwefelkohlenstoff und vornehmlich an schwefliger Säure geprüft.

Letztere wurde daher auch in ihrem flüssigen Zustande einer sorgfältigen Messung unterzogen. Man erhielt die Indices:

$$n_L = 1,33574, \quad n_N = 1,33835, \quad n_{T_A} = 1,34108.$$

Nun folgt aus Formel (I) für die Combination von n_L und n_N :

$$\lambda_0 = 0^{\text{mm}},0000845, \quad \alpha = 0,76198$$

und hieraus $n'_{T_A} = 1,34084$, somit $n - n' = 2,4$.

Ein Resultat, wie es bei den begreiflicher Weise höchst schwierigen Verhältnissen des Versuches nicht besser erwartet werden konnte. Die Temperatur betrug $24^{\circ},1$ C.

Man erhält nun für die

Schweflige Säure

im tropfbar flüssigen Zustand:

$$d = 1,482 \text{ (nach Pierre)}, \quad A = \frac{\alpha}{d} = 0,514, \quad \lambda_0 = 0^{\text{mm}},0000845$$

im gasförmigen Zustand:

$$d = 2,216.0,0001293 \text{ (Dulong)}, \quad A = 0,450, \quad \lambda_0 = 0^{\text{mm}},0000981.$$

Wie man sieht, bleiben beide Constanten selbst innerhalb so außerordentlich weiter Gränzen nahe dieselben.

Wenn ich einleitend auf die hohe Bedeutung des optischen Verhaltens der gasförmigen Körper für die gesammte Dispersionslehre hinwies und für die Untersuchung selbst die Interferentialmethode der gebräuchlicheren, prismatischen Analyse vorziehen zu müssen glaubte, so werden die mitgetheilten Versuche diese Ueberzeugung wohl befestigt haben. Es ist möglich gewesen, über ein so delicates Problem wie die Farbenzerstreuung der Gase, zum ersten Male zu erfolgreichen Messungen zu gelangen, und es konnte durch sie das wichtige Gesetz constatirt werden, dafs die dispergirende Kraft in höherem Grade der wirksamen Substanz als solcher, als der mehr oder minder dichten Aggregation ihrer Molecüle zukommt. Eine Fortsetzung der Untersuchung, welche sich unter Anderm auch auf homologe Reihen zu erstrecken haben wird, behalte ich mir vor.

Was endlich die vorgeschlagene Formel betrifft, so mag dieselbe, so lange es ihr an einer präciseren, theoretischen Begründung fehlt, als Interpolationsformel aufgefaßt werden. Auch mochte ich hervorheben, dafs überhaupt derartige einfache Beziehungen nur für den gasförmigen Zustand

strenge erfüllt werden können, während die bei den übrigen Aggregationszuständen stark hervortretenden Cohäsionskräfte eine solche Einfachheit stören oder wenigstens in die Constanten Modificationen hineinbringen, so etwa, daß letztere als Functionen der Dichtigkeitszuwüchse erscheinen, mithin für jeden gegebenen Abstand der Molecüle besonders berechnet werden müssen. Jedenfalls ist das Wasser, dessen Index nach den Beobachtungen Jamin's und Anderer unterhalb 4° C. mit abnehmender Dichte wächst, auch hier als Ausnahme zu betrachten.

Ich schliesse diese Mittheilung mit einer Angabe der Brechungsindices der Luft für sämtliche Fraunhofer'sche Linien:

$n_A = 1,00029286$	$n_E = 1,00029584$
$n_B = 1,00029345$	$n_F = 1,00029685$
$n_C = 1,00029383$	$n_G = 1,00029873$
$n_D = 1,00029470$	$n_H = 1,00030026$

Dieselben sind (relativ) auf wenige Einheiten der letzten Stelle sicher.

Zusatz.

Den vorstehenden Mittheilungen, die in den Monatsberichten der Kgl. Akademie zu Berlin aus dem Jahre 1864 abgedruckt sind, glaube ich eine Formel beifügen zu dürfen, welche den Brechungsindex als eine sehr einfache Function von Wellenlänge und Dichtigkeit darstellt, und deren zwei Constanten bei ein und derselben Substanz für alle Aggregatzustände annähernd denselben Werth behalten. Die betreffende Gleichung (S. 397) war:

$$n^2 - 1 = A \frac{1}{1 - \frac{\beta^2}{l^2}},$$

wo $l = \frac{\lambda}{n}$ bedeutet, $A = \frac{\alpha}{d}$ und β^2 constant sind und $\beta = \lambda_0$ als eine Wellenlänge aufgefaßt werden kann.

Fortgesetzte und sehr umfassende Berechnungen haben mich indess bestimmt, gedachte Formel mit der folgenden zu vertauschen:

$$(III) \quad . \quad . \quad . \quad n - 1 = \alpha \frac{1}{1 - \frac{\beta^2}{\lambda l}}$$

Wird auch hier $\beta = \lambda_0 = VT_0$ gesetzt, wo V die Geschwindigkeit des Lichtes im Vacuum, T_0 die Schwingungsdauer bedeute, und $l_0 = v_0 T_0$ als innere Wellenlänge aufgefaßt, die durch den Index $n_0 = \frac{V}{v_0}$ mit λ_0 verknüpft ist, so nimmt Gleichung (III) die folgende Gestalt an:

$$\frac{n - 1}{n_0 - 1} = \frac{\frac{\lambda}{\lambda_0} - \frac{\lambda}{l_0}}{\frac{\lambda}{\lambda_0} - \frac{\lambda_0}{l}}$$

oder:

$$\left(1 - \frac{v}{V}\right) \left(\frac{T_0^2}{T^2} - \frac{v}{V}\right) = \left(\frac{v}{v_0} - \frac{v}{V}\right)^2,$$

und da für $\lambda = \infty$ sich $n_\infty - 1 = \alpha$ erweist:

$$(n - 1) : (n - n_\infty) = \frac{\lambda}{\lambda_0} : \frac{\lambda_0}{l}$$

oder:

$$\frac{V - v}{v_\infty - v} = \frac{v}{v_\infty} \cdot \frac{T^2}{T_0^2}.$$

Ersetzt man in Gleichung (III) l durch $\frac{\lambda}{n}$ und löst nach n auf, so kommt, wenn noch die erhaltene Wurzelgröße nach dem binomischen Lehrsatz entwickelt und zweckentsprechend reducirt wird:

$$\frac{n - 1}{\alpha} = 1 + (1 + \alpha) \frac{\beta^2}{\lambda^2} + (1 + \alpha)(1 + 2\alpha) \frac{\beta^4}{\lambda^4} + \dots^1)$$

Wird dagegen λ durch nl ersetzt, so erhält man die analoge Reihe:

$$\frac{n - 1}{\alpha} = 1 + \frac{1}{1 + \alpha} \frac{\beta^2}{l^2} + \frac{1}{(1 + \alpha)^2} \frac{\beta^4}{l^4} + \frac{1 - \alpha}{(1 + \alpha)^3} \frac{\beta^6}{l^6} + \dots$$

Daraus ergibt sich für das Quadrat des reciproken Brechungsindex:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{(1 + \alpha)^2} - \frac{2\alpha}{(1 + \alpha)^4} \frac{\beta^2}{l^2} + \frac{\alpha(3\alpha - 2)}{(1 + \alpha)^6} \frac{\beta^4}{l^4} - \frac{2\alpha(1 - 4\alpha + \alpha^2)}{(1 + \alpha)^8} \frac{\beta^6}{l^6} + \dots$$

eine Gleichung, welche bei gewissen Größenverhältnissen

1) Dieselbe führt zur früher vorgeschlagenen Gleichung zurück, wenn n^2 statt n geschrieben wird.

der Constanten auf ihre ersten beiden Glieder eingeschränkt werden kann.

Ob und wie weit eine specielle Uebereinstimmung der einzelnen Coëfficienten dieser Reihen mit denen von Cauchy erkennbar ist, mag hier dahingestellt bleiben.

Es läßt sich zeigen, daß in der That Formel (III) das ganze, bis jetzt untersuchte Gebiet der Dispersionserscheinungen mit großer Genauigkeit umfaßt.

Daß genannte Gleichung sich den Beobachtungen über die Dispersionsverhältnisse der Gase sehr vollständig anschließt, ist bereits oben angeführt.

Es wurden ferner die besseren Messungen von Brechungsexponenten der Fraunhofer'schen Linien, die man insbesondere von Fraunhofer, Rudberg und Landolt besitzt, mit ihr verglichen und eine sehr gute Uebereinstimmung gefunden¹⁾. Im allgemeinen sind die erhaltenen Differenzen identisch mit denjenigen, die sich aus der Anwendung der von Christoffel²⁾ auf ihre beiden ersten Glieder beschränkten primären Reihe von Cauchy ergeben.

Ich selbst habe die drei Spectra des Lithiums, Natriums und Thalliums benutzt, um die zugehörigen Indices eines Prismas von schwerem Glase möglichst correct zu messen. Mit Hilfe eines Steinheil'schen Spectrometers aus der physikalischen Sammlung zu Heidelberg, dessen Benutzung mir Hr. Prof. Kirchhoff gütigst gestattete, erhielt ich folgende Brechungsexponenten:

$$n_L = 1,683879, \quad n_N = 1,691361, \quad n_{T_h} = 1,698535$$

Zahlen, die ich für um so genauer halte, als sowohl wegen der schwachen Intensität der Lichtquellen und der kurzen Versuchszeit alle Temperaturschwankungen vermieden, als auch bei dem angewandten Verfahren der festen Aufstellung des Prismas die Fehler der Minimalablenkung umgangen waren.

Andererseits berechneten sich aus der ersten und letzten für die mittlere Zahl

1) Dieselbe war erheblich besser als bei der frühern Formel.

2) Christoffel, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 27.

Nach Formel (III)

$$n'_N = 1,691351$$

nach Christoffel

$$n''_N = 1,691356,$$

so dafs in Einheiten der fünften Stelle $n - n' = 1$, $n - n'' = 0,3$ beträgt. Beide Differenzen sind natürlich in Ansehung der Versuchsfehler als gleich zu erachten.

Was endlich die Gröfse $\beta = \lambda_0$ betrifft, so ist dieselbe für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper von derselben Ordnung. Es berechnete sich z. B. für:

Luft	$\lambda_0 = 0^{\text{mm}},0000723$
Wasserstoff	$= 0,0000831$
Cyan	$= 0,0000958$
und für Wasser	$= 0,0000813$
Schwefelkohlenstoff	$= 0,0001235$
schweres Glas	$= 0,0000959$

Der Gedanke an eine strenge Constanz derselben beim Uebergang aus dem einen in den andern dieser Zustände liegt somit, zumal da λ_0 als Wellenlänge des leeren Raumes auftritt, nahe genug. Ich habe denselben an Schwefelkohlenstoff und vornehmlich an schwefliger Säure geprüft.

An Dämpfen von Schwefelkohlenstoff ergab sich nach manchen Schwierigkeiten für das Verhältnifs der gleichzeitig verschobenen Anzahl von gelben und rothen Streifen $\frac{45,5}{39,5}$, während sich unter Voraussetzung der Richtigkeit dieses Satzes aus den Constanten des flüssigen Schwefelkohlenstoffs die Zahlen $\frac{45,5}{39,53}$ berechnen.

Die schweflige Säure wurde auch in ihrem flüssigen Zustande einer sorgfältigen Messung unterzogen. Es ergaben sich die Indices:

$$n_L = 1,33574, \quad n_N = 1,33835, \quad n_{T_h} = 1,34108.$$

Nun folgt aus Formel (III) für die Combination von n_L und n_{T_h}

$$\lambda_0 = 0^{\text{mm}},00009404, \quad \alpha = 0,32692$$

und daraus:

$$n'_N = 1,33638, \text{ somit } n - n' = -3$$

Die Temperatur betrug $24^{\circ},1$ C. Man erhält nun für die

Schweflige Säure
im tropfbar flüssigen Zustand:

$$d = 1,4821 \text{ (Nach Pierre), } A = \frac{\alpha}{d} 0,221, \lambda_0 = 0^{\text{mm}},0000940$$

im gasförmigen Zustand:

$$d = 2,216 \cdot 0,001293 \text{ (Nach Dulong), } A = 0,225 \\ \lambda_0 = 0,0000981.$$

Man sieht, daß beide Constanten innerhalb so außerordentlich weiter Gränzen genau identisch bleiben.

Wenn ich einleitend auf die Nothwendigkeit eines Studiums der optischen Eigenschaften der gasförmigen Körper hinwies und dabei die von mir eingeschlagene Methode für die alleinig geeignete erklärte, so werden die mitgetheilten Versuche diese Ueberzeugung wohl befestigt haben. So sind denn über ein so delicates Problem wie die Farbenzerstreuung der Gase die ersten, erfolgreichen Messungen ermöglicht worden, und es konnte durch sie das wichtige Gesetz constatirt werden, daß die dispergirende Kraft in höherem Grade der wirksamen Substanz als solcher, als der mehr oder minder dichten Aggregation ihr Molecüle zukommt. Eine Fortsetzung der Untersuchung, welche sich unter andern auch auf homologe Reihen zu erstrecken haben wird, behalte ich mir vor.

Was endlich die vorgeschlagene Formel betrifft, so glaube ich gezeigt zu haben, daß sie ihren Zweck in der einfachsten und umfassendsten Weise erfüllt. So lange es ihr an einer directeren theoretischen Begründung fehlt, mag auch sie als ein mehr oder minder glücklicher Interpretationsversuch angesehen werden.

Andererseits wird das unerwartete Ergebnifs, zu dem die vorstehenden Rechnungen geführt haben, daß nämlich bei isotropen Körpern die Constanten der Brechung und Zerstreuung unabhängig von der physikalischen Constitution, dagegen wesentlich an die chemische Beschaffenheit ihrer Molecüle geknüpft sind, wohl kaum länger bezweifelt werden dürfen. — Die einzige Ausnahme von der oben gegebenen Regel macht, wenigstens innerhalb gewisser Grän-

zen, das Wasser, da dessen Index, nach den Beobachtungen Jamin's und anderer, unterhalb 4° mit abnehmender Dichte wächst.

Ich schliesse diese Mittheilung mit einer Angabe der Brechungsindices der Luft für sämtliche Fraunhofer'sche Linien:

$$n_A = 1,00029286$$

$$n_E = 1,00029584$$

$$n_B = 1,00029350$$

$$n_F = 1,00029685$$

$$n_C = 1,00029383$$

$$n_G = 1,00029873$$

$$n_D = 1,00029470$$

$$n_H = 1,00030026$$

Bonn, 15. Januar 1865.

III. Ueber die Affinität der unzerlegten Körper; von P. Kremers.

Die früher (Bd. 120, S. 630 und Bd. 122, S. 245) zusammengestellten Atome besitzen die Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, nur innerhalb bestimmter Temperaturen. Die beiden Atome H und S verbinden sich z. B. nur bei Temperaturen, welche über dem Schmelzpunkte des Schwefels und unter der Glühhitze liegen. Fälle wie der vorgenannte, wo die beiden Grenzen der Affinität innerhalb bekannter Temperaturen liegen, sind verhältnissmäßig selten, indem der Umfang der Affinität meistens so bedeutend ist, dafs entweder nur eine (Pb und O) oder auch keine (K und Cl) der beiden Grenzen innerhalb bekannter Temperaturen liegt.

Wie an der untern, so wird auch wohl an der obern¹⁾ Gränze die Affinität kaum bemerkbar beginnen und also irgendwo ein Maximum erreichen, dessen Werth für jeden

1) Die obere Gränze der Affinität liegt je nach der Molecularträgheit der Verbindung mehr oder weniger unter derjenigen Temperatur, bei welcher die Verbindung in ihre Bestandtheile wieder zerfällt.