

IV. *Ueber die Refractionsconstante; von L. Lorenz.*

Gegenwärtige Mittheilung, welche hauptsächlich einen Bericht über zwei in dänischer Sprache in den Jahren 1869 und 1875 von mir veröffentlichte Abhandlungen¹⁾ zu geben beabsichtigt, ist veranlasst durch eine von Hrn. Prytz ausgeführte Reihe von Versuchen über die Lichtbrechung von Flüssigkeiten und Dämpfen, welche eine Fortsetzung meiner eigenen Untersuchungen über denselben Gegenstand bildet. Da aus diesem Beobachtungsmaterial, das bis jetzt 17 Flüssigkeiten mit ihren Dämpfen umfasst, eine schöne Bestätigung meiner Theorie des Lichts hervorgegangen ist, so ist in mir der Wunsch rege geworden, den hauptsächlichsten Inhalt meiner beiden Abhandlungen in weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Im zweiten Theile der ersten dieser Abhandlungen habe ich die Theorie der „Refractionsconstante“ entwickelt. Indem ich hier mit dieser Theorie den Anfang machen werde, will ich die Rechnung in wesentlich geänderter Gestalt wiedergeben, indem ich theils einige Missgriffe berichtigt, theils durch Vereinfachungen die ziemlich weitläufigen Rechnungen bedeutend erleichtert habe.

Die zu lösende Aufgabe geht darauf hinaus, diejenige Function des von der Dispersion befreiten Brechungsexponenten und der Dichtigkeit eines Körpers ausfindig zu machen, die bei Aenderung der Dichte des Körpers, vorausgesetzt dass die Molecüle selbst unverändert bleiben, eine Constante ist.

Angenommen wird, dass die Körper aus Molecülen bestehen, in deren Zwischenräumen das Licht sich mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzt, wie im leeren Raume. Ferner nehmen wir zur Erleichterung der Rechnung an, dass der Körper isotrop ist, und dass die Molecüle desselben von

1) Experimentale og theoretiske Undersøgelser over Legemernes Brydningsforhold. Vidensk. Selsk. Skrifter. 5. Reihe. 8. p. 205. 1869 und 10. p. 485. 1875.

kugelförmiger Gestalt sind. Dagegen nehme ich nicht, wie in einer frühern Abhandlung¹⁾, an, dass die Lichtbrechung der Molecüle selbst klein ist, indem durch diese Beschränkung nur eine ungenügende Annäherung erreicht wird.

Als Grundlage der Berechnung nehme ich die in meiner Theorie des Lichts²⁾ dargestellten Gesetze der Lichtbewegung an, welche durch die folgenden Differentialgleichungen ausgedrückt sind:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dy} \left(\frac{d\xi}{dy} - \frac{d\eta}{dx} \right) - \frac{d}{dz} \left(\frac{d\zeta}{dx} - \frac{d\xi}{dz} \right) = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \xi}{dt^2}, \\ \frac{d}{dz} \left(\frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{d\xi}{dy} - \frac{d\eta}{dx} \right) = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \eta}{dt^2}, \\ \frac{d}{dx} \left(\frac{d\zeta}{dx} - \frac{d\xi}{dz} \right) - \frac{d}{dy} \left(\frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \right) = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \zeta}{dt^2}, \end{array} \right.$$

wo x, y, z und t die Coordinaten des Raumes und der Zeit, ξ, η, ζ die Componenten der Lichtschwingungen und ω eine Function von x, y, z sind.

Diese letztere Function ω ist für ein wirklich homogenes Mittel eine Constante, und sie gibt alsdann die Geschwindigkeit des Lichts in diesem Mittel an. Allein als wirklich homogenes Mittel kann nur der „leere“ Raum betrachtet werden, während dagegen alle Körper, die aus Molecülen bestehen, nur scheinbar homogen sein können, in der Weise also, dass die Function ω , die als ein Ausdruck für die Geschwindigkeit des Lichts in jedem Punkte des Körpers noch betrachtet werden kann, im Innern der homogenen Körper in eine sehr schnell wechselnde periodische Function der Coordinaten x, y, z übergeht.

Schreiben wir der Kürze wegen:

$$\begin{aligned} C &= \cos(kt - lx - my - nz - d), \\ S &= \sin(kt - lx - mx - nz - d), \end{aligned}$$

so werden die Componenten ξ, η, ζ , wenn das Licht sich in ebenen Wellen fortpflanzt, durch:

1) Lorenz, Pogg. Ann. **121**. p. 593. 1864.

2) Lorenz, Pogg. Ann. **118**. p. 111. 1863 u. **121**. p. 579. 1864.

$$(2) \quad \begin{cases} \xi = (\xi_0 + \xi_2) C + \xi_1 S, \\ \eta = (\eta_0 + \eta_2) C + \eta_1 S, \\ \zeta = (\zeta_0 + \zeta_2) C + \zeta_1 S, \end{cases}$$

ausgedrückt werden können, wo ξ_0, η_0, ζ_0 so wie die in C und S enthaltenen Coëfficienten constante Grössen sind, während ξ_1, η_1, ζ_1 und ξ_2, η_2, ζ_2 periodische Functionen von x, y, z darstellen. Die Constanten ξ_0, η_0, ζ_0 und d sind so gewählt, dass die „mittleren Werthe“ der periodischen Functionen ξ_1, \dots gleich Null sind, welche mittleren Werthe durch Multiplication mit dx, dy, dz , Integration über einen hinlänglich grossen Raum und Division mit dem Volumen dieses Raumes gefunden werden.

Wir können also ξ_0, η_0, ζ_0 als die Componenten einer constanten Amplitude ansehen, und da der Körper isotrop angenommen wird, so hat man:

$$l\xi_0 + m\eta_0 + n\zeta_0 = 0,$$

indem diese Schwingungen in der Wellenebene liegen müssen. Rücksichtlich der Ableitung dieses Satzes aus den Differentialgleichungen verweise ich auf meine „Theorie des Lichtes“.

Wir werden im Folgenden $\eta_0 = 0$ und $\zeta_0 = 0$ setzen, woraus folgt: $l = 0$.

Da es nur die Aufgabe ist, den von der Dispersion befreiten Brechungsexponenten abzuleiten, so können wir die Wellenlänge des Lichts unendlich gross und somit die Grössen k, l, m, n unendlich klein annehmen. Werden nun die Werthe von ξ, η, ζ in die Differentialgleichungen (1) eingesetzt, so zeigt sich, dass die Grössen ξ_2, η_2, ζ_2 als die Differentialquotienten einer Function $F(x, y, z)$ in Bezug auf x, y, z betrachtet werden müssen; d. h.:

$$(3) \quad \xi_2 = \frac{dF}{dx}, \quad \eta_2 = \frac{dF}{dy}, \quad \zeta_2 = \frac{dF}{dz}.$$

Werden ferner die Differentialgleichungen (1), resp. nach x, y und z differentiirt und addirt, so ergibt sich durch Einsetzung der obigen Werthe (3):

$$(4) \quad \frac{d}{dx} \frac{1}{\omega^2} \left(\xi_0 + \frac{dF}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \frac{1}{\omega^2} \frac{dF}{dy} + \frac{d}{dz} \frac{1}{\omega^2} \frac{dF}{dz} = 0,$$

welcher Gleichung sich die Bedingungen:

$$(5) \quad \int \frac{dv}{v} \cdot \frac{dF}{dx} = 0, \quad \int \frac{dv}{v} \cdot \frac{dF}{dy} = 0, \quad \int \frac{dv}{v} \cdot \frac{dF}{dz} = 0$$

anschiessen, indem die mittleren Werthe von ξ_2 , η_2 , ζ_2 gleich Null sein sollen. Die Integrationen erstrecken sich hier über das Volumen v , welches wir als das Volumen der Masseneinheit des Körpers betrachten werden.

Wenn die Werthe (2) von ξ , η , ζ in die erste der Differentialgleichungen (1) eingesetzt werden, und wenn wir jetzt die unendlich kleinen Grössen nicht vernachlässigen, so kann die Gleichung folgendermassen geschrieben werden:

$$(m^2 + n^2) \xi_0 + \Sigma = \frac{k^2}{\omega^2} (\xi_0 + \xi_2),$$

wo durch Σ eine Summe von Gliedern bezeichnet wird, deren mittlere Werthe gleich Null sind. Also wird:

$$(6) \quad (m^2 + n^2) \xi_0 = \int \frac{dv}{v} \cdot \frac{k^2}{\omega^2} (\xi_0 + \xi_2).$$

Wird der einer unendlich grossen Wellenlänge entsprechende Brechungsexponent durch A bezeichnet, so ist:

$$A = \frac{O}{k} \sqrt{m^2 + n^2},$$

wenn O die Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume ist. Ferner setzen wir:

$$\frac{O^2}{\omega^2} = 1 + \psi,$$

wo ψ unseren Voraussetzungen zufolge eine Function ist, welche ausserhalb der Molecüle gleich Null wird. Durch Einführung dieser neuen Bezeichnungen kann die Gleichung (6) in:

$$(7) \quad (A^2 - 1) \xi_0 = \int \frac{dv}{v} \psi \left(\xi_0 + \frac{dF}{dv} \right)$$

transformirt werden. Das Integral erstreckt sich über den Raum v , allein alle ausserhalb der Molecüle liegenden Elemente dieses Integrals verschwinden, da ψ hier gleich Null wird. Eine Integration, welche allein über die in dem Volumen v enthaltenen Molecüle zu nehmen ist, werde ich im Folgenden durch $\int^{(i)}$ bezeichnen, während eine die Zwischen-

räume derselben Molecüle umfassende Integration durch $\int^{(e)}$ bezeichnet wird. Ferner sei v_i der von den Molecülen in v eingenommene Raum und v_e das Volumen der Zwischenräume. Wir haben demnach:

$$v_i + v_e = v.$$

Aus der ersten Gleichung (5) folgt:

$$\int^{(e)} \frac{dv}{v_e} \frac{dF}{dx} = - \int^{(i)} \frac{dv}{v_e} \frac{dF}{dx},$$

welche Grösse wir durch c bezeichnen werden. Ferner führen wir eine neue Function φ durch die Gleichung:

$$(8) \quad F = cx + (c + \xi_0) \varphi$$

ein. Wir erhalten alsdann:

$$(9) \quad \int^{(e)} \frac{dv}{v_e} \frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad \text{und} \quad \int^{(i)} \frac{dv}{v} \frac{d\varphi}{dx} = - \frac{c}{c + \xi_0}.$$

Wird nun in der Gleichung (7) $\frac{dF}{dx}$ durch $c + (c + \xi_0) \frac{d\varphi}{dx}$ ersetzt, und wird nachher c durch die letztere Gleichung (9) eliminirt, so ergibt sich:

$$(10) \quad (A^2 - 1) \left(1 + \int^{(i)} \frac{dv}{v} \frac{d\varphi}{dx} \right) = \int^{(i)} \frac{dv}{v} \psi \left(1 + \frac{d\varphi}{dx} \right)$$

Die Aufgabe geht jetzt darauf hinaus, eine Beziehung zwischen den beiden in die gewonnene Gleichung eingehenden Integralen zu ermitteln.

Aus der Gleichung (4) ergibt sich:

$$(11) \quad \frac{d}{dx} (1 + \psi) \left(1 + \frac{d\varphi}{dx} \right) + \frac{d}{dy} (1 + \psi) \frac{d\varphi}{dy} + \frac{d}{dz} (1 + \psi) \frac{d\varphi}{dz} = 0.$$

Es sei der Anfang der Coordinaten in das Centrum eines der kugelförmigen Molecüle gelegt. Ein Punkt innerhalb dieser Molecüle sei durch die Coordinaten x_1, y_1, z_1 oder durch $R_1 \cos \theta_1, R_1 \sin \theta_1 \cos \omega_1, R_1 \sin \theta_1 \sin \omega_1$ bestimmt, während die Coordinaten ausserhalb der Molecüle durch x', y', z' oder durch $R' \cos \theta', R' \sin \theta' \cos \omega', R' \sin \theta' \sin \omega'$ ausgedrückt werden. Ferner bezeichnen wir durch 2ε den Durchmesser der Molecüle und durch $2e$ die mittlere Entfernung zweier benachbarter Molecüle, oder genauer, die

Grösse ϵ sei durch $\frac{4}{3}\pi\epsilon^3 N = v$ definirt, wenn N die Zahl der im Raume v enthaltenen Molecüle ist.

Betrachten wir zunächst den in Gl. (11) eingehenden Ausdruck:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2}.$$

Dieser Ausdruck wird mit $\frac{1}{r} dx dy dz$ multiplicirt, wo $r = \sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2}$ ist, und über den Raum einer Kugel mit dem Halbmesser R' integrirt. Das Integral kann mittelst des Green'schen Satzes in folgender Weise geschrieben werden:

$$-4\pi\varphi_1 + R'^2 \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\omega' \left[\frac{1}{r'} \frac{d\varphi'}{dR'} - \varphi' \frac{d}{dR'} \frac{1}{r'} \right],$$

wo φ_1 und φ' die nämlichen Functionen von x_1, y_1, z_1 und x', y', z' sind wie φ von x, y, z und:

$$r' = \sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2} \text{ ist.}$$

Durch Differentiation in Bezug auf x_1 , Multiplication mit $dx_1 dy_1 dz_1$ und Integration über den Raum des Molecüls erhalten wir darnach:

$$-4\pi \int_0^\epsilon R_1^2 dR_1 \left[\int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\omega_1 \frac{d\varphi_1}{dx_1} - \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\omega' \cos\theta' \left(\frac{d\varphi'}{dR'} + 2 \frac{\varphi'}{R'} \right) \right].$$

Das letztere Integral kann durch die theilweise Integration:

$$\int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \cos\theta' \cdot 2\varphi' = - \int_0^\pi \sin^2\theta' \frac{d\varphi'}{d\theta'} d\theta'$$

transformirt werden, und da:

$$\frac{d\varphi'}{dR'} - \frac{d\varphi'}{d\theta'} \cdot \frac{\sin\theta'}{R'} = \frac{d\varphi'}{dx'}$$

ist, so bekommt der gewonnene Ausdruck die einfachere Gestalt:

$$-4\pi \int_0^\epsilon R_1^2 dR_1 \left[\int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\omega_1 \frac{d\varphi_1}{dx_1} - \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\omega' \frac{d\varphi'}{dx'} \right].$$

Endlich wird dieser Ausdruck noch mit $R'^2 dR'$ multiplicirt und von $R' = \epsilon$ bis $R' = e$ integrirt. Aehnliche Resultate

können für alle Molecüle innerhalb des Raumes v abgeleitet werden, und wird die Summe der diesen Molecülen entsprechenden Ausdrücke genommen, so erhalten wir mit den früheren Bezeichnungen:

$$-\frac{v_e v_i}{N} \left[\int \frac{^{(i)} dv}{v_i} \frac{d\varphi}{dx} - \int \frac{^{(e)} dv}{v_e} \frac{d\varphi}{dx} \right],$$

wo $v_i = \frac{4}{3} \pi \varepsilon^3 N$ und $v_e = \frac{4}{3} \pi (e^3 - \varepsilon^3) N$ ist.

Das letztere dieser Integrale ist zufolge der ersten Gleichung (9) gleich Null, weshalb das endliche Resultat der sämtlichen Operationen wird:

$$(12) \quad -\frac{v_e}{N} \int^{(i)} dv \frac{d\varphi}{dx}.$$

Die nämlichen Operationen führen wir mit den restirenden Gliedern der Gleichung (11):

$$\frac{d}{dx} \psi \left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right) + \frac{d}{dy} \psi \frac{d\varphi}{dy} + \frac{d}{dz} \psi \frac{d\varphi}{dz}$$

aus. Durch Multiplication mit $\frac{1}{r} dx dy dz$ und Integration über den Raum innerhalb der Kugelfläche R' ergibt sich, indem ψ in dieser Kugelfläche und überhaupt überall ausserhalb der Molecüle gleich Null wird, nach theilweiser Integration:

$$-\iiint dx dy dz \psi \left[\left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right) \frac{d}{dx} \frac{1}{r} + \frac{d\varphi}{dy} \frac{d}{dy} \frac{1}{r} + \frac{d\varphi}{dz} \frac{d}{dz} \frac{1}{r} \right],$$

wo die Integration sich nur auf den Raum des Centralmolecüls bezieht. Dieser Ausdruck wird nach x_1 differentiirt, mit $dx_1 dy_1 dz_1$ multiplicirt und wiederum über den Raum des Molecüls integrirt. Als Resultat ergibt sich:

$$-\frac{4\pi}{3} \iiint dx dy dz \psi \left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right).$$

Die Multiplication dieses Ausdruckes mit $R'^2 dR'$ und die Integration von $R' = \varepsilon$ bis $R' = e$ liefert nur den constanten Factor $\frac{4}{3}(e^3 - \varepsilon^3)$, und durch Summation der ähnlichen Ausdrücke für alle Molecüle innerhalb des Raumes r erhalten wir endlich:

$$(13) \quad -\frac{v_e}{3N} \int^{(i)} dv \psi \left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right).$$

Da die Summe der beiden Ausdrücke (12) und (13) gleich Null sein soll, so ist:

$$(14) \quad \int^{(i)} dv \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{3} \int^{(i)} dv \psi \left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right).$$

Durch diese Beziehung zwischen den in die Gleichung (10) eingehenden Integralen sind wir jetzt im Stande, eines von diesen Integralen in der Gleichung (10) zu eliminiren, und nach ausgeführter Elimination erhalten wir:

$$(15) \quad \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} v = \frac{1}{3} \int^{(i)} dv \psi \left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right) = - \int^{(i)} dv \frac{d\varphi}{dx}.$$

Diese Lösung ist genau und ist, wenn die Geschwindigkeit des Lichtes innerhalb der Molecüle constant angenommen wird, eine vollständige. Bezeichnen wir nämlich den constant angenommenen Brechungsexponenten der Molecüle oder $\frac{O}{\omega}$ mit A_i , so ist $\psi = A_i^2 - 1$, und die Gleichung (14) geht in:

$$\int^{(i)} dv \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{3} (A_i^2 - 1) \int^{(i)} dv \left(\frac{d\varphi}{dx} + 1 \right)$$

über, woraus
$$\int^{(i)} dv \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{A_i^2 - 1}{A_i^2 + 2} v_i$$

gefunden wird, während die Gleichungen (15) in:

$$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} v = \frac{A_i^2 - 1}{A_i^2 + 2} v_i$$

übergehen.

Wenn also bei Aenderung des Volumens des Körpers, es sei dieselbe mit einer Temperaturänderung begleitet oder nicht, der moleculare Brechungsexponent A_i und das moleculare Volumen v_i ungeändert bleibt, so wird auch die Function:

$$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} v = P$$

constant bleiben. Ich nenne diese durch P bezeichnete Constante die Refractionsconstante des Körpers.

Die Voraussetzungen, dass die Molecüle kugelförmig sind, und dass ψ eine Constante ist, sind nur hier zur Vereinfachung der Rechnung gemacht. Das Endresultat würde auch ohne diese Annahmen hergeleitet werden können, allein eine tiefer eingehende Discussion dieser Frage würde mich hier zu weit führen. Dagegen bekommt die Annahme, dass die Geschwindigkeit des Lichtes in den Zwischenräumen der Molecüle diejenige des leeren Raumes ist, einen leicht zu übersehenden wesentlichen Einfluss auf das Resultat, in der Weise, dass man berechtigt sein wird zu schliessen, dass sie auch der Wirklichkeit entspreche, wenn es sich in der That zeigen sollte, dass die „Refractionsconstante“ wirklich eine Constante sei.

Während die Entscheidung dieser Frage namentlich durch Bestimmung der Refractionsconstanten der Körper bei verschiedenen Aggregatzuständen herzuleiten sein wird, so wird dagegen die allgemeinere Frage, nämlich ob überhaupt der von der Dispersion befreite Brechungsexponent allein von der Dichtigkeit und nicht direct von der Temperatur abhängig sei, am besten durch solche Versuche ihre Entscheidung finden können, bei welchen die Dichtigkeitsänderungen eines Körpers durch die Wärme nur sehr klein sind. Diesen Fall bietet vornehmlich das Wasser dar.

Bekanntlich hat Jamin¹⁾ durch die Interferenzmethode eine stetige Zunahme der Brechung des weissen Lichtes beim Wasser von 4° bis 0° beobachtet. Da aber bei diesen Versuchen die Dispersion nicht berücksichtigt war, so konnte auch kein Schluss in Betreff des von der Dispersion befreiten Brechungsexponenten aus diesen Versuchen gemacht werden.

Diese Versuche habe ich in folgender Weise wiederholt. Um die beiden interferirenden Lichtbündel hinlänglich weit voneinander entfernt zu erhalten, wendete ich anstatt der aus einem durchgeschnittenen Planglas gefertigten Jamin'schen Spiegel zwei, von Hrn. Merz in München bezogene, gleichgrosse, an den vier Seitenflächen polirte Glaswürfel

1) Jamin, Compt. rend. 43. p. 1191. 1856

an. Die Messungen der Entfernungen zweier einander gegenüberstehender Seitenflächen schwankten zwischen 41,54 und 41,60 Millimeter. Wurden die Würfel dicht nebeneinander vor zwei Spalten gestellt, welche vor dem Objectiv eines auf einen entfernten Spalt eingestellten Fernrohres angebracht waren, so zeigten sich Interferenzstreifen, die nur wenig zur Seite verschoben erschienen. Diejenige Combination, bei welcher diese Verschiebung am kleinsten war, wurde aufgesucht, um für die Spiegel verwendet zu werden. Die Rückseite der beiden Spiegel wurde mit Silber belegt.

Als Lichtquelle wurde gewöhnlich eine *Na-Li*-Flamme benutzt, indem ein Docht von Asbest in eine concentrirte Lösung von Chlorkalium, mit ein wenig Chlornatrium gemischt, eingetaucht und an die Flamme eines Bunsen'schen Brenners gehalten wurde.

Der eine Würfel *A*, Taf. II Fig. 1, war an einem festen eisernen Gestelle, der andere *B* in der Mitte einer durch verticale Fusschrauben und eine horizontale Feinschraube verstellbaren Scheibe angebracht. Nach Einstellung der Würfel war die Interferenz der beiden von *A* reflectirten, um 28 mm voneinander entfernten Strahlenbündel mit blossen Auge sichtbar, und durch die beiden Linsen *a*, an welcher das Fadenkreuz angebracht war, und *b* wurde das Bild bedeutend vergrößert. Die Streifen bildeten sich am besten in schiefer Lage aus, sie waren alsdann geradlinig und in einer scheinbaren Entfernung von ungefähr 3 mm voneinander entfernt. Ungefähr 20 Streifen traten im Gesichtsfelde auf. Ausser diesen Streifen zeigten sich, wenn keine Röhre zwischen die Würfel eingeschaltet war, noch zwei andere Systeme von Streifen, die von Strahlen herstammten, welche eine dreifache und eine sechsfache Reflexion im Innern je eines der Würfel erlitten hatten.

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Wassers diente der Apparat *C*. Zwei offene Tröge *F* und *F'*, welche inwendig 71 mm hoch, 32 mm breit und 318 mm lang waren, wurden an beiden Enden von zwei, 180 mm hohen, starken Metallplatten getragen, welche durch starke Rippen mit einem schweren metallenen Fussstücke verbunden waren.

Der eine Trog war in der Mitte durchschnitten und wieder mit einem weichen Kite zusammengefügt, damit derselbe sich frei ausdehnen könnte. Die Endflächen der Tröge waren mit rechteckigen Fenstern (28 mm hoch, 11 mm breit) versehen, welche, mit sehr dünnen Glimmerblättchen verschlossen, zu zwei kleinen Behältern h und h' führten. Die äusseren Grenzflächen dieser Behälter wurden von zwei Spiegelglasplatten l und l' gebildet. Der Apparat war durch Schirme, der Würfel A durch eine dicke Glimmerplatte gegen die strahlende Wärme der Flamme geschützt.

Die beiden Tröge sowohl als auch die kleinen Behälter wurden fast bis zum Rande mit destillirtem Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllt. Nach Einstellung des Würfels B wurde ein Theil des Wassers aus dem Troge F mit einem Stechheber aufgenommen und, nachdem dasselbe um ca. 20° erwärmt war, wieder mit dem Heber vorsichtig und unter stetem Umrühren in den Trog zurückgeführt. Nachher wurde das Wasser in allen vier Behältern sorgfältig umgerührt, und bisweilen wurde dasselbe Verfahren noch einmal wiederholt, in der Weise, dass das Wasser im Troge F um 3° bis 4° und bei den niedrigen Temperaturen noch etwas mehr erwärmt wurde.

Die Streifen zeigten sich noch während einer Minute nach dem Umrühren vollkommen unbeweglich, und diese Zeit wurde zur Ablesung der in den beiden Trögen angebrachten Thermometer verwendet. Nachher fingen die Streifen an, sich mit stark wachsender, später langsam abnehmender Schnelligkeit zu verschieben und wurden, je nachdem sie an dem Fadenkreuz vorbeingingen, gezählt. Wenn endlich die Bewegung der Streifen bis zur Verschiebung nur eines Streifens in der Minute herabgegangen war, wurde unter steter Beobachtung der Streifen das Wasser in den beiden Trögen und den kleinen Behältern umgerührt, wobei selbstverständlich die Streifen nicht verschwinden durften. Nach diesem Umrühren blieben die Streifen feststehen, und die beiden Thermometer wurden zum zweiten mal abgelesen.

Bei sehr niedrigen Temperaturen wurde die Versuchsmethode ein wenig abgeändert. Der Trog F wurde mit

Wasser von 0° gefüllt, während das Wasser in den anderen Behältern ein wenig unter der Temperatur des Zimmers (ca. 4°) lag. Nach hinlänglichem Umrühren wurde das Thermometer in *F* abgelesen, und nun wurde unter gleichzeitiger Beobachtung der Streifen Wasser von einer Temperatur von 2 bis 4° unter Umrühren zu dem Wasser im Troge *F* zugesetzt. Wegen der bei diesen niedrigen Temperaturen sehr kleinen Verschiebungen der Streifen konnten dieselben leicht beobachtet werden, und ein solcher Versuch dauerte zu kurze Zeit, als dass das Wasser im andern Troge nach den früher gemachten Erfahrungen während dieser Zeit Verschiebungen durch Temperaturänderung erzeugt haben könnte, vorausgesetzt, dass es nicht umgerührt wurde.

Diese Versuche wurden zu verschiedenen Jahreszeiten angestellt. Als Resultat von 26 zwischen 0° und 34° C. liegenden Versuchen, rücksichtlich deren Einzelheiten ich auf die Originalabhandlung verweise, ergab sich die Formel:

$$\frac{ds_{Na}}{dt} = -0,041 + 3,0190t - 0,03448t^2,$$

wo s_{Na} die Anzahl der durch Erwärmung der einen Wassersäule von 0° bis t^0 verschobenen gelben Streifen bezeichnet. Diese Formel gilt jedoch nur bis $t = 30^0$, da eine etwas grössere Anzahl von Verschiebungen bei den zwei oberhalb dieser Grenze liegenden Versuchen gefunden wurde.

Bei diesen Versuchen wurden oft auch die rothen *Li*-Streifen gleichzeitig beobachtet; ausserdem wurden mehrere Versuche über die relativen Verschiebungen von rothen und gelben Streifen bei den verschiedenen Temperaturen angestellt. Während oberhalb 25° immer eine Verschiebung von 91 rothen gegen 105 gelbe Streifen gefunden wurde, änderte sich dieses Verhältniss (13:15) bedeutend bei den niedrigen Temperaturen, in der Weise, dass sich zwischen 0° und 1° nur $\frac{5}{8}$ der rothen gegen einen gelben Streifen verschoben. Diese anomalen Dispersionsänderungen bei den niedrigsten Temperaturen zeigten sich in recht auffallender Weise, indem die rothe Mittellinie zwischen zwei gelben Streifen vorwärts zu laufen schien, während die gelben Streifen fast still standen. Genau war bei einer Erwärmung

(durch Mischung mit wärmerem Wasser) von $0,31$ bis $0,88^\circ \text{C}$. die rothe Mittellinie um drei Streifen verschoben, während die gelben Streifen nur um einen hervorgerückt waren. Da in dem Interferenzspectrum 7 rothe auf 8 gelbe Streifen kamen, so entsprach die beobachtete Erscheinung einer Verschiebung von 5 rothen gegen 8 gelbe Streifen.

Die für die Verschiebungen der rothen Streifen gefundene Formel war:

$$\frac{ds_{Li}}{dt} = -0,450 + 2,6410t - 0,03027t^2.$$

Bezeichnen wir mit L die Länge der Wassersäule oder die Entfernung der beiden Glimmerblättchen eines der Tröge F , durch n_{Na} den Brechungsexponenten des Natriumlichts, und durch λ_{Na} die Wellenlänge desselben, so ist:

$$L \frac{dn_{Na}}{dt} = - \frac{ds_{Na}}{dt} \lambda_{Na}.$$

Es wurde $L = 317,6$ mm gefunden. Nehmen wir nach Ångström $\lambda_{Na} = 10^{-6} \cdot 589,75$ mm, und ferner nach Ketteler $\frac{\lambda_{Li}}{\lambda_{Na}} = 1,138953$, welche Zahlen für die Wellenlängen in der Luft gelten, so erhalten wir für die Brechung des Wassers in Beziehung auf Luft:

$$\frac{dn_{Na}}{dt} = 10^{-6} [0,076 - 5,606t + 0,06403t^2],$$

$$\frac{dn_{Li}}{dt} = 10^{-6} [0,952 - 5,586t + 0,06402t^2],$$

mit einen wahrscheinlichen Fehler von drei Einheiten in der siebenten Decimalstelle.

Durch Integration ergibt sich hieraus:

$$n_{Na}(t) = n_{Na}(0) + 10^{-6} [0,076t - 2,803t^2 + 0,02134t^3],$$

$$n_{Li}(t) = n_{Li}(0) + 10^{-6} [0,952t - 2,793t^2 + 0,02134t^3].$$

So beträgt die Aenderung des Brechungsexponenten für das gelbe Licht bei einer Erwärmung von 20 bis 30° nach dieser Formel $0,0009973$, während die entsprechende Aenderung nach den Versuchen von Hrn. Rühlmann¹⁾ gleich $0,00097$,

1) Rühlmann, Pogg. Ann. **132**. p. 177. 1867.

von Jamin¹⁾ (für weisses Licht) gleich 0,001 091, von Wüllner²⁾ gleich 0,000 99, von Landolt³⁾ gleich 0,001 05 ist.

Bei den niedrigen Temperaturen stimmt die Rühlmann'sche Formel weniger gut mit der meinigen überein, allein wenn wir zu den Rühlmann'schen Versuchen selbst zurückgehen, so zeigt sich, dass meine Formeln sowohl für das gelbe als das rothe Licht noch besser als die seinigen mit diesen übereinstimmen. Die Ursache ist, dass Hr. Rühlmann für alle seine zwischen 0 und 100° C. liegenden Beobachtungen nur eine Formel berechnet hat, wodurch die bei den niedrigen Temperaturen angestellten Versuche beeinträchtigt worden sind.

Der von der Dispersion befreite Brechungsexponent A kann rücksichtlich der Coëfficienten von t^2 und t^3 leicht nach der einfachen Dispersionsformel $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ berechnet werden, wogegen die in den Formeln für $n_{Na}(t)$ und $n_{Li}(t)$ eingehenden Coëfficienten von t soweit verschieden sind, dass eine Berechnung der entsprechenden Coëfficienten in A offenbar ganz illusorisch sein würde. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, A und $\frac{dA}{dt}$ auf die Form:

$$A(t) = A(0) + 10^{-6} [\alpha t - 2,759 t^2 + 0,021 34 t^3]$$

$$\frac{dA(t)}{dt} = 10^{-6} [\alpha - 5,518 t + 0,064 02 t^2]$$

zu bringen, wo α eine unbestimmte Constante ist.

Hr. Matthiessen⁴⁾ hat für das Volumen v des Wassers zwischen 4° und 32° die folgende Formel angegeben:

$$v = 1 - 0,000 002 530 0 (t - 4) + 0,000 008 389 0 (t - 4)^2 - 0,000 000 071 73 (t - 4)^3.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{dv}{dt} = - 10^{-6} [73,085 - 18,499 6 t + 0,215 19 t^2],$$

welcher Ausdruck auch auf die Form:

1) Jamin, *Compt. rend.* **43.** p. 1191. 1856.

2) Wüllner, *Pogg. Ann.* **133.** p. 1. 1868.

3) Landolt, *Pogg. Ann.* **117.** p. 353. 1862.

4) Matthiessen, *Pogg. Ann.* **128.** p. 512. 1866.

$$\frac{dv}{dt} = -10^{-6} \cdot 3,3613 [21,743 - 5,504t + 0,06402t^2]$$

gebracht werden kann. Nehmen wir also:

$$a = 21,743$$

an, so wird die Uebereinstimmung zwischen den Aenderungen $\frac{dA}{dt}$ und $\frac{dv}{dt}$ eine vollständige, sodass der Quotient derselben der constanten Zahl $-3,3613$ gleich ist. Das Maximum des Brechungsexponenten A würde demnach bei 4° eintreten, was auch bei meinen Versuchen dadurch angedeutet ist, dass, während das Maximum von n_{Na} bei $0,014^\circ$ liegt, das Maximum von n_{Li} schon bis auf $0,171^\circ$ hinaufgerückt ist.

Eine Betrachtung der von anderen Beobachtern gefundenen Dispersion des Wassers führt zu dem nämlichen Resultate. Werden die reciproken Quadrate der Wellenlängen als Abscissen und die entsprechenden Brechungsexponenten als Ordinaten verzeichnet, so erhalten wir eine „Dispersionscurve“, welche nach allen bekannten Beobachtungen für das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine *convexe* ist. Eine Convexität dieser Curve ist übrigens gar kein seltener Fall, wie es z. B. aus den Beobachtungen von Hrn. Wüllner über die Brechung von Glycerin, von Mischungen von Glycerin und Wasser, von 1 Alkohol und 2 Glycerin und von Chlorzinklösungen hervorgeht. Gelegentlich sei hierbei bemerkt, dass diese Convexität in geradem Widerspruch mit der bekannten Christoffel'schen Dispersionsformel steht.

Nach den Beobachtungen von Hrn. Rühlmann ist die Dispersionscurve für das Wasser nahezu geradlinig bei 80°C. , und von da ab nimmt die Convexität mehr und mehr zu. Namentlich tritt bei den Messungen Fraunhofer's und van der Willigen's¹⁾ diese Zunahme am stärksten an dem rothen Ende des Spectrums hervor. Es wird also bei Abnahme der Temperatur unter 4° die Brechung der rothen Strahlen noch fortfahren können zu steigen, während eine an die Curve im Roth gelegte Tangente die Ordinatenaxe schon in einem Maximumspunkte geschnitten hat.

Es geht als Resultat dieser Untersuchungen hervor, dass

1) Willigen, Verhand. der k. Akad. zu Amsterdam 1868.

der Brechungsexponent A des Wassers aller Wahrscheinlichkeit nach allein von der Dichtigkeit abhängig ist, und dass die zwischen 0° und 30° stattfindenden kleinen Aenderungen des Exponenten A und der entsprechenden Dichtigkeit mit einander proportional sind.

Zur Bestimmung der Brechung und Dispersion von Dämpfen und Gasen habe ich die Interferenzmethode in ganz ähnlicher Weise benutzt. Die beiden Würfel waren $1\frac{1}{2}$ m voneinander entfernt aufgestellt, und die Entfernung der *Na-Li*-Flamme von dem nächsten Würfel betrug $\frac{1}{2}$ m. Um die Würfel gegen Erwärmung zu schützen, waren sie in Baumwollenwatte eingehüllt und die vorderen spiegelnden Flächen zum Theil mit Pappe belegt.

Der innere Theil des zwischen den Würfeln aufgestellten Apparats besteht aus einem cylindrischen Behälter A (Taf. II Fig. 2), durch welchen das Rohr B hindurchgeht. Die zu dem Behälter und dem Rohr führenden kreisförmigen Oeffnungen sind durch die Spiegelglasplatten C und C' mittelst sehr dünner Kautschukringe luftdicht verschlossen. Diese Platten werden durch die mit einem Kragen versehenen Röhren D und D' festgehalten. Der Behälter A wird durch einen in dem äussern Behälter E circulirenden, in F und F' ein- und austretenden Strom von Wasser oder Wasserdampf auf einer constanten Temperatur gehalten. Zwei mit Hähnen versehene Röhren G und G' führen zu dem innern Behälter.

Dieser Apparat wurde zwischen den Würfeln so aufgestellt, dass das eine der beiden, um 28 mm voneinander entfernten reflectirten Lichtbündel durch das Rohr B , das andere durch den Behälter A hindurchging.

Der Behälter A , welcher mittelst des Rohres G mit einer Geissler'schen Luftpumpe verbunden war, wurde beim Anfange eines Versuches vollständig evacuirt, wonach das zu untersuchende Gas durch G' hineingeleitet und die gleichzeitige Verschiebung der Streifen beobachtet wurde. Bei meinen Versuchen mit Gasen wurde die Zuleitung solange fortgesetzt, bis der Druck im Behälter gleich demjenigen der äussern Luft war. Dagegen wurde bei den Dämpfen

der Druck nicht gemessen, indem die Versuche nur darauf hinausgingen, die einem Gramm der hineingeleiteten Dämpfe entsprechende Anzahl von Streifenverschiebungen zu bestimmen. Die Flüssigkeit, deren Dämpfe untersucht werden sollten, wurde in einen, nur 18 ccm haltenden, mit Glashahn versehenen Kolben gefüllt. Mittelst eines in G' angebrachten Kautschukpfropfens wurde der Kolben mit dem Behälter A verbunden und dann erwärmt, während der ganze Apparat durch Wasserdampf erwärmt war. Wenn eine hinlängliche Anzahl von Streifen durch das Fadenkreuz hindurchgegangen war, wurde der Hahn in G' verschlossen und die im Behälter A enthaltenen Dämpfe durch G in einen von einer Kältemischung umgebenen, evacuirten Behälter hineingeleitet. Nachdem dieses Verfahren einige Male wiederholt war, wurde die Menge der verdampften Flüssigkeit durch Wägung des Kolbens bestimmt. Gleichzeitig mit den gelben Streifen wurden auch immer die rothen Streifen beobachtet.

Es sei L die Entfernung der beiden Glasplatten C und C' , l_{Na} die Wellenlänge des Natriumlichtes im leeren Raume und S_{Na} die Anzahl der gelben Streifen, welche am Fadenkreuz vorbeigehen, während der Brechungsexponent der in den Behälter hineingeleiteten Gase oder Dämpfe bis n_{Na} steigt; dann ist: $L(n_{Na} - 1) = l_{Na} S_{Na}$. Die Länge des innern Cylinders war 313,72 mm und die Dicke der beiden Kautschukplatten zusammen 0,8 mm bei 0° . Also ist $L = 314,52$.

Wird ferner $l_{Na} = 0,000\,589\,37$ gesetzt, so erhalten wir:

$$n_{Na} - 1 = 0,000\,001\,873\,9 \, S_{Na},$$

welche Gleichung bei den Versuchen mit Gasen zur Anwendung kommt. Ferner hat man zur Bestimmung der Dispersion:

$$\frac{n_{Li} - 1}{n_{Na} - 1} = \frac{l_{Li}}{l_{Na}} \cdot \frac{S_{Li}}{S_{Na}} = 1,138\,953 \, \frac{S_{Li}}{S_{Na}}.$$

Die Versuche mit Dämpfen waren bei der Temperatur der Dämpfe von kochendem Wasser ausgeführt, wobei die Länge des inneren Cylinders 314,30 mm, die Dicke der Kautschukplatten 0,4 mm war; also ist hier $L = 314,70$ mm.

Ferner sei v das Volumen des inneren Behälters bei derselben Temperatur und s_{Na} die Anzahl der verschobenen gelben Streifen, welche einem Gramm der in den inneren Behälter hineingeleiteten Dämpfe entspricht. Da bei den Versuchen das Volumen $v = 1832,8$ ccm war, so erhalten wir:

$$(n_{Na} - 1)v = \frac{l_{Na}}{L} v s_{Na} = 0,003\,432\,5\,s_{Na}.$$

Es geht also die Grösse $(n_{Na} - 1)v$, welche sich in allen meinen Versuchen ohne merkbare Abweichungen constant zeigte, unmittelbar aus den Versuchen hervor.

Ausser der Brechung der Dämpfe wurden auch die Brechung und die Dichtigkeit derselben Stoffe im flüssigen Zustande bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Versuche wurden mittelst eines Hohlprismas und eines in $\frac{1}{12}$ Grade eingetheilten, mit zwei Ablesungsmikroskopen versehenen Spectrometers ausgeführt. Als Lichtquelle wurde gleichzeitig eine *Li-Na*-Flamme und ein Geissler'sches Wasserstoffrohr benutzt, welches zwischen der Flamme und dem Spalt des Collimatorrohres aufgestellt war. Von den drei Wasserstofflinien wurden jedoch nur H_α und H_β verwendet, da die violette Linie nicht immer hinlänglich deutlich hervortrat. Die Beobachtungsmethode wich von der gewöhnlichen, die auf die Bestimmung der Minimalablenkung hinausgeht, dahin ab, dass das Fernrohr fest eingestellt war, sodass der unveränderliche Ablenkungswinkel, welcher gemessen wurde, um ein wenig grösser als die Minimalablenkung der brechbarsten der beobachteten Strahlen war. Durch Drehung des auf einem Theilkreise angebrachten Prismas gingen alsdann die vier Spectrallinien zweimal vor dem Fadenkreuz des Fernrohres in der Ordnung *Li*, H_α , *Na*, $H_\beta - H_\beta$, *Na*, H_α , *Li* vorbei, und die entsprechenden 8 Winkel wurden abgelesen. Zur Berechnung der Versuche dienten die Formeln:

$$\frac{\sin(a+p)}{\sin p} = n_0, \quad n^2 = n_0^2 - \frac{(n_0^2 - 1) \sin^2 b}{\cos^2 p},$$

wo $2a$ die constante Ablenkung, $2b$ den Winkel, um welchen das Prisma gedreht werden muss, um zum zweitenmale diese

Ablenkung zu geben, und $2p$ den brechenden Winkel des Prismas bedeutet. n_0 ist eine Hilfsgrösse, welche dem Brechungsexponenten derjenigen Farbe entspricht, für welche die willkürlich gewählte constante Ablenkung die Minimalablenkung ($b=0$) sein würde. Diejenige Stellung des Prismas, bei welcher $b=0$ ist, liegt in der Mitte der beiden Stellungen, die das Prisma in dem Versuche für jede Spectrallinie annimmt, woraus hervorgeht, dass die Summe der diesen beiden Stellungen entsprechenden Ablesungswinkel für die verschiedenen Spectrallinien die gleiche sein muss. Es liegt hierin eine gute Controle für die Richtigkeit der Messungen und für die Unveränderlichkeit der Temperatur während des Versuches.

Diese Beobachtungsmethode, welche ich dem Hrn. Prof. Holten verdanke, empfiehlt sich sowohl durch die Leichtigkeit, mit welcher die Messungen ausgeführt werden können, als auch durch ihre sehr grosse Genauigkeit, namentlich in Bezug auf die Bestimmung der Dispersion. Ich hatte in dieser Weise gehofft, zu einer ziemlich genauen Bestimmung des einer unendlich grossen Wellenlänge entsprechenden Brechungsexponenten zu gelangen, habe mich indess überzeugt, dass man überhaupt diese Grösse aus Versuchen mit sichtbarem Lichte nur bis zu einer sehr rohen Annäherung bestimmen kann, weshalb ich es auch vorgezogen habe, die Beobachtungsergebnisse ungeändert beizubehalten, anstatt die Genauigkeit derselben durch die Reduction auf unendlich grosse Wellenlänge zu beeinträchtigen, und die Refraktionsconstanten nur für die wirklich beobachteten Wellenlängen zu berechnen. Ich werde die Refraktionsconstanten für die *Li*- und *Na*-Linien durch P_{Li} und P_{Na} bezeichnen, wenn:

$$P_{Li} = \frac{n_{Li}^2 - 1}{n_{Li}^2 + 2} v \quad \text{und} \quad P_{Na} = \frac{n_{Na}^2 - 1}{n_{Na}^2 + 1} v$$

gesetzt wird. Für Gase und Dämpfe, deren Brechungsexponenten nur sehr wenig die Einheit überschreiten, erhalten wir mit hinlänglicher Annäherung:

$$P_{Li} = \frac{2}{3}(n_{Li} - 1)v, \quad P_{Na} = \frac{2}{3}(n_{Na} - 1)v.$$

Ferner drücke ich die Dispersion durch den Quotienten:

$$\alpha = \frac{P_{Na} - P_{Li}}{P_{Na}}$$

aus, welcher für Gase und Dämpfe übergeht in:

$$\alpha = \frac{n_{Na} - n_{Li}}{n_{Na} - 1}.$$

Atmosphärische Luft.

Meine ersten Versuche, die im Winter 1870 angefangen wurden, bezogen sich auf die atmosphärische Luft. Da ein bedeutend kleinerer Brechungsexponent gefunden wurde als der aus den damals bekannten, unter sich vollkommen übereinstimmenden Versuchen von den Hrn. Arago und Biot, Jamin und Ketteler hervorgegangene, so wurden die Versuche im Laufe des Jahres sehr oft wiederholt. Die sehr reine Luft wurde durch ein langes Glasrohr von ausserhalb in das Beobachtungslocal im Schlosse Friedrichsberg und durch zwei mit Chlorcalcium und Kali gefüllte Röhre zum Apparate geleitet. Als das Endresultat von 15 (zwischen 1° und 17° liegenden) Versuchen ergab sich für trockene Luft bei 760 mm, 0° C. und 45° Breite:

$$n_{Na} = 1,000\,291\,08, \quad P_{Na} = 0,15012.$$

Eine Druckerhöhung von 760 mm bei 0° C. entspräche einer Verschiebung von 155,49 gelben Streifen (in den letzten 6 Versuchen betrug die grösste Abweichung von diesem Mittel nur 0,09), und dieselbe zeigte sich selbst bei der grössten Verdünnung stets der Druckänderung proportional. Zur Reduction in Bezug auf die Temperatur bediente ich mich des Factors $1 + 0,00367 t$, dessen Genauigkeit sowohl durch die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur, als auch durch drei andere Versuche, bei welchen der Apparat durch einen Strom von Wasserdampf erwärmt war, bestätigt wurde.

In allen Versuchen wurden zugleich die rothen *Li*-Streifen beobachtet, wobei sich stets bei jeder Druckänderung und bei jeder Temperatur, auch wenn der Apparat durch Wasserdampf erwärmt war, genau eine Verschiebung von 7 rothen Streifen gegen 8 gelbe zeigte. Daraus ergibt sich:

$$n_{Li} = 1,000\,290\,09, \quad P_{Li} = 0,14959, \quad \alpha = 0,00342.$$

Diese Dispersion stimmt genau mit der von Ketteler¹⁾ gefundenen überein, dagegen fand derselbe einen beträchtlich höhern Brechungsexponenten, nämlich $n_{Na} = 1,000\,294\,70$. Auch Arago und Biot²⁾ hatten für weisses Licht $n = 1,000\,294\,58$, und Jamin³⁾ $n = 1,000\,294$ gefunden, wogegen spätere Versuche von Mascart⁴⁾ in besserer Uebereinstimmung mit den meinigen den niedrigeren Werth $n_{Na} = 1,000\,292\,3$ gegeben haben. Zur Reduction auf die betreffende Temperatur benutzte Mascart den Factor $1 + 0,00383\,t$, während einige Versuche von V. v. Lang⁵⁾ eine Abhängigkeit des Exponenten von der Temperatur, die annäherungsweise durch den Factor $1 + 0,00311\,t$ ausgedrückt werden konnte, gegeben haben.

Aus den Beobachtungen über die astronomische Refraction hatte Delambre⁶⁾ $n = 1,000\,294\,07$ gefunden, wogegen Bessel⁷⁾ in seinen Refractionstabellen einen Werth, der $n = 1,000\,291\,608$ entspricht, annimmt. Später hat Gylden⁸⁾ nach einer „vorläufigen Discussion“ der Pulkowaer Beobachtungen eine Refraction gefunden, die $n = 1,000\,292\,76$ und dem Reductionsfactor $1 + 0,003\,689\,t$ entspricht, allein das endliche aus denselben Beobachtungen von V. Fuss⁹⁾ gefundene Resultat entspricht $n = 1,000\,291\,21$ für den hellsten Theil des Spectrums oder eine ungefähr zwischen gelb und grün liegende Farbe. Dieses letztere Resultat stimmt mit dem von mir gefundenen fast genau überein, was auch aus der folgenden, mit Hülfe der Dispersionsformel $n_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2}$ aus meinen Versuchen berechneten Tabelle hervorgehen wird.

1) Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

2) Arago u. Biot, Mém. de l'Inst. 7. 1806 u. 1807.

3) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 49. p. 282. 1857.

4) Mascart, Compt. rend. 78. p. 617 u. 679. 1874.

5) V. v. Lang, Wien. Ber. 69. Abth. 2. p. 451.

6) Delambre, Mém. de l'Inst. 7.

7) s. Biot, Compt. rend. 40.

8) Gylden, Mém. de l'acad. de St. Petersburg. 10. Nr. 1. 1866.
u. 12. Nr. 4. 1868.

9) Ibid. 18. Nr. 3. 1872.

$n_A = 1,000\ 289\ 35$	$n_D = 1,000\ 291\ 08$	$n_G = 1,000\ 294\ 86$
$n_B = 1,000\ 289\ 93$	$n_E = 1,000\ 292\ 17$	$n_H = 1,000\ 296\ 31$
$n_C = 1,000\ 290\ 24$	$n_F = 1,000\ 293\ 12$	

Für feuchte Luft, deren Dampfdruck $\tilde{\omega}$ Millimeter ist, ist zufolge meiner später zu erwähnenden Versuche über die Brechung von Wasserdampf, hierzu noch für alle Farben die Correction:

$$- 0,000\ 041 \cdot \frac{\tilde{\omega}}{760}$$

hinzuzufügen.

Sauerstoff.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von rothem Quecksilberoxyd in einer Platinretorte dargestellt und durch eine Porzellanröhre und eine Schwefelpulver enthaltende Glasröhre zum innern Behälter des Apparates geleitet. Beim Beginne jedes Versuches wurde der Behälter mit der Retorte vollständig evacuirt, wonach die Retorte erwärmt und die Verschiebung der Streifen solange beobachtet wurde, bis der Druck des Gases ein wenig grösser als derjenige der umgebenden Luft geworden war. Alsdann wurde der Behälter von der Retorte abgesperrt und mit der umgebenden Luft für einen Augenblick in Verbindung gesetzt, während die Streifen rückwärts gezählt wurden.

Als Mittel aus 6 Versuchen ergab sich die einer Druckerhöhung von 760 mm und 0° C. entsprechende Anzahl von Streifenverschiebungen gleich 145,06, woraus, wenn zugleich der Normaldruck auf 45° Breite reducirt wird:

$$n_{Na} = 1,000\ 271\ 55, \quad P_{Na} = 0,12666$$

gefunden wird.

Die Farbenzerstreuung zeigte sich etwas grösser als diejenige der atmosphärischen Luft, indem einer Verschiebung von 135 gelben 118 rothe Streifen entsprachen. Es resultirt daraus:

$$n_{Li} = 1,000\ 270\ 34, \quad P_{Li} = 0,12609, \quad \alpha = 0,00447.$$

Bekanntlich hat Dulong die Brechung verschiedener Gase im Verhältniss zu derjenigen der atmosphärischen Luft mit bewunderungswürdiger Genauigkeit bestimmt. Für den

Sauerstoff hat er die Zahl 0,924 gefunden, welcher Werth mit Zugrundelegung des von mir gefundenen Brechungsexponenten der Luft $n_{Na} = 1,000\,269\,0$ gibt.

Ueber die Brechung des Stickstoffes habe ich keine directen Versuche angestellt; durch Berechnung der gefundenen Resultate für atmosphärische Luft und Sauerstoff ergibt sich für Stickstoff:

$$\begin{aligned} n_{Na} &= 1,000\,296\,0, & P_{Na} &= 0,15713, \\ n_{Li} &= 1,000\,295\,1, & P_{Li} &= 0,15663, & \alpha &= 0,00316. \end{aligned}$$

Dulong gibt die Zahl 1,020 an, woraus $n_{Na} = 1,000\,296\,9$, während Mascart $n_{Na} = 1,000\,297\,2$ findet.

Die Farbenzerstreuung ist nach Mascart grösser für Stickstoff als für die atmosphärische Luft, während aus meinen Versuchen das entgegengesetzte Resultat hervorging. Da ich befürchtete, dass bei meinen Versuchen Spuren von Quecksilberdämpfen, welche eine auffallend starke Wirkung auf die Farbenzerstreuung ausüben, in den Behälter hätten mitgerissen werden können, hat auf meine Veranlassung Hr. Prytz die Versuche mit aus chlórsaurem Kali dargestelltem Sauerstoff wiederholt. Allein auch diese Versuche haben eine grössere Dispersion für den Sauerstoff als für die atmosphärische Luft gegeben, indem Hr. Prytz $\alpha = 0,0042$ gefunden hat.

Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde in einem Glas aus Zink, zu dem aus einem mit Glashahn versehenen Trichter reine, verdünnte Schwefelsäure zugelassen wurde, entwickelt, und das entwickelte Gas mittelst fünf mit Kalilösung, Quecksilberchlorid, Chlorcalcium und Kalihydrat (2) gefüllten Röhren gereinigt. Der mit dem Entwicklungsapparat verbundene innere Behälter wurde zunächst fast luftleer gemacht, wonach die Schwefelsäure zugesetzt und das entwickelte Gas zu dem Behälter und der Luftpumpe geleitet wurde. Zuletzt wurde das Gas von dort aus in die Luft geleitet und die Entwicklung noch so lange fortgesetzt, bis sich die Streifen vollkommen stillstehend zeigten. Alsdann wurde der Behälter von dem Entwicklungsapparate abgesperrt und mittelst der Luft-

pumpe entleert, während die Streifen gezählt wurden. Bei zwei Versuchen wurde nach der Entleerung wieder Wasserstoff hinzugeleitet, wobei, wenn der Druck der äusseren Luft erreicht war, die Streifen wieder genau zum Anfangspunkte zurückkamen.

Als Mittel aus 8 Versuchen ergab sich eine Verschiebung von 74,08 gelben Streifen, woraus:

$$n_{Na} = 1,000\,138\,7, \quad P_{Na} = 1,0325.$$

Einer Verschiebung von 55,5 gelben Streifen entsprachen 48,5 rothe. Also ist:

$$n_{Li} = 1,000\,138\,0, \quad P_{Li} = 1,0277, \quad \alpha = 0,00470.$$

Dulong gibt für Wasserstoff die Zahl 0,470 an, woraus $n_{Na} = 1,000\,136\,8$. Nach Ketteler ist $n_{Na} = 1,000\,142\,94$, nach Mascart $n_{Na} = 1,000\,138\,8$. Die von Ketteler gefundene Farbenzerstreuung (71,5 gelbe gegen 62,5 rothe Streifen, und in einem andern Versuche 63,5 gegen 55,5) stimmt gut mit meinem Resultate überein, wogegen Mascart dieselbe sogar kleiner als diejenige der atmosphärischen Luft findet.

Aethyläther, $C_4H_{10}O$.

Die folgenden Versuche mit Dämpfen von verschiedenen Flüssigkeiten wurden in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Ich bezeichne durch G das Gewicht der verdampften Flüssigkeit in Grammen, durch S die Zahl der Verschiebungen der gelben Streifen und durch s den Quotient $\frac{S}{G}$, d. h. die einem Gramm der Dämpfe entsprechende Streifenverschiebung.

Das Resultat von drei Versuchen mit Aetherdampf bei 100° C. war:

G	S	s
2,3146 + 0,0124	312,25	134,17
3,1298 + 0,0147	420,8 + 0,75	134,06
2,9338 + 0,0150	394,5 + 0,77	134,04
8,4203	1129,07	134,09

Die untere Reihe enthält die Summe der Gewichte und der verschobenen Streifen, woraus der endliche Quotient

134,09 berechnet ist. Die hinzugefügten kleinen Zahlen sind Correctionen wegen der bei den Wägungen und beim An- fange des Versuches in dem kleinen Kolben enthaltenen Luft.

Aus dem Werthe von s geht die Refractionsconstante einfach durch Multiplication mit $\frac{1}{3} \cdot 0,003\,432\,5 = 0,002\,288$ hervor. Also ist:

$$P_{Na} = 0,002\,288 \cdot 134,09 = 0,3068.$$

Ferner entsprachen 119 gelbe 104 rothen Streifen, und in einem andern Versuche 111 gelbe 97 rothen, also ist:

$$P_{Si} = 0,3054, \quad \alpha = 0,00465.$$

Aus den Refractionsconstanten kann weiter auch der einer gegebenen Dichtigkeit der Dämpfe entsprechende Brechungs- exponent berechnet werden. Für die Normaldichtigkeit, die gleich 37 mal derjenigen des Wasserstoffs oder $37 \cdot 0,000\,089\,57 = 0,003\,314$ ist, erhalten wir:

$$n_{Na} = 1,001\,524, \quad n_{Li} = 1,001\,517.$$

Dulong gibt die Zahl 5,197 an, welche $n_{Na} = 1,001\,512$ entspricht.

Ebenso habe ich zwei Versuche über die Brechung der Aetherdämpfe bei gewöhnlicher Temperatur (c. 20° C. ange- stellt. Die Resultate waren:

G	S	s
2,233 + 0,014	300 + 0,77	133,85
2,971 + 0,013	399 + 0,63	133,92
5,231	700,40	133,90

95 gelbe Streifen entsprachen 83 rothen. Es geht da- raus hervor, dass sowohl die Refractionsconstante als auch die Dispersion sich bei einer Aenderung der Temperatur von 100° bis 20° in kaum merkbarer Weise geändert haben.

Die Brechung des flüssigen Aethers wurde mittelst des Hohlprismas nach der p. 87 beschriebenen Methode ausgeführt. Als Beispiel gebe ich die folgenden Messungen, wobei t die Temperatur, $2p$ den brechenden Winkel des Prismas, $2a$ die constante Ablenkung und $2b$ die Drehung des Prismas bedeutet.

$$t = 21,31^{\circ} \text{ C.}, \quad 2p = 50^{\circ} 43' 1'', \quad 2a = 25^{\circ} 30' 0''.$$

	$2b$	n^2	n^2 (ber.)
Li	$17^{\circ} 37' 59''$	1,822 519	1,822 501
H $_{\alpha}$	$17^{\circ} 20' 34''$	1,823 374	1,823 381
Na	$15^{\circ} 37' 25''$	1,828 179	1,828 185
H $_{\beta}$	$10^{\circ} 21' 51''$	1,839 824	1,839 826

$$t = 8,00^{\circ} \text{ C.}, \quad 2p = 59^{\circ} 43' 13'', \quad 2a = 25^{\circ} 52' 4''.$$

	$2b$	n^2	n^2 (ber.)
Li	$14^{\circ} 34' 19''$	1,843 435	1,843 439
H $_{\alpha}$	$14^{\circ} 12' 28''$	1,844 340	1,844 343
Na	$12^{\circ} 1' 25''$	1,849 296	1,849 283
H $_{\beta}$	$2^{\circ} 39' 9''$	1,861 252	1,861 256

Die in der letzten Spalte angegebenen Werthe von n^2 sind nach der Formel:

$$n_{\lambda}^2 = 1,813\,050 - 0,001\,532(t-15) + (0,036\,935 - 0,000\,078(t-15)) \frac{\lambda_{\beta}^2}{\lambda^2}$$

berechnet, wo durch λ_{β} die dem H_{β} entsprechende und durch λ die variable Wellenlänge bezeichnet ist.

Nach Landolt¹⁾ ist:

$$n_{\alpha} = 1,35112 - 0,00058(t-20),$$

$$n_{\beta} = 1,35720 - 0,00059(t-20),$$

während die oben stehende Formel:

$$n_{\alpha} = 1,351\,090 - 0,000\,582(t-20)$$

$$n_{\beta} = 1,357\,182 - 0,000\,592(t-20)$$

gibt. Das specifische Gewicht war bei 10° 0,7269 (Kopp: 0,7256) und bei 20° 0,7157 (Landolt: 0,7153, Kopp: 0,7143 wonach:

$$P_{Li}(10^{\circ}) = 0,30102,$$

$$P_{Na}(10^{\circ}) = 0,30264,$$

$$P_{Li}(20^{\circ}) = 0,30124,$$

$$P_{Na}(20^{\circ}) = 0,30287,$$

$$\alpha(10^{\circ}) = 0,00537,$$

$$\alpha(20^{\circ}) = 0,00538.$$

1) Landolt, Pogg. Ann. 122. p. 557. 1864.

Aethylalkohol, C_2H_6O .

Aus den Versuchen mit Alkoholdampf ergab sich:

G	S	s
$3,2850 + 0,0121$	$407 + 0,42$	123,54
$2,7461 + 0,0163$	$340 + 0,70$	123,34
6,0595	748,12	123,46

79 gelbe Streifen entsprachen 69 rothen. Also ist:

$$P_{Na} = 0,2825, \quad P_{Li} = 0,2810, \quad \alpha = 0,00522,$$

woraus die der Normaldichtigkeit 0,002 060 entsprechenden Brechungsexponenten:

$$n_{Na} = 1,000\,872\,9, \quad n_{Li} = 1,000\,868\,3.$$

Die für den flüssigen Alkohol gefundenen Brechungsexponenten waren für H_α und H_β :

$$n_\alpha(19,28^\circ) = 1,360\,814 \text{ (W.}^1) \text{ } 1,360\,931, \quad \text{L.}^2) \text{ } 1,360\,83)$$

$$n_\beta(19,28^\circ) = 1,366\,862 \text{ (W. } 1,367\,043, \quad \text{L. } 1,366\,95)$$

$$n_\alpha(13,30^\circ) = 1,363\,170 \text{ (W. } 1,363\,257, \quad \text{L. } 1,363\,28)$$

$$n_\beta(13,17^\circ) = 1,369\,303 \text{ (W. } 1,369\,438, \quad \text{L. } 1,369\,48)$$

Aus den Beobachtungen bei $19,28^\circ$ und $13,30^\circ$ ergab sich

$$n_{Li}^2(10^\circ) = 1,860\,728, \quad n_{Na}^2(10^\circ) = 1,866\,673,$$

$$n_{Li}^2(20^\circ) = 1,850\,049, \quad n_{Na}^2(20^\circ) = 1,855\,879.$$

Das specifische Gewicht war bei $10^\circ \text{ C. } 0,7993$ (Wüllner: 0,8043, Mendelejeff³): 0,79788) und bei $20^\circ \text{ C. } 0,7909$ (Wüllner: 0,7958, Landolt: 0,7996, Mendelejeff: 0,78945),

$$\text{also: } P_{Li}(10^\circ) = 0,27892, \quad P_{Na}(10^\circ) = 0,28042,$$

$$P_{Li}(20^\circ) = 0,27917, \quad P_{Na}(20^\circ) = 0,28066,$$

$$\alpha(10^\circ) = 0,00535, \quad \alpha(20^\circ) = 0,00531.$$

Wasser, H_2O .

Die Versuche mit Wasserdampf gaben:

G	S	s
$1,2252 + 0,0180$	$112 + 0,41$	90,42
$1,755 + 0,018$	$160 + 0,36$	90,45
$2,8073 + 0,0178$	$256 + 0,36$	90,74
$5,3105 + 0,0163$	$480 + 0,25$	90,16
11,1681	1009,38	90,38

1) Wüllner, Pogg. Ann. **133**. p. 1. 1868.2) Landolt, Pogg. Ann. **122**. p. 545. 1864.3) Mendelejeff, Pogg. Ann. **138**. p. 250. 1869.

woraus:

$$P_{Na} = 0,2068, \quad n_{Na} = 1,000\,250\,0 \text{ (spec. Gew. } 0,000\,806\,1).$$

Dieser Exponent ist bedeutend kleiner als der von Ja-min aus seinen mit feuchter Luft angestellten Versuchen abgeleitete Werth $n = 1,000\,261$ für weisses Licht.

Die Farbenzerstreuung zeigte sich grösser als die der atmosphärischen Luft; da aber wegen der geringeren Flüchtigkeit des Wassers gewöhnlich nur 32 Streifen in einem Zuge gezählt wurden, so konnte die Zerstreuung nicht genau bestimmt werden.

Obschon die Brechung des Wassers hinlänglich gut bekannt ist, habe ich doch auch selbst nach meiner Prismenmethode Versuche darüber angestellt. Als Resultate dieser Versuche begnüge ich mich die folgenden anzugeben:

$$\begin{aligned} n_{Li}(10^\circ) &= 1,331\,461, & n_{Na}(10^\circ) &= 1,333\,703, \\ n_{Li}(20^\circ) &= 1,330\,782, & n_{Na}(20^\circ) &= 1,333\,012, \\ P_{Li}(10^\circ) &= 0,204\,89, & P_{Na}(10^\circ) &= 0,206\,15, \\ P_{Li}(20^\circ) &= 0,204\,82, & P_{Na}(20^\circ) &= 0,206\,08, \quad \alpha = 0,00611. \end{aligned}$$

Aus den Versuchen Rühlmann's¹⁾ ergibt sich:

$$\begin{aligned} P_{Li}(0^\circ) &= 0,20490, & P_{Na}(0^\circ) &= 0,20614, \\ P_{Li}(90^\circ) &= 0,20468, & P_{Na}(90^\circ) &= 0,20587. \end{aligned}$$

Für das Eis ergibt sich ferner aus den Versuchen des Hrn. Reusch²⁾ $P = 0,20804$ für das rothe, von Kobaltglas durchgelassene Licht.

Chloroform, CHCl_3 .

Die Versuche mit Chloroformdampf gaben:

G	S	s
6,8434 + 0,0190	538 + 0,19	78,43
6,0939 + 0,0186	480 + 0,19	78,56
12,9749	1018,38	78,49

79 gelbe Streifen entsprachen 69 rothen. Also ist:

1) Rühlmann, Pogg. Ann. **132**. p. 172. 1867.

2) Reusch, Pogg. Ann. **121**. p. 573. 1864.

$$P_{Na} = 0,1796, \quad P_{Li} = 0,1787, \quad \alpha = 0,00522, \\ n_{Na} = 1,001\,442, \quad n_{Li} = 1,001\,435 \text{ (sp. Gew. } 0,005\,352\text{)}.$$

Für das flüssige Chloroform ergab sich:

$$n_{\alpha}(20^{\circ}) = 1,443\,657 \text{ (Haagen } ^1\text{) } 1,444\,03), \\ n_{\beta}(20^{\circ}) = 1,452\,458 \text{ (Haagen } 1,45294)$$

$$\text{und } n_{Li}^2(10^{\circ}) = 2,099\,641, \quad n_{Na}^2(10^{\circ}) = 2,108\,562, \\ n_{Li}^2(20^{\circ}) = 2,082\,771, \quad n_{Na}^2(20^{\circ}) = 2,091\,512.$$

Das spec. Gew. war bei 10° 1,5072 (Pierre: 1,50786) und bei 20° 1,4896 (Pierre: 1,48977, Haagen: 1,4904), also:

$$P_{Li}(10^{\circ}) = 0,177\,97, \quad P_{Na}(10^{\circ}) = 0,179\,02, \\ P_{Li}(20^{\circ}) = 0,178\,04, \quad P_{Na}(20^{\circ}) = 0,179\,09, \\ \alpha(10^{\circ}) = 0,005\,92, \quad \alpha(20^{\circ}) = 0,005\,92.$$

Aethyljodid, C_2H_5J .

Die Versuche mit Aethyljodiddampf gaben:

<i>G</i>	<i>S</i>	<i>s</i>
3,8374 + 0,0156	264	68,52
5,1430 + 0,0182	357	69,17
4,2470 + 0,0180	290,5	68,11
13,2792	911,5	68,66

85 gelbe Streifen entsprachen 74 rothen. Also ist:

$$P_{Na} = 0,1571, \quad P_{Li} = 0,1558, \quad \alpha = 0,00844, \\ n_{Na} = 1,001\,646, \quad n_{Li} = 1,001\,632 \text{ (sp. Gew. } 0,006\,987\text{)}.$$

Für das flüssige Aethyljodid ergab sich:

$$n_{\alpha}(20^{\circ}) = 1,507\,38 \text{ (Haagen: } 1,50812 \text{ und } 1,508\,68), \\ n_{\beta}(20^{\circ}) = 1,523\,56 \text{ (Haagen: } 1,5244 \text{ und } 1,525\,09), \\ n_{Li}^2(10^{\circ}) = 2,290\,52, \quad n_{Na}^2(10^{\circ}) = 2,307\,18, \\ n_{Li}^2(20^{\circ}) = 2,269\,72, \quad n_{Na}^2(20^{\circ}) = 2,286\,23.$$

Specifisches Gewicht bei 10° 1,9491 (Pierre: 1,9528) und bei 20° 1,9264 (Pierre: 1,9298, Haagen: 1,9315 und 1,9345), also:

$$P_{Li}(10^{\circ}) = 0,154\,32, \quad P_{Na}(10^{\circ}) = 0,155\,71, \\ P_{Li}(20^{\circ}) = 0,154\,37, \quad P_{Na}(20^{\circ}) = 0,155\,78, \\ \alpha(10^{\circ}) = 0,008\,93, \quad \alpha(20^{\circ}) = 0,009\,05.$$

¹⁾ Haagen, Pogg. Ann. **131**. p. 119. 1862.

Aethylacetat, $C_4H_8O_2$.

Die Versuche mit Aethylacetatdampf gaben:

G	S	s
3,295 + 0,0218	388 + 0,91	117,25
2,971 + 0,0218	350,5 + 0,93	117,43
2,2448 + 0,0218	264,5 + 0,98	117,13
8,5762	1005,82	117,28

55 $\frac{1}{2}$ gelbe Streifen entsprachen 48 $\frac{1}{2}$ rothen. Also ist:

$$P_{Na} = 0,2683, \quad P_{Li} = 0,2670, \quad \alpha = 0,00470,$$

$$n_{Na} = 1,001586, \quad n_{Li} = 1,001578 \text{ (sp. Gew. 0,003941).}$$

Für das flüssige Aethylacetat ergab sich:

$$n_{\alpha}(20^{\circ}) = 1,369656 \text{ (Landolt: 1,37086),}$$

$$n_{\beta}(20^{\circ}) = 1,375991 \text{ (Landolt: 1,37709),}$$

$$n_{Li}^2(10^{\circ}) = 1,888863, \quad n_{Na}^2(10^{\circ}) = 1,895101,$$

$$n_{Li}^2(20^{\circ}) = 1,875070, \quad n_{Na}^2(20^{\circ}) = 1,881177.$$

Spec. Gewicht bei 20° 0,8906 (Kopp: 0,8870, Land.: 0,9005).

Da keine Bestimmung des specifischen Gewichts bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt wurde, so habe ich dasselbe mittelst des von Kopp gegebenen Ausdehnungscoëfficienten berechnet und bei 10° gleich 0,9024 gefunden. Also ist:

$$P_{Li}(10^{\circ}) = 0,25329, \quad P_{Na}(10^{\circ}) = 0,25466,$$

$$P_{Li}(20^{\circ}) = 0,25356, \quad P_{Na}(20^{\circ}) = 0,25493,$$

$$\alpha(10^{\circ}) = 0,00537, \quad \alpha(20^{\circ}) = 0,00537.$$

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Die Versuche mit Schwefelkohlenstoffdampf gaben:

G	S	s
2,3823 + 0,0150	304 + 0,87	127,17
3,7418 + 0,0137	476 + 0,64	126,92
1,0070 + 0,0121	128 + 0,70	126,3
2,8128 + 0,0148	356 + 0,78	126,18
3,9446 + 0,0144	500 + 0,70	126,47
31,9585	1767,69	126,64

97 gelbe Streifen entsprachen 84 rothen, also ist:

$$P_{Na} = 0,2898, \quad P_{Li} = 0,2858, \quad \alpha = 0,01369, \\ n_{Na} = 1,001\,480, \quad n_{Li} = 1,001\,460 \text{ (spec. Gew. 0,003\,404).}$$

Nach Dulong ist der relative Brechungsexponent 5,110 oder $n_{Na} = 1,001\,487$.

Bei einem Versuch bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20° C.) wurde genau dieselbe Dispersion beobachtet.

Für den flüssigen Schwefelkohlenstoff ergab sich:

$$n_{\alpha}(10^{\circ}) = 1,626\,396 \text{ (Wüllner: 1,626\,266, Willigen: } ^1) 1,62657), \\ n_{\alpha}(20^{\circ}) = 1,618\,503 \text{ (Wüllner: 1,618\,466, Willigen: 1,61841),} \\ n_{\beta}(10^{\circ}) = 1,661\,123 \text{ (Wüllner: 1,660\,876, Willigen: 1,66127),} \\ n_{\beta}(20^{\circ}) = 1,652\,734 \text{ (Wüllner: 1,652\,676, Willigen: 1,65273).}$$

Ferner:

$$n_{Li}^3(10^{\circ}) = 2,639\,728, \quad n_{Na}^2(10^{\circ}) = 2,676\,180, \\ n_{Li}^2(20^{\circ}) = 2,614\,208, \quad n_{Na}^2(20^{\circ}) = 2,650\,009,$$

das spec. Gew. bei 10° 1,2778 (Wüllner 1,27860, Pierre 1,27831) und bei 20° 1,2634 (Wüllner 1,26354, Pierre 1,26344), also:

$$P_{Li}(10^{\circ}) = 0,27658, \quad P_{Na}(10^{\circ}) = 0,28052, \\ P_{Li}(20^{\circ}) = 0,27690, \quad P_{Na}(20^{\circ}) = 0,28086, \\ \alpha(10^{\circ}) = 0,01405, \quad \alpha(20^{\circ}) = 0,01410,$$

In der folgenden Tabelle stelle ich die gefundenen Werthe der Refractionsconstanten $P_{Na} = \frac{n_{Na}^2 - 1}{n_{Na}^2 + 2} v$ zusammen.

	Flüssigkeit		Dampf
	10°	20°	100°
Aethyläther	0,30264	0,30287	0,3068
Aethylalkohol	0,28042	0,28066	0,2825
Wasser	0,20615	0,20608	0,2068
Chloroform	0,17902	0,17909	0,1796
Aethyljodid	0,15571	0,15578	0,1571
Aethylacetat	0,25466	0,25498	0,2688
Schwefelkohlenstoff . . .	0,28052	0,28086	0,2898

1) Willigen, Musée Teyler 3. (1). p. 55. 1869.

Aus diesen Resultaten meiner Beobachtungen geht hervor, dass die dem sichtbaren Lichte entsprechende Refraktionsconstante selbst bei den sehr grossen Dichtigkeitsänderungen, die beim Uebergange von dem flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand stattfinden, sich in auffallender Weise noch als constant zeigt, indem die grösste Abweichung (bei dem Aethylacetat) nur ungefähr 5 Proc. beträgt. Auch die durch den Quotienten α gemessene Dispersion zeigt eine grosse Constanz. Es wird durch diesen Umstand gerechtfertigt, den nur für unendlich grosse Wellenlängen geltenden Satz über die Refraktionsconstante auch auf die sichtbaren Wellenlängen auszudehnen, indem die Zurückführung auf unendlich grosse Wellenlängen wahrscheinlich sehr nahe die nämlichen Aenderungen in den Werthen der Refraktionsconstanten der Stoffe in ihren verschiedenen Aggregatzuständen herbeiführen wird.

Zur Zeit der Veröffentlichung meiner Abhandlung (1875) lagen nur wenige Versuche über die Brechung von Dämpfen vor, nämlich ausser den schon erwähnten Versuchen von Dulong über Schwefelkohlenstoffdampf und von Jamin über Wasserdampf noch Versuche von Hrn. Le Roux¹⁾ über gesättigte Dämpfe von Quecksilber, Schwefel, Phosphor und Arsen bei der Temperatur der Siedehitze und von den Herren Dulong, Ketteler und Mascart über die schweflige Säure. Auch die Versuche dieser letzteren Beobachter stehen in gutem Einklange mit der Theorie der Refraktionsconstante. Wenn Hr. Schrauff in verschiedenen, in diesen Annalen veröffentlichten Abhandlungen die Versuche von Hrn. Le Roux für seine Theorie über die Constanz des Brechungsvermögens $((n^2 - 1)v)$ in Anspruch genommen hat, so beruht dieses auf einem Irrthum, indem Hr. Schrauff die 0° und 760 mm entsprechende theoretische Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe bei der Siedehitze angenommen hat. Genauere Resultate gehen aus den Versuchen Ketteler's²⁾ über die schweflige Säure hervor, indem er für die Dämpfe:

1) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. 61. (3) p. 385. 1861.

2) Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

$$n_{Li} = 1,000\,681\,55, \quad n_{Na} = 1,000\,686\,01$$

$$(\text{Masc.: } 1,000\,682\,0, \quad \text{Dul.: } 1,000\,657\,8)$$

findet, woraus:

$$P_{Li} = 0,1585, \quad P_{Na} = 0,1596 \text{ (Dulong: } 0,1530)$$

$$\alpha = 0,00650 \text{ (spec. Gew. } 0,002\,866).$$

Ferner wurde für die flüssige Säure bei $24,1^\circ \text{C.}$:

$$n_{Li} = 1,33574, \quad n_{Na} = 1,33835$$

gefunden, wobei Hr. Ketteler das specifische Gewicht bei dieser Temperatur „nach Pierre“ gleich 1,4821 annimmt. Allein es beruht diese Zahl auf einem Missverständniss, indem aus der Formel Pierre's¹⁾, die nur unter -8° gilt, das spec. Gew. 1,4889 schon bei -10° hervorgeht, wonach man mit dem von Drion²⁾ für höhere Temperaturen angegebenen Ausdehnungscoëfficienten das spec. Gew. 1,36726 bei $24,1^\circ$ findet. Mit diesem Werthe ergibt sich für die flüssige Säure:

$$P_{Li} = 0,15162 \quad P_{Na} = 0,15268, \quad \alpha = 0,00700.$$

Also hat auch hier die Refractionsconstante nur eine kleine Aenderung bei dem Uebergange der Dämpfe in den flüssigen Zustand erlitten:

Für Mischungen, bei welchen die Molecüle unverändert bleiben, gibt der Satz über die Constanz der Refractionsconstante die Gleichung:

$$(p_1 + p_2 + \dots p_n)P = p_1 P_1 + p_2 P_2 + \dots p_n P_n,$$

wo $p_1, p_2, \dots p_n$ die Gewichte der einzelnen Bestandtheile und $P_1, P_2 \dots P_n$ die Refractionsconstanten derselben sind.

Wenn dagegen, wie es bei den chemischen Verbindungen der Fall ist, moleculare Aenderungen eintreten, so muss im allgemeinen die Refractionsconstante auch andere Werthe annehmen. Schon Dulong hat die Bemerkung gemacht, dass die Brechung der Mischungen von Gasen, wenn dieselben in chemische Verbindung eingehen, sehr oft kleiner wird, doch fand er in einzelnen Fällen eine Vergrösserung,

1) Pierre, Ann de chim. et de phys. **21**. p. 336. 1847.

2) Drion, Ann. de chim. et de phys. **56**. p. 5. 1859; Pogg. Ann. **105**. p. 158. 1858.

nämlich bei Phosgengas, Wasserdampf, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd und Ammoniak. Nach meinen Versuchen würde jedoch eine Mischung von 1 g Wasserstoff und 8 g Sauerstoff die Refractionsconstante:

$$\frac{1}{3} \cdot 1,0325 + \frac{8}{9} \cdot 0,12666 = 0,2273$$

haben, während dieselbe für Wasserdampf gleich 0,2068, also bedeutend kleiner gefunden wurde.

In Betreff der beiden Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff sind die Angaben Dulong's durch die Versuche Mascart's bestätigt. Da diese beiden chemischen Verbindungen von einer Wärmeabsorption begleitet sind, so könnte man dadurch auf die Annahme geführt werden, dass die Refractionsconstante kleiner werde, wenn die Molecüle sich unter Wärmeentwicklung miteinander verbinden, und grösser, wenn die Verbindung von einer Wärmeabsorption begleitet ist; allein von diesem Satze bildet das Ammoniak ganz entschieden eine Ausnahme. Dulong gibt nämlich für Ammoniak die relative Brechung 1,309 an, was $n_{Na} = 1,000\,381\,0$ entspricht. Es stimmt dies mit dem von Arago und Dulong gefundenen Resultate überein, während ich selbst durch vier gut übereinstimmende Versuche:

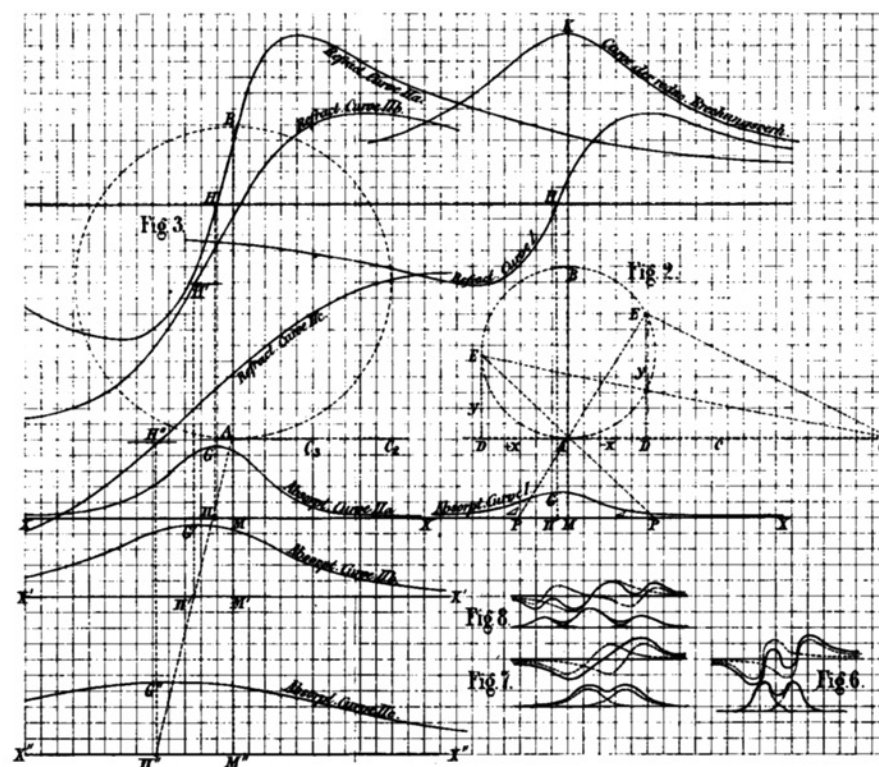
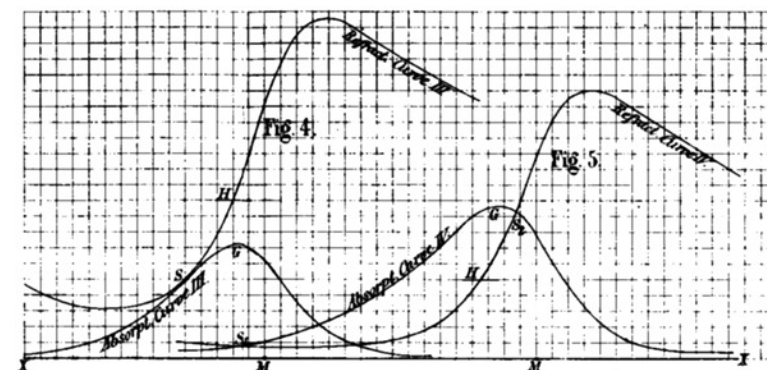
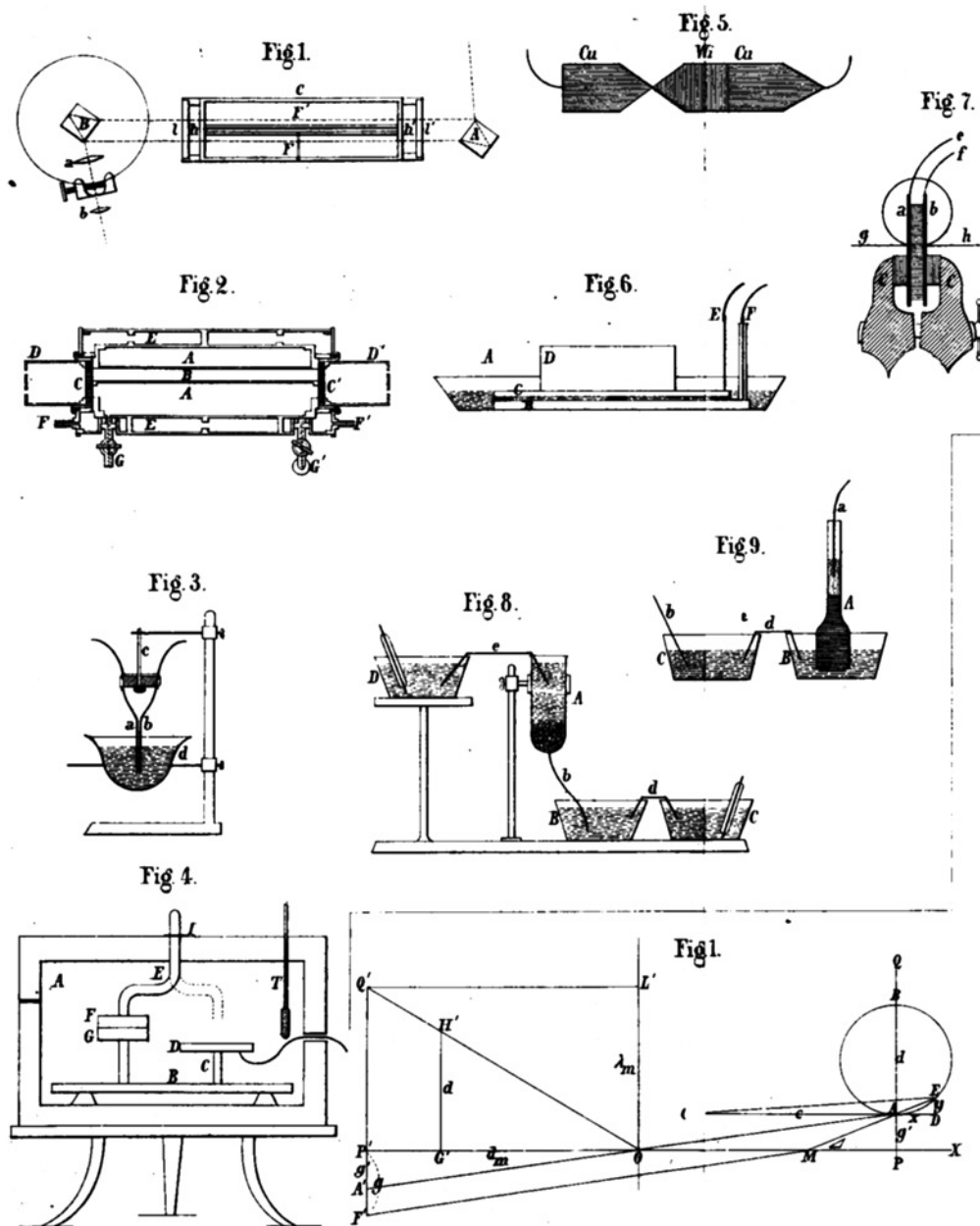
$$\begin{array}{lll} P_{Na} = 0,3266, & P_{Li} = 0,3250, & \alpha = 0,00478 \\ n_{Na} = 1,000\,373\,0, & n_{Li} = 1,000\,371\,2 & (\text{spec. Gew. } 0,000\,761\,3) \end{array}$$

gefunden habe. Dagegen hat eine Mischung von 14 g Stickstoff und 3 g Wasserstoff die Refractionsconstante:

$$P_{Na} = \frac{14}{17} \cdot 0,1571 + \frac{3}{17} \cdot 1,0325 = 0,3116.$$

Dieselbe ist also bei der Bildung der chemischen Verbindung vergrössert worden, während bekanntlich dieselbe von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist.

A



Lorenz A Fig. 1-2. Hoorweg Fig. 3-9. Ketteler B Fig. 1-8.