

I.

Über die lichtverzögernde Kraft gelöster
Salzmoleküle.

II.

Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung
von Brechungsexponenten.

Von

Dr. *B. Walter.*

1. Über die lichtverzögernde Kraft gelöster Salzmoleküle.

Vor einiger Zeit konnte ich für die Lichtbrechungsverhältnisse der Lösungen zahlreicher Salze einige Beziehungen nachweisen,¹⁾ die in etwas veränderter Form bald darauf auch von E. Doumer bestätigt wurden.²⁾ Das wesentlichste Ergebnis meiner Beobachtungen bestand darin, daß es eine Zahl von Salzlösungen giebt, welche entgegen der früheren Ansicht einen nahezu proportional dem Prozentgehalt wachsenden Brechungsexponenten haben, und daß ferner mehrere Gruppen von Salzen existieren, deren Mitglieder — in äquivalenten Mengen in Wasser gelöst (in 100 Gewichtsteilen Lösung dieselbe Anzahl von Grammmolekülen) — den Brechungsexponenten des letzteren innerhalb derselben Gruppe annähernd um dieselbe Größe erhöhen. Die wichtigste dieser Gruppen enthielt die K-, Na- und NH₄-Salze der Säuren ClH; NO₃ H; ClO₃ H; C₆H₅ COOH; SO₄ H₂; CO₃ H₂ und C₂O₄ H₂, eine andere, z. B. die Salze CuCl₂; CuSO₄; FeSO₄ u. s. w.

Gegen diese letztere Thatsache ist nun von Ostwald³⁾ der Einwand erhoben worden, daß dieselbe in vollkommenem Gegensatz zu den Resultaten Gladstone's⁴⁾ steht, was bei oberflächlicher Betrachtung allerdings auch wirklich der Fall zu sein scheint. Denn Gladstone sowohl, wie auch später in etwas anderer Weise Valson⁵⁾

¹⁾ B. Walter, Wied. Ann. 38. 107. 1889.

²⁾ E. Doumer, C. R. 110. 40. 139 u. 957. 1890.

B. Walter, C. R. 110. 708. 1890.

³⁾ Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 5. 275. 1890.

⁴⁾ Gladstone, Proc. of the Roy. Soc. 16. 441. 1868.

⁵⁾ Valson, C. R. 73. 441. 1871.

76. 224. 1873.

77. 806. 1873.

und Bender¹⁾ haben bekanntlich gefunden, daß die lichtbrechende Kraft der gelösten Salzteilchen sich als die Summe gewisser, für die einzelnen Elemente charakteristischer Zahlen — die beiden letzteren nennen sie Moduln, der erstere Refractionsäquivalente — darstellen läßt, während nach meiner Berechnungsweise alle Salzmoleküle derselben Gruppe dieselbe Lichtverzögerung veranlassen.

Der Widerspruch erklärt sich in einfacher Weise dadurch, daß in die Rechnungen jener Beobachter stets auch die Dichte der Salzlösung mit eingeht — denn Valson und Bender vergleichen volumäquivalente Lösungen, und das Refractionsäquivalent Gladstone's wird ja bekanntlich stets unter Zuhilfenahme der Dichte berechnet —; bei meiner Berechnungsweise dagegen kommt, wie ich auch ausdrücklich in meiner ersten Mitteilung hervorgehoben habe, die Dichte der Lösung nicht in betracht, sondern es wird eben nur die brechende Kraft des Salzes zu bestimmen gesucht. Eine einfache Rechnung wird den dadurch bedingten Unterschied sofort deutlicher machen.

Die von mir gefundene, für Salze derselben Gruppe, aber natürlich immer nur annähernd gültige Bezeichnung läßt sich durch die Gleichung

$$1) \quad n - n_0 = a r'$$

darstellen, worin n der Brechungsexponent der Lösung, n_0 der des Wassers, a eine Konstante und r' die Zahl der in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltenen Salzmoleküle bedeutet. Zieht man dagegen wie Valson und Bender, volumäquivalente Lösungen in betracht — und, wie später auseinandergesetzt werden wird, scheint dies aus theoretischen Gründen notwendig — so muß man $r' = \frac{r}{d}$ setzen, wo dann r die Zahl der in der Volumeinheit der Lösung befindlichen Salzmoleküle und d die Dichte der Salzlösung bedeutet. Die Gleichung 1) geht dann über in

$$2) \quad n - n_0 = a \frac{r}{d}$$

und es heißt dies, daß die brechende Kraft, welche die in gleichen Räumen befindlichen, gelösten Moleküle der Salze einer Gruppe besitzen, direkt proportional der Zahl der vorhandenen Salzmoleküle und umgekehrt proportional der Dichte der ganzen Lösung ist, daß also die chemische und physikalische Beschaffenheit des Salzmoleküls direkt

1) Bender, Wied. Ann. 20. 560. 1883.
39. 89. 1890.

bei der Lichtverzögerung überhaupt nicht in betracht kommt, sondern nur insofern, als dadurch die Dichte der Lösung beeinflusst wird.

Für volumäquivalente Lösungen verschiedener Salze ist nun aber auch $r = \text{const.}$, so daß demnach für diese

$$3) \quad n - n_0 = \frac{b}{d}$$

wird, worin b eine Konstante. Diese Gleichung zeigt uns demnach, daß die von Valson und Bender beobachteten Modulareigenschaften der Brechungs-exponenten volumäquivalenter Lösungen in Wirklichkeit nicht diesen, sondern, wie ja auch nach den Beobachtungen derselben Forscher feststeht, nur den Dichten jener Flüssigkeiten zukommen und sich allerdings vermöge der Beziehung 3) auch in den Brechungs-exponenten widerspiegeln.

Weit davon entfernt also, daß die optischen Messungen der genannten Beobachter der von mir in den Formeln 1) oder 2) aufgestellten Beziehung widersprechen, sind sie vielmehr nur die Bestätigung einer speziellen Folgerung derselben: sie lassen dagegen die physikalisch wichtigste Thatsache, welche in diesen Formeln enthalten ist, nicht hervortreten, die Thatsache nämlich, daß ganz verschiedene Salze — abgesehen von den kleinen, durch die Dichtigkeitsunterschiede ihrer Lösungen veranlaßten Abweichungen — dieselbe Lichtverzögerung verursachen. Aus diesem Grunde halte ich auch die Beziehung 2), wenn auch nicht für den endgültigen, so doch für den einfachsten und zugleich allgemeinsten Ausdruck der bisher für die Lichtverzögerung gelöster Salzmoleküle nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten.

Daß die Form 2) dieser Beziehung, obgleich sie nicht so einfach ist wie die Form 1), dennoch dieser vorzuziehen ist, dürfte sich aus folgenden Erwägungen ergeben.

Ein Lichtstrahl, der aus der Luft schräg in Wasser übergeht, ändert seine Bewegungsrichtung plötzlich, um dann in dem neuen Medium gradlinig weiter zu gehen. Diese Thatsachen sind zunächst, wie bekannt, ein Beweis dafür, daß die Geschwindigkeit des Lichtes im Wasser eine andere als in der Luft, sie beweisen aber ferner noch, was bisher kaum Beachtung gefunden hat, daß die Verzögerung des Lichtes nicht in der Weise zustande gekommen sein kann, daß jedes Wasserteilchen das Licht um eine ganz bestimmte Strecke zurückhält — so wird thatsächlich noch vor kurzem die Lichtverzögerung durch Sutherland¹⁾ dargestellt —; denn dann müßte der Lichtstrahl in dem

1) Sutherland, Philos. Mag. (5.) 27, 148, 1889.

gegebenen Falle offenbar eine krummlinige Bahn im Wasser beschreiben. Wir haben uns demnach vielmehr die Lichtverzögerung in der Weise verursacht zu denken, daß das Vorhandensein einer bestimmten Anzahl von körperlichen Teilchen in einem bestimmten Raume die Elastizität oder Dichte des Äthers in ganz bestimmter Weise beeinflusst: und dies ist eben der Grund, warum bei vergleichenden Betrachtungen über Lichtverzögerung die Zahl der verzögernden Teilchen stets auf gleiche Raunteile bezogen werden muß.

Daß ferner auch die einfache Differenz $n - n_0$, trotzdem sich daraus ein direkter Schluß auf die sie bedingenden Änderungen des Äthers vorläufig nicht ziehen läßt, dennoch in immiger Weise damit zusammenhängen muß, geht, abgesehen von den für sie soeben nachgewiesenen Beziehungen, auch schon daraus hervor, daß sie in vollkommener Analogie zu dem Ausdrücke $n - I$ gebildet ist, der ebenfalls die Differenz zweier Brechungsexponenten darstellt, und für den ja in den ausgedehnten Untersuchungen über das Refraktionsäquivalent schon so bedeutsame Beziehungen nachgewiesen worden sind.

Auf die theoretische Bedeutung desselben ist außer durch Sutherland gelegentlich auch schon durch Christiansen¹⁾ und später genauer durch Zehnder²⁾ hingewiesen worden. Die Auffassungsweise des ersteren ist jedoch aus dem angeführten Grunde nicht zutreffend; und auch den letzteren ist es nicht ganz gelungen, der Schwierigkeiten Herr zu werden. Es liegt dies aber im wesentlichen daran, daß Zehnder sowohl wie Christiansen immer nur von der Zeit (n) reden, die das Licht in den einzelnen Substanzen verweilt, während die Beziehung doch etwas von der Zeitvergrößerung, $n - I$, oder mit anderen Worten von der Lichtverzögerung aussagt.

Die sämtlichen über den Ausdruck $\frac{n - I}{d}$ bekannten Beziehungen bedeuten nämlich in Wirklichkeit nichts anderes, als daß die Änderungen der Elastizität oder Dichte des Äthers in einem bestimmten Raume im wesentlichen nur durch die Zahl der darin befindlichen körperlichen Moleküle einer bestimmten Substanz bedingt sind, und daß die Lichtverzögerung in einem mit verschiedenartigen Molekülen erfüllten Raume gleich der Summe der Lichtverzögerungen der einzelnen Teile ist — diese auf den betreffenden Raum gleichmäßig verteilt gedacht. Ob bei der Mischung oder Verbindung jener Teilchen eine

¹⁾ Christiansen, Wied. Ann. 23. 305. 1884.

²⁾ Zehnder, Wied. Ann. 34. 117. 1888.

Volumkontraktion stattgefunden hat oder nicht — eine Frage, die Zehnder besondere Schwierigkeiten macht und Pulfrich sogar zu der Einführung eines besonderen Kontraktionskoeffizienten veranlaßt hat¹⁾ — ist dabei gleichgültig, denn dann ist eben der Raum, auf den die betreffenden Moleküle zu verteilen sind, nur um soviel kleiner. Die Ableitung der bekannten Formeln aus diesem Gesichtspunkte ist so einfach, daß ich darauf nicht weiter eingehe.

Dagegen glaube ich nicht unerwähnt lassen zu dürfen, daß bei Untersuchungen dieser Art die Größe n sehr häufig mit Vorteil durch ihren reziproken Wert, die Lichtgeschwindigkeit c , ersetzt wird, der ihr auch theoretisch entschieden überlegen ist. Denn, was zunächst die Theorie angeht, so ist man doch in der Physik stets gewohnt, die Geschwindigkeit nicht, wie es in der Größe n geschieht, durch die Zeit zu messen, die das Bewegliche zur Zurücklegung der Längeneinheit nötig hat, sondern vielmehr durch die Strecke c , die dasselbe in der Zeiteinheit zurücklegt. Wie viel mehr scheint es also hier, wo es sich um Verminderungen der Lichtgeschwindigkeit handelt, angebracht, dieselben nicht durch die Zeitvergrößerungen $n - 1$, oder bei Salzlösungen $n - n_0$, sondern direkt durch die Größen $1 - c$ und $c_0 - c$ darzustellen?²⁾ Darum sind also Ausdrücke wie $\frac{1 - c}{d}$ und $\frac{c_0 - c}{p}$ mindestens ebenso berechtigt für Untersuchungen dieser Art wie die bisher üblichen $\frac{n - 1}{d}$ und $\frac{n - n_0}{p}$. Da nun aber die ersteren mit den letzteren nicht identisch sind, und es also sehr wohl möglich war, daß jene sich bei der experimentellen Prüfung noch besser bewähren würden als diese, so stellte ich eine große Reihe von Rechnungen an, um hierüber Auskunft zu erhalten. Dabei zeigte sich denn in der That, daß in den meisten Fällen wirklich die Ausdrücke mit der Größe c denen mit n überlegen sind, daß es aber allerdings auch Beispiele giebt, wo das umgekehrte der Fall ist, ein Grund, der mich schließlich von der Verfolgung dieses Gegenstandes abstecken ließ.

Immerhin dürfte es aber nicht unnötig sein darauf hinzuweisen, daß z. B. bei den Lösungen von Kochsalz und mehreren anderen der gewöhnlichen Salze die Größe $\frac{c_0 - c}{p}$ selbst bis zu den stärksten

1) Pulfrich, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 561. 1889.

2) Allerdings ist daran zu erinnern, daß diese Geschwindigkeitsverminderungen nicht wie diejenigen der Mechanik der verzögernden Kraft einfach proportional sind.

Konzentrationen hin eine vollkommene Konstante ist, während die Größe $\frac{n - n_0}{p} = \frac{c_0 - c}{c c_0 p}$ mit der Konzentration etwas zunimmt. Ich will dies hier nur für die Kochsalzlösungen an den ausgezeichneten Beobachtungen von F. Schütt¹⁾ zeigen, von denen ich willkürlich diejenigen für die Linien H_α und H_γ des leuchtenden Wasserstoffs ausgewählt habe. Die Größen $\frac{n - n_0}{p}$, c und $\frac{c_0 - c}{p}$ sind, um die Nullen zu sparen, mit 10^5 multipliziert.

Tabelle I.
Absolute Brechungsexponenten und Lichtgeschwindigkeiten
von Kochsalzlösungen bei 18,07° C.

| p | n | | $(n - n_0)p$ | | c | | $(c_0 - c)p$ | |
|---------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|--------------|------------|
| | H_α | H_γ | H_α | H_γ | H_α | H_γ | H_α | H_γ |
| 24,9886 | 1,375995 | 1,387844 | 177,3 | 187,8 | 72674,7 | 72054,2 | 96,8 | 100,9 |
| 19,9903 | 1,366813 | 1,378092 | 175,7 | 186,0 | 73162,9 | 72564,1 | 96,5 | 100,7 |
| 14,9921 | 1,357878 | 1,368612 | 174,6 | 184,8 | 73644,3 | 73066,7 | 96,6 | 100,7 |
| 9,99435 | 1,349042 | 1,359267 | 173,7 | 183,7 | 74126,7 | 73569,1 | 96,7 | 100,8 |
| 4,99700 | 1,340362 | 1,350063 | 173,6 | 183,2 | 74606,7 | 74070,6 | 97,2 | 101,2 |
| 2,99816 | 1,336895 | 1,346405 | 173,8 | 183,3 | 74800,2 | 74271,9 | 97,6 | 101,5 |
| 1,99875 | 1,335160 | 1,344572 | 173,9 | 183,3 | 74897,4 | 74373,1 | 97,8 | 101,7 |
| 0,99936 | 1,333430 | 1,342738 | 174,6 | 183,1 | 74994,6 | 74474,7 | 98,3 | 101,7 |
| 0,00000 | 1,331685 | 1,340908 | — | — | 75092,8 | 74576,3 | — | — |

Man sieht hieraus, daß für die Lösungen von 10—25% Salzgehalt die Größe $\frac{n - n_0}{p}$ mit der Verdünnung zwar nicht viel, aber doch ganz entschieden abnimmt, während die Größe $\frac{c_0 - c}{p}$ hier so gut wie konstant ist. Für die dünneren Lösungen freilich scheint es nach diesen Beobachtungen, als ob eher das Umgekehrte der Fall wäre; indessen ist dies zweifellos Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, die eben hier einen bedeutend größeren Einfluß auf jene Ausdrücke haben als bei den konzentrierten Lösungen.

Auch die zweite der in den Formeln 1) und 2) enthaltenen Beziehungen, daß nämlich verwandte Salzmoleküle in gelöstem Zustande nahezu dieselbe Lichtverzögerung bewirken, gilt ebenso gut und oft sogar noch besser für die Größe $c_0 - c$ als für die Größe $n - n_0$. Zum

¹⁾ F. Schütt. Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 357. 1890.

Belege hierfür führe ich nur die Beobachtungen Börner's¹⁾ für die beiden Salze KCl und NaCl an, welche sich auf die Linie H_α beziehen und für 25° C gelten; n_0 ist dabei mit 1,33071 und demnach c_0 mit 0,75148 berechnet. M bedeutet das Molekulargewicht des Salzes.

Tabelle II.
Vergleichung verschiedener Salzlösungen.

K Cl ($M = 74,4$).

| p | n | $\frac{n - n_0}{p}$ | $\frac{M}{10} \cdot \frac{n - n_0}{p}$ | c | $\frac{c - c_0}{p}$ | $\frac{M}{10} \cdot \frac{c_0 - c}{p}$ |
|-------|---------|---------------------|--|---------|---------------------|--|
| 9,09 | 1,34302 | 135,4 | | 74459 | 75,9 | |
| 16,67 | 1,35338 | 136,0 | | 73889 | 75,5 | |
| 23,08 | 1,36234 | 137,1 | | 73403 | 75,6 | |
| | Mittel: | 136,2 | 1013,3 | Mittel: | 75,7 | 563,2 |

Na Cl ($M = 58,4$).

| | | | | | | |
|-------|---------|-------|--------|---------|------|-------|
| 9,09 | 1,34642 | 172,8 | | 74271 | 96,5 | |
| 16,66 | 1,35964 | 173,7 | | 73549 | 96,0 | |
| 23,06 | 1,37124 | 175,8 | | 72927 | 96,3 | |
| | Mittel: | 174,1 | 1016,8 | Mittel: | 96,3 | 562,4 |

Diese Beobachtungen Börner's bestätigen zunächst die bereits aus den Messungen von Schütt abgeleitete Thatsache, daß bei diesen Lösungen die Größe $\frac{n - n_0}{p}$ mit der Konzentration etwas zunimmt, während der Ausdruck $\frac{c_0 - c}{p}$ innerhalb der Grenze der Versuchsfehler konstant bleibt: sie zeigen aber ferner noch, daß auch in bezug auf die Geschwindigkeitsverzögerung $c_0 - c$, ähnlich wie ich dies früher von der Zeitvergrößerung $n - n_0$ nachgewiesen habe, die Wirkungsweise verwandter Salzmoleküle als identisch angesehen werden kann. Freilich nimmt die Übereinstimmung zwischen Formeln und Beobachtungen mit dem abnehmenden Grad der Verwandtschaft der Salze gleichfalls ab; indessen scheint mir dies der physikalischen Bedeutung jener Formeln wenig Abbruch zu thun. Denn vom physikalischen Gesichtspunkte aus muß doch vor allem die Thatsache Interesse erwecken, daß in mehreren Fällen die von verschiedenen Substanzen verursachte Lichtverzögerung gleich und also von der Masse derselben vollkommen unabhängig ist: die weitere Frage dagegen: wieviel und welche Salze der Beziehung genügen, hat offenbar zunächst nur chemisches Interesse.

1) Börner. Über die Brechungsverhältnisse einiger Salzlösungen. Diss. Marburg 1869.

Allerdings hatte ich außer meinen früher veröffentlichten Beobachtungen später noch eine große Reihe an andern Salzen angesetzt; da mir jedoch die Genauigkeit derselben nicht genügte, und sich mir überdies im Verlaufe dieser Arbeiten ein Verfahren zur Bestimmung von Brechungsexponenten darbot, welches die Genauigkeit der Messungen noch um ein ganz bedeutendes zu erhöhen versprach, so brach ich dieselben vorläufig ab und widmete mich der Ausbildung des neuen Verfahrens, das nunmehr in folgender Abhandlung vorliegt.

Hamburg, im Mai 1891.

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten.

§ 1.

Einleitung.

Vergleicht man die Zahlenwerte, welche verschiedene Beobachter für die Brechungsexponenten desselben Körpers unter denselben Umständen angeben, so bemerkt man, daß hinsichtlich der Größe der Dispersion, d. h. des Unterschiedes der Zahlen für zwei verschiedene Farben, im allgemeinen eine weit bessere Übereinstimmung herrscht als in Bezug auf die absoluten Werte für eine bestimmte Farbe.

Diese Thatsache, die übrigens bei dem bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung von Brechungsexponenten leicht erklärlich ist, legt offenbar den Gedanken nahe, die Konstanten der Lichtgeschwindigkeit für einen Körper besser in der Weise zu bestimmen, daß man nur für eine der gebräuchlichen Spektralfarben den wirklichen, absoluten Wert des Brechungsexponenten, diesen dann aber auch mit Erstrebung der äußersten, überhaupt nur erreichbaren Genauigkeit mißt, während man sich für die übrigen Farben damit begnügt, ein relatives Verfahren anzuwenden und also nur darauf ausgeht, die Unterschiede zwischen deren Brechungsexponenten und dem der früher bestimmten Farbe mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln.

Eine solche Zweiteilung des Verfahrens, wie sie hiermit in Vorschlag gebracht ist, liegt übrigens durchaus in der Natur der Sache: denn das, worüber uns die verschiedenen Brechungsexponenten eines Körpers Auskunft geben sollen, sind doch im wesentlichen zwei Dinge: einmal die „brechende Kraft“ der betreffenden Substanz, die sich eben am einfachsten durch den absoluten Wert des Brechungsexponenten für irgend eine charakteristische Farbe des Spektrums darstellt, und

zweitens die „zerstreuende Kraft“, die sich aus dem Unterschied jener Größen für zwei verschiedene Farben berechnet, und die keineswegs immer mit der ersteren Hand in Hand geht.¹⁾ Überdies wird sich wie bei jeder Arbeitsteilung so auch hier bald zeigen, daß die Sonderung zweier, fast vollkommen von einander unabhängiger Aufgaben eine genauere und zweckentsprechendere Behandlung jeder einzelnen ermöglicht, während außerdem natürlich auch beim Arbeiten selbst das enger gezogene Feld eine höhere Konzentration der Aufmerksamkeit auf die speziell in Frage kommenden Punkte zuläßt, ein Vorteil, der bei Präzisionsarbeiten nicht gering anzuschlagen ist.

Bevor ich nun aber dazu übergehe, das hier vorgeschlagene Verfahren und die an der Hand desselben gemachten Beobachtungen näher darzulegen, muß ich, um die eingangs hingestellte Behauptung zu rechtfertigen, zunächst einige Angaben von mustergültigen Beobachtern hersetzen. Ich beschränke mich dabei — obgleich die Verhältnisse bei anderen Substanzen oft noch bezeichnender sind — auf die Brechungsexponenten des Wassers, weil hier nicht der Einwurf erhoben werden kann, daß die angewandten Substanzen chemisch nicht identisch waren. Ich habe mich nämlich nach dem später zu beschreibenden Verfahren überzeugt, daß verschiedene destillierte Wässer, gleichviel ob sie ausgekocht waren oder nicht, einen bis in die 5. Dezimale hinein übereinstimmenden Brechungsexponenten haben, und daß z. B. derjenige des direkten, unfiltrierten Elbwassers nur um 5 Einheiten der 5. Dezimale höher ist als der des destillierten, wie es ja auch wegen des Salzgehaltes in jenem zu erwarten war. Einfacher überzeugt man sich übrigens von der Thatsächlichkeit dieser Verhältnisse dadurch, daß man dasselbe Flüssigkeitsprisma nach einander mit den verschiedenen, auf gleiche Temperatur gebrachten Wässern füllt und es jedesmal wieder genau auf dieselbe Stelle des Spektrometer-

¹⁾ Um dies letztere durch ein bezeichnendes Beispiel zu erläutern, stelle ich hier die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs und des Diamanten für die beiden Fraunhofer'schen Linien A und H zusammen:

| | |
|--------------------------|------------|
| CS ₂ (17° C.) | C (16° C.) |
| A 1,61136 | 2,40245 |
| H 1,70277 | 2,46476 |
| Differenz 0,09141 | 0,06231 |

Während also danach die brechende Kraft des Diamanten ungefähr das anderthalbfache von derjenigen des Schwefelkohlenstoffs ist, verhält es sich mit der zerstreuen Kraft beider Körper gerade umgekehrt. — Die Zahlen für CS₂ sind von v. d. Willigen (s. Landolt's Tabellen, S. 206), die für den Diamanten von mir (Wied. Ann. 42, p. 510. 1891) beobachtet.

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 257

tisches setzt, ein Verfahren, das in noch überzeugenderer Form auch schon von Dufet¹⁾ angewandt wurde, der, ohne das Prisma zu berühren, die eine Flüssigkeit mit der Pipette heraus hob und sie dann durch die andere ersetzte. Die Ergebnisse Dufet's sind natürlich den meinigen vollständig entsprechend.

Unter diesen Umständen ist es klar, daß wir es nur mit Beobachtungsfehlern zu thun haben, wenn z. B. die Angaben Rühlmann's und Baille's für den Brechungsexponenten des Wassers von 20° C für die D-Linie sich um 109 Einheiten der 5. Dezimale unterscheiden. Thatsächlich giebt Rühlmann, dessen Beobachtungen im allgemeinen durchaus zuverlässig sind, jene Größe mit 1,33373 an,²⁾ während Baille, der wegen der außerordentlichen Sorgfalt seiner Beobachtungen und wegen seiner Gründlichkeit in der Diskussion ihrer Fehler von der Pariser Akademie eine hohe Auszeichnung erhielt, dafür 1,33482 findet.³⁾ Der richtige Wert, bis auf vielleicht eine Einheit der 5. Stelle, ist 1,33398, so daß also der Rühlmann'sche Wert um 25 Einheiten zu niedrig, derjenige von Baille aber um 84 Einheiten zu hoch ist, obgleich beide Beobachter die Überzeugung hatten, einen bis auf einige Einheiten der 5. Dezimale richtigen Wert gegeben zu haben. Daß übrigens in den Beobachtungen neuesten Datums ähnliche Fehler vorkommen, beweisen z. B. diejenigen von R. Wegner,⁴⁾ in denen mit Leichtigkeit mehrfach Fehler von 5 und 6 Einheiten der vierten Dezimale nachzuweisen sind, trotzdem dieselben mit einem ausgezeichneten Instrumente angestellt wurden, bis auf 6 Dezimalen aufgeführt sind und also danach auf ganz außergewöhnliche Sorgfalt Anspruch machen.

Während es demnach mit der absoluten Genauigkeit der von den einzelnen Beobachtern erhaltenen Zahlen recht bedenklich aussieht, ist dagegen andererseits die Uebereinstimmung der Angaben für die Dispersion, d. h. die Differenz der Brechungsexponenten zweier Farben viel besser. Leider lassen sich in dieser Hinsicht nicht die Angaben von Rühlmann und von Baille vergleichen, da beide außer für die D-Linie nicht für übereinstimmende Farben beobachtet haben, daß aber z. B. Rühlmann, trotz seines ungenauen absoluten Wertes, dennoch sehr gute relative für die verschiedenen Farben gefunden hat.

1) Dufet, Journ. de Phys. (2.) 4. p. 394. 1885.

2) Rühlmann, Pogg. Ann. 132. p. 180. 1867. }
 3) Baille Compt. rend. 64. p. 451 u. 1029. 1867. } S. auch Landolt's Tabellen p. 205.

4) Wegner „Über die Molekularrefraktion der Haloidsalze des Lithiums, Natriums und Kaliums“. Diss. Berlin. 1890.

zeigt der Vergleich seiner Beobachtungen mit denjenigen von Hofmann,¹⁾ dessen Messungen sich gleichfalls durch ganz besondere Sorgfalt auszeichnen.

| | Hofmann | Rühlmann | |
|----------------|---------|----------|---------|
| | 12° C | 2° C | 12° C |
| Na-Linie . . . | 1,33373 | 1,33373 | 1,33345 |
| Li-Linie . . . | 1,33154 | 1,33153 | 1,33126 |
| Differenz: | 219 | 220 | 219 |

Ebenso lehrt auch der folgende Vergleich der Zahlen von Fraunhofer und von Baille mit denjenigen von v. d. Willigen, daß die beiden ersteren, trotz ihrer recht bedeutenden absoluten Fehler, dennoch in Hinsicht der Dispersion weit richtiger beobachtet haben, wenn freilich auch Baille wieder mit einer ungewöhnlich großen Abweichung hervortritt:²⁾

| | v. d. Willigen | Fraunhofer | Baille |
|---------------|----------------|------------|----------|
| | 19,3° C | 18,75° C | 15,25° C |
| F-Linie . . . | 1,33720 | 1,33779 | 1,33799 |
| C-Linie . . . | 1,33120 | 1,33171 | 1,33165 |
| Differenz: | 600 | 608 | 634 |

Die Unterschiede in der Temperatur kommen für die in Frage stehende Größe der Dispersion nicht in betracht, wie ja auch aus den beiden oben angeführten Zahlenreihen Rühlmann's bei 2° und 12° hervorgeht.

Aus diesen Vergleichen ergibt sich nun wohl zur genüge, daß die Bestimmung des absoluten Wertes eines Brechungsexponenten weit mehr als die der Dispersion die Ausbildung eines genaueren Verfahrens erfordert; und wenn ich deshalb auch die in den nächsten Paragraphen folgende Beschreibung und Anwendung eines solchen, dem man im Verhältnis zu seiner Genauigkeit dennoch die Einfachheit nicht wird absprechen können, für das eigentliche Ziel dieser Arbeit ansehe, so möchte ich doch im voraus darauf hinweisen, daß auch die im letzten Paragraphen beschriebene Bestimmung der Dispersion, trotzdem sie dem bisherigen Verfahren gegenüber eher eine Vereinfachung darstellt, dennoch fast die doppelte Genauigkeit desselben giebt; und so bewährt sich also auch hier das offbewährte Prinzip der Arbeitsteilung.

1) Hofmann, Pogg. Ann. 133. p. 605. 1868.

2) Die sämtlichen Beobachtungen sind den Tabellen von Landolt und Börnstein p. 205 entnommen.

§ 2.

Ein neues Verfahren für genaue Winkelmessungen.

Von der in der Einleitung in Vorschlag gebrachten Zweiteilung in der Bestimmung der optischen Konstanten eines Körpers bietet natürlich der erste Teil, welcher sich die möglichst genaue Messung des absoluten Wertes eines Brechungsexponenten zum Ziel setzt, die Hauptschwierigkeit. Derselbe erfordert außer einer gründlichen Untersuchung aller bisher etwa noch nicht berücksichtigten Fehlerquellen vor allen Dingen auch eine bis aufs äußerste getriebene Genauigkeit in der Bestimmung der vorkommenden Winkelgrößen. Die letztere aber hängt natürlich in erster Linie von der Güte des angewandten Spektrometers ab: und ich hätte mich deshalb, mit Rücksicht auf den keineswegs mehr mustergültigen Zustand des mir zur Verfügung stehenden Instrumentes, schwerlich an die Aufgabe herangewagt, wenn nicht ein glücklicher Gedanke mir eine Methode der Winkelbestimmung in die Hand gegeben hätte, die von den Fehlern des Spektrometers nahezu vollkommen unabhängig macht und daher Resultate von ganz außerordentlicher Genauigkeit liefert. Diese Methode besteht einfach darin daß man jeden zu messenden Winkel unter Anwendung des Repetitionsverfahrens so oft am Teilkreise anträgt, bis man wieder in der Nähe der Ausgangsstelle angelangt ist. Es ist nämlich klar, daß auf diese Weise mit einem Schlage nicht bloß die Teilungsfehler des Instruments sondern auch die der Exzentrizität seiner Axen unschädlich gemacht werden, da man es ja dann statt mit der ganzen Größe dieser Fehler nur noch mit der Fehlerdifferenz für zwei einander nahe liegenden Stellen des Teilkreises zu thun hat. Auch die große Umständlichkeit, die diesem Verfahren scheinbar anhaftet, und die natürlich, wenn man die äußerste Genauigkeit erstrebt, nie ganz zu umgehen ist, wird hier um ein ganz bedeutendes dadurch vermindert, daß man bei dieser Art der Winkelmessung nur eines einzigen Nonius bedarf, und also dadurch allen anderen Verfahren gegenüber mindestens die Hälfte an Ablesungen erspart. In der That hat ja die Anwendung mehrerer Nonien nur den Zweck, die von der Exzentrizität der Axen des Spektrometers herrührenden, oft ganz bedeutenden Fehler zu verkleinern; sie wird aber bei dem eben beschriebenen „Umkreisungsverfahren“ überflüssig, weil ja bei diesem aus dem oben angegebenen Grunde jene Fehler schon ohnedies verschwinden.

Da ferner bei dem zweiten Teile des in der Einleitung entworfenen Arbeitsplanes, bei der Bestimmung der Dispersion, die mehr-

fache Nonienablesung sich gleichfalls als unnötig erweisen wird, so konnte ich von den beiden festliegenden Nonien meines Meyerstein'schen Spektrometers, die wie bei allen Instrumenten dieser Art, den Spielraum des Fernrohres auf 180° beschränkten, denjenigen, welcher dem Kollimatorrohr gegenüberstand, entfernen, so daß dadurch das Fernrohr nunmehr fast den ganzen Horizont bestreichen kann. Da außerdem, wie bei allen Meyerstein'schen Spektrometern, auch bei dem meinigen das Fernrohr mit dem Teilkreise fest verbunden und aus diesem Grunde eine Repetition des Ablenkungswinkels nicht möglich war, so ließ ich den Tragarm jenes Rohres vom Teilkreise lösen und mit einer eigenen Drehungsaxe nebst Klemmvorrichtung versehen, eine leicht zu bewerkstelligende Verbesserung, durch die nun das Instrument in bezug auf Vielseitigkeit den neueren Apparaten seiner Art fast ebenbürtig zur Seite steht, vor ihnen aber jedenfalls den Vorzug größerer Einfachheit voraus hat, was für die Sicherheit des Repetierens von ganz hervorragender Bedeutung ist.

Um nun an diesem Spektrometer die Überlegenheit des Umkreisungsverfahrens gegenüber dem bisher gewöhnlich angewandten der einfachen Winkelantragung mit doppelter Nonienablesung zu zeigen, sind zunächst in Tabelle I die unter Anwendung des letzteren bei der Bestimmung des brechenden Winkels eines Glasprismas erhaltenen direkten Ablesungen angegeben. Das Instrument enthielt eine $10'$ Teilung mit $10''$ Ablesung. Um zugleich von den Fehlern desselben eine Vorstellung zu bekommen, maß ich denselben Winkel wiederholt, indem ich ihn immer wieder von neuem in Abständen von je 40° am Teilkreise antrug.

Tabelle I.

| Nonius I | Fehler | Nonius II | Fehler | Fehler des Mittelwertes |
|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|
| $0^{\circ} 20' 05''$ | | $180^{\circ} 10' 30''$ | | |
| $240 \quad 21 \quad 00$ | + 7,5" | $60 \quad 11 \quad 50$ | - 18,5" | - 5,5" |
| $119^{\circ} 59' 05''$ | | $119^{\circ} 58' 40''$ | | |
| $40 \quad 28 \quad 25$ | | $220 \quad 28 \quad 10$ | | |
| $280 \quad 28 \quad 35$ | + 51,5" | $100 \quad 29 \quad 30$ | - 18,5" | + 16,5" |
| $119 \quad 59 \quad 50$ | | $119 \quad 58 \quad 40$ | | |
| $80 \quad 11 \quad 45$ | | $260 \quad 01 \quad 20$ | | |
| $320 \quad 11 \quad 55$ | + 51,5" | $260 \quad 02 \quad 50$ | - 28,5" | + 11,5" |
| $119 \quad 59 \quad 50$ | | $119 \quad 58 \quad 30$ | | |
| $120 \quad 44 \quad 55$ | | $300 \quad 34 \quad 30$ | | |
| $0 \quad 45 \quad 30$ | + 26,5" | $180 \quad 35 \quad 30$ | + 1,5" | + 14,0" |
| $119 \quad 59 \quad 25$ | | $119 \quad 59 \quad 00$ | | |

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 261

| Nonius I | Fehler | Nonius II | Fehler | Fehler des Mittelwertes |
|-----------|---------|-----------|---------|----------------------------|
| 160 21 05 | | 310 11 00 | | |
| 40 22 30 | - 23,5" | 220 12 10 | - 8,5" | - 16,0" |
| 119 58 35 | | 119 58 50 | | |
| 200 06 20 | | 19 56 40 | | |
| 80 08 05 | - 43,5" | 259 57 20 | + 21,5" | - 11,0" |
| 119 58 15 | | 119 59 20 | | |
| 240 19 05 | | 60 09 45 | | |
| 120 20 35 | - 28,5" | 300 10 20 | + 26,5" | - 1,0" |
| 119 58 30 | | 119 59 25 | | |
| 280 22 20 | | 100 13 30 | | |
| 160 24 10 | - 48,5" | 340 23 50 | + 41,5" | - 3,5" |
| 119 58 10 | | 119 59 40 | | |
| 320 27 10 | | 140 17 50 | | |
| 200 28 30 | - 18,5" | 20 18 40 | + 11,5" | - 3,5" |
| 119 58 40 | | 119 59 10 | | |

Während also nach dieser Tabelle der größte Fehler einer einzelnen Messung 50" beträgt, reduziert sich derselbe durch Anwendung der doppelten Nonienablesung auf 16", ein Beweis, daß jene Fehler zum größten Teile der Exzentrizität der Axen des Instrumentes zuzuschreiben sind.

Ist somit die durch Anwendung der doppelten Nonienablesung gewonnene Genauigkeit schon eine recht erhebliche, so erhöhte sich dieselbe bei Anwendung des Umkreisungsverfahrens doch noch auf das dreifache, trotzdem bei diesem nur ein Nonius zur Anwendung gelangte und dasselbe sich auch hier nicht umständlicher gestaltete wie das andere Verfahren. Hierüber geben die folgenden sechs Messungen Auskunft, welche sich auf denselben Winkel wie die in Tabelle I beziehen.

Tabelle II.

| | | | |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 220 ⁰ 26' 10" | 250 ⁰ 12' 15" | 290 ⁰ 41' 40" | 330 ⁰ 28' 25" |
| 220 29 25 | 250 15 10 | 290 45 00 | 330 31 35 |
| 3 α = 359 ⁰ 56' 45" | 359 ⁰ 57' 05" | 359 ⁰ 56' 40" | 359 ⁰ 56' 50" |
| α = 119 58 55,0 | 119 59 01,7 | 119 58 53,3 | 119 58 56,7 |
| Fehler - 3,5" | + 3,2" | - 5,2" | - 1,8" |
| | 10 ⁰ 20' 10" | 50 ⁰ 18' 00" | |
| | 10 22 55 | 50 21 05 | |
| 3 α = 359 ⁰ 57' 15" | 359 ⁰ 56' 55" | | |
| α = 119 59 05,0 | 119 58 58,3 | | |
| Fehler + 6,5" | - 0,2" | | |

Diese Messungen stammen noch aus der ersten Zeit meiner Anwendung des neuen Verfahrens und sind deshalb noch nicht ganz so gut wie die späteren, bei denen es mir fast immer gelang, die Fehler unter 5" zu halten. Auch ist es dazu nicht nötig, daß man am Schlusse der Umkreisung wieder so genau wie in Tabelle II an die Ausgangsstelle zurück kommt, vielmehr spürt man selbst bei 10° Unterschied noch keine Verschlechterung, wie beispielsweise die folgenden acht Messungen des brechenden Winkels meines Flüssigkeitsprismas zeigen, auf die ich später noch zurückzukommen habe.

Tabelle III.

| | | | | |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 40° 40' 20" | 88° 14' 30" | 130° 47' 45" | 171° 14' 25" |
| | 48 41 55 | 96 16 05 | 138 48 55 | 179 15 40 |
| 3α = | 351° 58' 25" | 351° 58' 25" | 351° 58' 50" | 351° 58' 40" |
| α = | 117 19 28,3 | 117 19 28,3 | 117 19 36,7 | 117 19 35,0 |
| Fehler | — 3,8" | — 3,8" | + 4,6" | + 2,9" |
| | 230° 19' 20" | 261° 24' 25" | 321° 02' 20" | 350° 34' 30" |
| | 238 20 50 | 269 25 45 | 329 03 35 | 358 36 00 |
| 3α = | 351° 58' 30" | 351° 58' 40" | 351° 58' 45" | 351° 58' 30" |
| α = | 117 19 30 | 117 19 33,3 | 117 19 35 | 117 19 30 |
| Fehler | — 2,1" | + 1,2" | + 2,9" | — 2,1" |

Vergegenwärtigt man sich nun aber, daß eine einzelne dieser Messungen, da stets nur ein Nonius zur Anwendung kommt, und hier auch nur eine dreimalige Repetition nötig ist, im ganzen nur zwei Ablesungen und sechs Fadeneinstellungen erfordert, während bei dem früheren Verfahren vier Nonienablesungen und zwei Einstellungen notwendig sind, daß ferner eine Ablesung entschieden mehr Zeit und Mühe erfordert als eine Einstellung, so wird man zugeben, daß das neue Verfahren, in diesem Falle wenigstens, einen ganz bedeutenden Fortschritt darstellt. Allerdings gibt es Fälle, zumal wenn der anzutragende Winkel sehr klein ist — bei sehr großen Winkeln umkreist man erforderlichenfalls zwei- oder dreimal —, wo das Verfahren nicht gut angewendet werden kann; doch kann man im allgemeinen wohl behaupten, daß dasselbe in Anbetracht der Genauigkeit, die es liefert, das denkbar einfachste genannt werden muß und deshalb dort, wo es auf die höchste Genauigkeit ankommt, fast immer am Platze sein wird. Außer den Ablesungsfehlern nämlich, die übrigens, je größer die Zahl der Repetitionen, um so weniger von Einfluß werden, kommen dabei im Grunde genommen nur noch die Fehler der Einstellung in Betracht; und diese sind es denn auch thatsächlich, mit denen man

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 263

schließlich am meisten zu kämpfen hat, zumal wenn die Linsen des Apparates, wie es bei meinem der Fall war, nicht mehr so ganz auf der Höhe der Zeit stehen. Allerdings kann man ja erwarten, daß bei einer größeren Zahl von Repetitionen auch diese Fehler sich gegenseitig verkleinern; immerhin ist es aber notwendig, diesem Punkte seine ganze Aufmerksamkeit zuzuwenden und z. B., wenn einem keine schärferen Okularmarken als Kokonfäden zur Verfügung stehen, sich genau die kleinen seitlichen Anhängsel zu merken, welche fast an jedem solchen Faden zu beobachten sind und darauf zu achten, daß das gespiegelte Bild derselben bei der Anfangs- und EndEinstellung einer jeder Winkelantragung genau um dasselbe Stück hinter dem wirklichen Faden hervorsieht. Bei meinem Gauß'schen Okular war es auch von Wichtigkeit, von ganz bestimmter Richtung her durch die Lupe zu sehen, weil dann jene Anhängsel des Kokonfadens etwas schärfer hervortraten als sonst. Es ist dies einer von jenen Kunstgriffen, wie sie die mangelhafte Beschaffenheit der einzelnen Teile eines Apparates erfordert, und die bei Präzisionsarbeiten sorgfältig zu beachten sind.

Ein wichtigerer Punkt, der speziell der hier angegebenen Methode der Winkelbestimmung eigentümlich ist, ist jedoch der folgende. Bei derselben kommen, wie bei jedem Repetitionsverfahren, zwei gegen einander verdrehbare Axen in Frage, die Axe des Teilkreises und diejenige des Prismentisches, die beide wohl niemals vollkommen parallel sind. Dieser Umstand erfordert nun aber bei der Justierung des Fernrohrs sowohl wie auch der des Prismas einige Modifikationen der bisher üblichen Methoden, die zur Erlangung der äußersten Genauigkeit nicht zu übersehen sind. Man wird nämlich zunächst das Fernrohr nicht mehr wie bisher genau senkrecht zur Axe des Teilkreises stellen, sondern da auch die Axe des Prismentisches in Frage kommt, es eine Mittelstellung gegen beide Axen einnehmen lassen. Man verfährt zu diesem Zwecke folgendermaßen. Zunächst wird das Fernrohr in der bekannten Weise mit Hilfe des Gauß'schen Okulars und der spiegelnden Glasplatte senkrecht zur Axe des Teilkreises eingestellt, dann dreht man mit der einen Hand den Teilkreis um seine Axe und hält zugleich mit der anderen den Prismentisch so fest, daß das gespiegelte Bild des Fadenkreuzes stets ins Fernrohr zurückfällt. Dabei sieht man dann, wegen der nicht vollkommenen Parallelität beider Axen, das Bild des wagerechten Fadens sich gegen diesen selbst etwas auf und ab bewegen. Sodann wird zunächst die Glasplatte mittels ihrer Stellschrauben so eingestellt, daß das eben genannte Fadenbild in seinen beiden äußersten Stellungen einmal mit dem Faden selbst zusammen-

fällt und das andere Mal soweit als möglich davon entfernt ist. In letzterer Stellung hält man den Teilkreis fest und verändert dann die Lage des Fernrohrs mittels seiner Stellschraube um so viel, daß sich das Bild des wagerechten Fadens diesem selbst um $\frac{1}{4}$ ihres Abstandes nähert. Das Fernrohr ist dann justiert.

Die Aufstellung des Prismas ferner findet zunächst, wie dies ja auch bisher üblich war, in der Weise statt, daß jede der beiden Flächen mittels einer der Tischschrauben geneigt werden kann, ohne dabei die andere erheblich in Mitleidenschaft zu ziehen. Dann werden beide Flächen vorläufig annähernd senkrecht zur Fernrohraxe gestellt und schließlich jede einzeln der folgenden genaueren Einstellung unterzogen. Man dreht wieder wie oben den Teilkreis mit der einen Hand um seine Axe, während die andere den Prismentisch festhält. Die betreffende Prismenfläche wird dann vermittels ihrer Stellschraube so lange geneigt, bis das bei dieser Verdrehung der beiden in Frage kommenden Axen wandernde Bild des wagerechten Fadens sich von seinem Faden selbst ebenso weit nach oben wie nach unten bewegt. Es ist klar, daß bei einer solchen Justierung des Fernrohrs und der beiden Prismenflächen die durch die Exzentrizität beider Axen bedingten Abweichungen der angetragenen Winkel von den mathematisch richtigen Größen auf das geringste Maß zurückgeführt sind, da der größte Teil jener Abweichungen sich dabei gegenseitig aufheben muß.

Es ist übrigens selbstverständlich, daß das im Vorstehenden beschriebene Verfahren der Winkelbestimmung nicht auf das Spektrometer beschränkt ist, sondern sich überall da, wo es auf die möglichst genaue Messung einer Winkelgröße ankommt, empfiehlt.

§ 3.

Die Haupt-Fehlerquellen.

Alle Beobachtungen von Brechungsexponenten, welche auf die äußerste Genauigkeit Anspruch machen, sind nach der Methode des Minimums der Ablenkung ausgeführt. Die meisten der maßgebenden Beobachter bedienen sich dabei eines Meyerstein'schen Spektrometers, das, wie schon oben erwähnt wurde, nur den brechenden Winkel φ des Prismas, nicht aber die von demselben verursachte Ablenkung δ zu repetieren erlaubt. Nun lehrt aber ein Blick auf die bekannte Formel

$$n = \frac{\sin \frac{\varphi + \delta}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}},$$

daß ein etwaiger Fehler in der Bestimmung von φ im

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 265

allgemeinen weit weniger auf das Resultat einwirken wird als ein gleich großer Fehler von δ , da die Größe q sowohl im Zähler wie im Nenner des Bruches vorkommt, und sich also der darin enthaltene Fehler zum großen Teil wieder heraushebt. Thatsächlich lehrt die genauere Untersuchung, daß z. B. bei der Bestimmung der Brechungsexponenten des Wassers mit Hilfe eines Prismas von 60° ein Fehler von $10''$ in der Bestimmung von φ nur 2,2, ein Fehler von $10''$ in der Bestimmung von δ dagegen 3,4 Einheiten der 5. Dezimale ausmacht. Zahlen, die bei $q = 45^\circ$ sogar in 2,8 und 5,5 übergehen, so dass also dann ein Fehler in der Bestimmung der Ablenkung schon doppelt so schwer wiegt, wie ein gleich großer in der Bestimmung des brechenden Winkels. Bei stärker ablenkenden Substanzen und großem brechenden Winkel kann das Verhältnis allerdings auch ein anderes werden, so daß z. B. beim α -Monobromnaphthalin ($n_D = 1,66$) für $q = 60^\circ$ ein Fehler von $10''$ im Werte von δ nur 2,7, ein ebenso großer Fehler im Werte von q dagegen 3,9 Einheiten der 5. Dezimale des Brechungsexponenten ausmacht. Beim Diamantprisma endlich mit $q = 45^\circ$ — viel größer darf hier der brechende Winkel nicht sein, da sonst überhaupt kein Strahl mehr austritt — veranlaßt der genannte Fehler in δ und q einen Fehler von bezw. 2,5 und 11,6 Einheiten der 5. Dezimale des Brechungsexponenten, so daß also hier im Gegensatz zum Wasser gerade die Bestimmung von q die höchste Sorgfalt erfordert.

Im allgemeinen ist aber klar, daß zur Erreichung der äußersten Genauigkeit die Anwendung des Repetitionsverfahrens ebenso gut zur Bestimmung von δ wie für diejenige von q erforderlich wird. Denn wäre es einem z. B. darum zu thun, die Werte der Brechungsexponenten des Wassers mit einem Prisma von 60° bis auf eine Einheit der 5. Dezimale genau zu bestimmen, so darf der von der Bestimmung einer jeden der beiden Winkelgrößen herrührende Fehler nicht mehr als 5 Einheiten der 6. Dezimale betragen, und es muß also nach dem obigen q bis auf mindestens $2,5''$ und δ sogar bis auf mindestens $1,4''$ genau bestimmt werden. Daß dies aber mit einem bis auf $10''$ gehenden Instrumente — wenn überhaupt — so doch nur durch eine größere Zahl von Repetitionen erreichbar ist, leuchtet ohne weiteres ein; und unter diesen Umständen wird deshalb auch zur Bestimmung der Ablenkung das Umkreisungsverfahren von hohem Werte, zumal man dabei, wenn man einmal den nach rechts und das andere Mal den nach links abgelenkten Strahl benutzt, den doppelten Vorteil gewinnt, daß man zur Umkreisung nur halb soviel Repetitionen nötig hat und dennoch die Genauigkeit der doppelten Anzahl dieser Repetitionen erhält. Immerhin sind aber auch so mit einem Wasser-Prisma von

60" noch 7 Repetitionen nötig — bei stärker brechenden Substanzen natürlich weniger —: man hat dafür aber auch die Genugthuung, daß sich alle in dem Resultate etwa noch vorhandenen Fehler — und dieselben sind ja wegen der Umkreisung schon so wie so auf das möglichst geringe Maß gebracht — durch 14 dividieren, so daß man also thatsächlich von der oben angegebenen, idealen Fehlergrenze von 1,4" nicht so weit entfernt sein dürfte. Denn daß sich der brechende Winkel nach dem Umkreisungsverfahren verhältnismäßig leicht bis auf die angegebene Fehlergrenze von 2,5" bestimmen läßt, dürfte nach den oben angegebenen Messungen keinem Zweifel mehr unterliegen, wie man sich ja auch nach dieser Seite hin bisher stets am sichersten gefühlt hat.

Nichtsdestoweniger hat sich mir im Laufe meiner zahlreichen Untersuchungen sowohl des Beobachtungsmateriales verschiedenen Ursprungs als auch der Fehlerquellen bei eigenen Messungen die Überzeugung aufgedrängt — und die in der Einleitung gegebenen Zahlen bestätigen es ja auch —, daß es trotz der Unterlassung der Repetition bei der Bestimmung der Ablenkung doch im allgemeinen nicht so sehr die Fehler dieser Größe als vielmehr diejenigen in der Berechnung des brechenden Winkels gewesen sind, welche die größten Fehler im Brechungsexponenten verursacht haben. Ich sage nicht, in der Bestimmung des brechenden Winkels; denn es ist wohl unzweifelhaft, daß dabei kaum jemals größere Fehler als 10" vorgekommen sind. Aber die Frage ist, ob der gemessene Winkel auch wirklich der brechende war, d. h. ob die Strahlen bei der Messung der Ablenkung genau durch diejenigen Stellen der brechenden Flächen hindurchgingen, die bei der Messung des brechenden Winkels in Frage kamen.

Eine Bemerkung über diesen ganz außerordentlich wichtigen Punkt, wengleich mancher ihn für selbstverständlich gehalten haben mag, findet man fast bei keinem der bisherigen Beobachter:¹⁾ und dennoch läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß kaum ein einziges, wenn auch noch so gut geschliffenes Voll- oder Hohl-Prisma existiert, dessen brechender Winkel, über zwei verschiedene Stellen seiner beiden Seitenflächen gemessen, sich innerhalb 10" konstant erweist, vielmehr gehören hier Unterschiede von einer Minute und darüber durchaus nicht zu den Seltenheiten. Solche Fehler rühren nun aber, wenn wir speziell die Verschlußplatten von Flüssigkeitsprismen ins Auge fassen, nicht etwa von einer mangelhaften Parallelität der beiden Flächen,

¹⁾ G. Sieben (Wied. Ann. 23. p. 316. 1884) ist, soviel ich weiß, der einzige, welcher dieser Fehlerquelle seine Aufmerksamkeit gewidmet hat.

H. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 267

einer solchen Platte her — dies würde sich ja leicht konstatieren lassen — sondern es beruhen dieselben vielmehr auf einer schwachen Biegung der ganzen Platte, an der bei parallelwandigen Platten eben die beiden Flächen in gleichem Maße beteiligt sind. Schon die Untersuchung gewöhnlichen Spiegelglases zeigt, daß fast in jeder größeren Platte Stellen vorhanden sind, wo die beiden Fadenkreuzbilder des Gauß'schen Okulars zusammenfallen, und an denen also die beiden Flächen parallel sein müssen. Schneidet man aber die betreffende Stelle heraus und untersucht sie nach dem bei Optikern gebräuchlichen Verfahren der schrägen Spiegelung näher auf die Planität ihrer Flächen, so findet man, zumal bei dünneren Glassorten, so außerordentliche Verbiegungen, daß ich den Gedanken, mir auf diesem Wege zwei planparallele Verschlussplatten zu verschaffen, ein für alle mal aufgegeben habe.

Aus diesen Gründen genügt es auch nicht, wie dies von vielen Beobachtern nach eigener Angabe geschah, sich von der Güte seines Hohlprismas nur dadurch zu überzeugen, daß man dasselbe leer auf den Spektrometertisch setzt und dann darauf achtet, daß der durch die Platten desselben betrachtete Spalt nicht gegen seine normale Lage verschoben ist. Denn es ist einleuchtend, daß das letztere höchstens ein Beweis dafür sein kann, daß die Wände der Platten parallel sind, keineswegs aber dafür, daß sie auch plan sind, eine Eigenschaft, die, wie man sogleich sehen wird, auch bei den aus optischen Werkstätten hervorgegangenen Platten kaum jemals erreicht sein dürfte. Statt aller anderen Beispiele hierfür führe ich nur die folgende Untersuchung an, die auch noch in anderer Hinsicht von Interesse sein dürfte.

Ich brauchte zum Verschlusse meines Flüssigkeitsprismas zwei planparallele Glasplatten. Da die von einer hiesigen bekannten Firma, gelieferten trotz mehrfacher Nachpolitur mich durchaus nicht befriedigen konnten, so wandte ich mich an die sich speziell mit der Konstruktion von Sextanten beschäftigende Anstalt von C. Plath hieselbst. Dieselbe ließ für mich von ihrem ständigen Lieferanten in England zwei „möglichst vollkommene“ Plangläser von 40/40 mm kommen, die sich thatsächlich, nach dem oben angegebenen Verfahren untersucht, als scheinbar fehlerfrei erwiesen. Das von ihnen unter schräger Incidenz zurückgeworfene Bild des Spektrometerspaltes war weder doppelt noch auch, verglichen mit dem direkt betrachteten Spaltbilde, merklich weniger scharf, so daß ich sowohl an der Parallelität wie auch an der Planität ihrer Flächen nicht zweifelte.

Diese Platten wurden dann mit Siegellack auf den durchbohrten Glaskörper des Flüssigkeitsprismas gekittet, und nun der brechende

Winkel nach dem Umkreisungsverfahren je viermal an der Kante und an der Basis des Prismas bestimmt. Das Mittel der letzteren 4 Bestimmungen mit der bekannten äußersten Fehlergrenze von 5" war $62^{\circ} 56' 21,2''$, während die ersteren $62^{\circ} 55' 37,5''$, also einen um $43,7''$ kleineren Wert ergaben. Da es mir unmöglich schien, daß die scheinbar so vollkommenen Platten noch mit einer so großen Verbiegung behaftet gewesen sein sollten, so schrieb ich dieselbe dem Aufkitten zu und stellte deshalb das Prisma etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in einen auf 150° erwärmten Heizofen und ließ dann die Temperatur desselben ganz allmählich sinken. Nach dem Herausnehmen ergab sich als brechender Winkel an der Basis $62^{\circ} 54' 27,9''$ und an der Kante $62^{\circ} 53' 41,2''$. Die Winkel waren verändert, ein Zeichen, daß der Siegellack dünn gewesen war, aber der Unterschied ($46,7''$) war derselbe geblieben, so daß er also unzweifelhaft in der Verbiegung der Platten begründet sein mußte. Thatsächlich zeigte sich denn auch, als ich die aufge kitteten Platten noch einmal mit einem optisch besser ausgerüsteten Instrumente und bei fast streifender Reflexion untersuchte, daß man das, direkt auf den möglichst eng geschraubten Spalt des Kollimatorrohres eingestellte Fernrohr-Okular, wenn die Strahlen von den Platten reflektiert wurden, bei beiden Platten ein wenig hineindrehen mußte, um das gespiegelte Bild des Spaltes in seiner größten Deutlichkeit zu sehen. Es war dies ein Beweis, daß beide Platten etwas nach innen gebogen waren, was ja auch mit den obigen Messungen übereinstimmt.

Der Umstand, daß beide Platten annähernd gleich gekrümmt sein mußten — denn auch nach dem Herunternehmen vom Prismen-Körper ließ sich nunmehr jene Verbiegung durch streifende Spiegelung konstatieren —, brachte mich auf den Gedanken, die eine umgekehrt aufzukitten, um so durch ihren Fehler den der anderen gut zu machen. Dies letztere gelang mir indessen nur in sehr beschränktem Maße, denn nach der Umkittung fanden sich an der Basis und an der Kante¹⁾ bezw. die Winkelgrößen $62^{\circ} 40' 55,4''$ und $62^{\circ} 40' 28,3''$, so daß noch immer ein Unterschied von $27,1''$ übrig blieb, und ich also auch jetzt noch Grund genug hatte, genau auf die Stelle des Strahlendurchgangs zu achten. Ein merkwürdiger Umstand indessen kam mir zur Hülfe. Trotzdem nämlich jene Messungen längst nach dem Erkalten des

1) Wenn es heißt „an der Basis“ und „an der Kante“, so ist dies doch immer so zu verstehen, daß bei der Messung sämtliche Strahlen, welche das Objektiv des Gauß'schen Fernrohrs verließen, noch auf spiegelnde Fläche fielen, da sonst, wie sich später zeigen wird, auch noch andere Fehlerquellen auf die Resultate hätten einwirken können.

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 269

Prismas angestellt waren, und trotzdem das letztere niemals wieder über Zimmertemperatur erwärmt worden war, erwies sich doch der brechende Winkel nach einigen Tagen etwas verändert; und zwar vollzogen sich die unzweifelhaft vor sich gehenden Verzerrungen der Platten, wodurch sie auch verursacht sein mögen, eigentümlicherweise in der Art, daß sich nach etwa einer Woche der brechende Winkel an allen Stellen seiner Flächen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich ergab, und zwar so wie er sich aus den in Tabelle III angeführten Messungen ergibt, $62^{\circ} 40' 27.9''$. Dieser Umstand, der übrigens auch seinerseits zur Vorsicht mahnt, verschaffte mir zwar auf einige Wochen ein nahezu vollkommenes Prisma, mit dem denn auch die sämtlichen, später in Tabelle IV angeführten Beobachtungsreihen mit Ausnahme der ersten (bei 5° C.), für die $\varphi = 62^{\circ} 40' 22.6''$ war, gemacht worden sind: immerhin genügt aber das Gesagte wohl, um zu zeigen, daß die Bestimmung des richtigen brechenden Winkels mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist und daß seine, oft ganz unvermutet auftretenden Änderungen eine beständige Kontrolle erfordern.

Außer dieser ersten und wichtigsten unter den bisher nicht genügend gewürdigten Fehlerquellen bei der Bestimmung von Brechungsexponenten existiert nun noch eine zweite, die noch nirgends erwähnt sein dürfte und die sich auch mir erst durch einen Zufall offenbarte. Ich hatte nämlich, bevor ich die oben beschriebenen englischen Platten erhielt, da ich an der Beschaffung vollkommener Gläser verzweifelte, mir dadurch zu helfen gesucht, daß ich von meinem Prisma, dessen brechender Winkel sich von der Kante zur Basis um $55''$ änderte, nur einen ganz schmalen senkrechten Streifen in der Mitte benutzte, die übrigen Teile der Flächen also mit schwarzem Papier überklebte. Ich war indes nicht wenig erstaunt, daß selbst dieses Prisma, das doch schon wegen der Kleinheit seiner Flächen ein nahezu vollkommenes sein mußte, dennoch je nach seiner Stellung auf dem Spektrometerische ganz verschiedene Ablenkungswinkel ergab. Dieser Umstand, der mir übrigens die Möglichkeit abschneid, auf diesem Wege die gewünschte Genauigkeit zu erhalten, konnte seinen Grund nur darin haben, daß die beiden Hauptlinsen des Apparates, die Kollimatorlinse und das Objektiv des Fernrohrs, je nach der Stelle, an welcher das Strahlenbündel sie durchsetzte, das Bild des Spaltes an verschiedenen Stellen erzeugten. Diesen Schluß konnte ich thatsächlich auf mehrfache Weise bestätigen.

Zunächst nämlich justierte ich das eben erwähnte schmale Prisma einmal so auf dem Spektrometer, daß bei der Bestimmung seines brechenden Winkels die aus dem Gauß'schen Okular kommenden aktiven

Strahlen durch die linke Hälfte des Objektivs und dann so, daß dieselben durch die rechte Hälfte hindurchgehen müßten, und maß in beiden Fällen den Winkel. Es ergab sich ein Unterschied von $49''$, während, als das Prisma nach Entfernung der Beklebung noch einmal an denselben Stellen justiert wurde, der Unterschied nur $14''$ betrug. Diese Thatsache zeigt demnach in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Erscheinung, daß verschiedene Teile des Objektivs ganz verschieden wirken; und sie rechtfertigt zugleich die früher (S. 268 Anm.) gemachte Bemerkung, daß man bei der Bestimmung des brechenden Winkels nahe an der Kante oder nahe an der Basis des Prismas die dabei nötige Verschiebung des letzteren auf dem Spektrometertische niemals so weit treiben darf, daß dabei nur noch ein Teil der aus dem Gauß'schen Okular kommenden Strahlen auf die Prismenflächen auftrifft.

Die einfachste und direkteste Bestätigung der Annahme, daß die Lage des Spaltbildes von den Stellen abhängig ist, an welchen die beiden Linsen des Apparates von den aktiven Strahlen durchsetzt werden, erhält man aber erst durch folgenden Versuch. Läßt man in einem verdunkelten Zimmer das vom Heliostaten kommende Sonnenstrahlenbündel auf den nicht zu eng geschraubten Spalt des Spektrometers fallen, so sieht man das in den Apparat gedrungene schmale Bündel die Kollimatorlinse an einer deutlich begrenzten Stelle durchfahren. Stellt man dann, natürlich unter Benutzung mehrerer, vor dem Spalte aufgestellter Blendgläser, das Fadenkreuz des Fernrohrs scharf auf den einen Rand des Spaltbildes ein und schiebt dann das ganze Instrument ein wenig hin und her, so daß jenes Strahlenbündel die beiden Linsen an verschiedenen Stellen passiert, so sieht man das Spaltbild sich meist ganz bedeutend gegen das Fadenkreuz verschieben. So konnte ich bei meinem Meyerstein'schen Instrumente die Verschiebung bis auf 1 Minute bringen, bei einem zweiten, mit größeren Linsen versehenen Apparate, sogar bis auf $1' 20''$, trotzdem der letztere bessere Bilder gab als der erstere. Auch war es nicht notwendig, um größere Bildverschiebungen zu erzielen, das Strahlenbündel durch die äußersten Ecken der Linsen gehen zu lassen; vielmehr genügte schon die Hälfte dieses Abstandes um Unterschiede von über $40''$ zu erzielen.

In diesen Thatsachen zeigt sich demnach eine ganz bedeutende Fehlerquelle, die bei der Verwendung schmaler Lichtquellen, wie sie z. B. als Geißler'sche Röhren so beliebt für Beobachtungen dieser Art sind, sehr leicht verhängnisvoll werden kann; und zwar um so mehr, als die geringe Intensität derselben die Anwendung eines sehr engen Spaltes verbietet. Um nämlich jene Fehlerquelle zu umgehen, bleibt wohl kaum ein anderer Weg als der, daß stets sämtliche

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 271

Teile der Kollimator- und Objektivlinse von den sämtlichen Teilen des Spaltes her möglichst gleich-starkes Licht erhalten. Man kann dies auf zweierlei Art erreichen: entweder man macht den Spalt so eng, daß das durch denselben eindringende Strahlenbündel sich schon vermöge der Beugung gleichmäßig über die ganze Kollimatorlinse ausbreitet — und dies ist das bei Anwendung starker Lichtquellen sich von selbst ergebende Verfahren — oder man benutzt, falls man den Spalt der Deutlichkeit wegen nicht so eng schrauben kann, eine so breite Lichtquelle und stellt sie so nahe an den Spalt, daß durch sie sicher alle Teile der Linse Licht empfangen. Hierzu aber eignet sich die Bunsen'sche Flamme entschieden besser als die Geißler'sche Röhre; denn bei der letzteren ist es kaum möglich, sie so aufzustellen, daß von beiden Rändern des Spaltes aus gleichzeitig aktive Strahlen zu allen Teilen der Kollimatorlinse gehen, so daß demnach auch das Bild des einen Spaltrandes stets mehr oder weniger gegen das des anderen verschoben sein wird und also eine sichere Einstellung auf die Spaltmitte oder dergl. nicht möglich ist.

Thatsächlich genügt denn auch die geringste Erschütterung des Stativs, in dem sich die Geißler'sche Röhre befindet, um eine angefangene Ablenkungsbeobachtung unzuverlässig zu machen, ein Grund der mich bewog, jene sonst so angenehme Lichtquelle gegen die getränkte Flamme des Bunsen'schen Brenners zu vertauschen. Auch hier aber thut man gut, sich vor dem Beginn der Ablenkungsbeobachtungen durch den Versuch zu überzeugen, daß wirklich auch stets alle Teile beider Linsen gleichmäßig an der Bilderzeugung teilnehmen, und daß ferner auch bei den beiden Ablenkungen nach rechts und links das Prisma an den richtigen Stellen seiner Schlußflächen vom Lichte durchsetzt wird. Zu diesem Zweck stellt man zunächst Prisma und Fernrohr auf das betreffende Minimum der Ablenkung ein und führt dann, ohne den Kopf zu verrücken und ohne sonst etwas am Apparate zu ändern, nur das Fernrohr vor dem Auge hinweg, welches letztere nun durch das Prisma hindurch an den richtigen Stellen seiner Seitenflächen die ganze Kollimatorlinse und weiter, mitten durch diese hindurch, den farbigen Spalt sehen muß. Bewegt man endlich den Kopf ein wenig seitwärts nach rechts und links, so muß das farbige Spaltbild beiderseits bis an den äußersten Rand der Kollimatorlinse in seiner vollen Stärke sichtbar bleiben. Die Stelle, an der das Prisma unter diesen Umständen auf dem Spektrometerische stehen muß, und die natürlich eine ganz andere ist als bei der Bestimmung des brechenden Winkels, macht man sich dann ein für allemal bemerklich.

§ 4.

Die Messung der Brechungsexponenten des Wassers von verschiedener Temperatur für Natriumlicht.

Nachdem man den brechenden Winkel des Prismas bestimmt hat, was am Anfang und Ende jeder Versuchsreihe geschehen muß, wird das Prisma für die Ablenkungsbeobachtungen in der in den beiden letzten Paragraphen beschriebenen Weise aufgestellt. Inzwischen befindet sich das Thermometer in der Flüssigkeit, und man achtet darauf, ob die Temperatur steigt oder fällt. Wenn man nämlich kein heizbares Prisma besitzt, so muß man die Zimmertemperatur so regulieren, daß während der ganzen Ablenkungsbeobachtung, die beim Wasser etwa 20 Minuten dauert, die Temperatur der Flüssigkeit möglichst gleichmäßig steigt oder fällt. Während der Beobachtungen nämlich darf das Thermometer nicht in dem aktiven Teile der Flüssigkeit bleiben, da ja dann entgegen den früheren Bestimmungen nicht alle Strahlen zur Bilderzeugung beitragen würden. Erst am Ende der Umkreisung wird es daher wieder an jene Stelle zurückgeführt und nun die Endtemperatur abgelesen. Es gelingt einem bald, durch Öffnen oder Schließen der Ofenklappe, der Fenster oder Thüren die Temperatur der Flüssigkeit so zu regeln, daß sie sich während des Versuches gleichmäßig um einige Zehntel eines Grades ändert, und man hat dann den Mittelwert der Anfangs- und Endtemperatur als Beobachtungstemperatur anzusehen. Stellt man mehrere Umkreisungen an, wie es von mir teils zur Prüfung des Verfahrens teils der größeren Sicherheit wegen stets geschehen ist, so nimmt man am einfachsten sogleich das Mittel aus allen Anfangs- und Endtemperaturen und daneben das Mittel aus allen Ablenkungsbeobachtungen, wie dies in der folgenden Tabelle geschehen ist, die wieder wie früher direkt die Ablesungen enthält.

Tabelle IV.

Brechungsexponenten des Wassers für die D-Linie.

1) um 5° C herum:

| | | | | | |
|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|
| 4,7° C | 280° 36' 10" | 4,8° C | 91° 21' 15" | 4,8° C | 177° 20' 55" |
| 5,3° C | 288 08 35 | 5,4° C | 98 52 40 | 5,1° C | 184 51 50 |
| | 352° 27' 35" | | 352° 28' 35" | | 352° 29' 05" |

Mittelwert: 352° 28' 25" giebt $n_D = 1,333903$ bei 5,02° C.

auf 5° C reduziert 1,333904.

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungs-exponenten. 273

2) um 10° C herum:

| | | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 9,5 ^o C | 220 ^o 13' 10" | 9,9 ^o C | 133 ^o 07' 40" |
| 10,3 ^o C | 227 59 00 | 10,3 ^o C | 140 53 30 |
| | 352 ^o 14' 10" | | 352 ^o 14' 10" |

Mittelwert: $352^{\circ} 14' 10''$ giebt $n_D = 1,333688$ bei $10,05^{\circ}$ C,
auf 10° C reduziert **1,333691**.

3) um 15° C herum:

| | | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 15,2 ^o C | 91 ^o 05' 15" | 15,2 ^o C | 180 ^o 52' 25" |
| 14,8 ^o C | 99 11 40 | 14,8 ^o C | 188 58 50 |
| | 351 ^o 53' 35" | | 351 ^o 53' 35" |

Mittelwert: $351^{\circ} 53' 35''$ giebt $n_D = 1,333392$ bei $15,00^{\circ}$ C,
auf 15° C reduziert **1,333392**.

4) um 20° C herum:

| | | | | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 19,8 ^o C | 102 ^o 41' 40" | 19,7 ^o C | 191 ^o 16' 00" | 20,0 ^o C | 281 ^o 24' 10" |
| 20,3 ^o C | 111 15 00 | 19,9 ^o C | 199 49 05 | 19,9 ^o C | 289 58 35 |
| | 351 ^o 26' 40" | | 351 ^o 26' 55" | | 351 ^o 25' 35" |

| | | | |
|---------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| 20,3 ^o C | 10 ^o 56' 30" | 19,85 ^o C | 281 ^o 24' 15" |
| 20,3 ^o C | 19 33 15 | 19,75 ^o C | 289 57 35 |
| | 351 ^o 23' 15" | | 351 ^o 26' 40" |

Mittelwert: $351^{\circ} 25' 49,0''$ giebt $n_D = 1,332992$ bei $19,98^{\circ}$ C,
auf 20° C reduziert **1,332990**.

5) um 25° C herum:

| | | | | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 24,6 ^o C | 233 ^o 38' 25" | 25,2 ^o C | 321 ^o 24' 25" | 25,3 ^o C | 52 ^o 11' 10" |
| 24,8 ^o C | 242 45 00 | 25,3 ^o C | 330 34 15 | 24,9 ^o C | 61 19 20 |
| | 350 ^o 53' 25" | | 350 ^o 50' 10" | | 350 ^o 51' 50" |

| | | | | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 25,0 ^o C | 140 ^o 04' 45" | 24,9 ^o C | 230 ^o 47' 30" | 25,0 ^o C | 321 ^o 30' 40" |
| 25,0 ^o C | 149 11 35 | 24,9 ^o C | 239 54 15 | 25,2 ^o C | 330 38 45 |
| | 350 ^o 53' 10" | | 350 ^o 53' 15" | | 350 ^o 51' 55" |

| | | | | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 25,1 ^o C | 286 ^o 16' 20" | 25,1 ^o C | 11 ^o 01' 15" | 24,3 ^o C | 101 ^o 26' 20" |
| 24,9 ^o C | 295 22 45 | 25,3 ^o C | 20 10 15 | 24,5 ^o C | 110 28 20 |
| | 350 ^o 53' 35" | | 350 ^o 51' 00" | | 350 ^o 58' 00" |

Mittelwert: $350^{\circ} 52' 55,6''$ giebt $n_D = 1,332519$ bei $24,92^{\circ}$ C,
auf 25° C reduziert **1,332512**.

6) um 30° C herum:

| | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|----------|--|--------------------------|
| 29,7 ^o C | 120 ^o 11' 30" | 30,4 ^o C | 211 ^o 42' 45" | 30,3 ^o C | 301 ^o 21' 10" | | | | | | |
| 29,9 ^o C | 129 57 05 | 30,3 ^o C | 221 32 20 | 29,3 ^o C | 311 05 45 | | | | | | |
| | 350 ^o 14' 25" | | 350 ^o 10' 25" | | 350 ^o 15' 15" | | | | | | |
| <table border="1"> <tbody> <tr> <td>30,3^o C</td> <td>30^o 08' 05"</td> </tr> <tr> <td>29,7^o C</td> <td>39 55 05</td> </tr> <tr> <td></td> <td>350^o 13' 00"</td> </tr> </tbody> </table> | | | | | | 30,3 ^o C | 30 ^o 08' 05" | 29,7 ^o C | 39 55 05 | | 350 ^o 13' 00" |
| 30,3 ^o C | 30 ^o 08' 05" | | | | | | | | | | |
| 29,7 ^o C | 39 55 05 | | | | | | | | | | |
| | 350 ^o 13' 00" | | | | | | | | | | |

Mittelwert: $350^{\circ} 13' 02,3''$ giebt $n_p = 1,331944$ bei $29,99^{\circ}$ C.
auf 30° C reduziert **1,331943**.

Wie schon früher erwähnt, ist für die erste dieser Beobachtungsreihen (um 5° C herum), die noch aus früherer Zeit stammt und wegen der vorgeschrittenen Jahreszeit nicht mehr wiederholt werden konnte, ein brechender Winkel von $62^{\circ} 40' 22,6''$ zu rechnen, während derselbe bei allen übrigen $62^{\circ} 40' 27,9''$ war. Untersucht man die Messungen unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede einzeln auf ihre Genauigkeit, so findet man, daß selbst die abweichendste nur einen Fehler von etwa einer Einheit der 5. Dezimale aufweist, so daß man also die Mittelwerte wohl bis einschließlich der 5. Dezimale als richtig ansehen kann. Den besten Beweis für die Genauigkeit dieser Zahlen und damit zugleich von der Zuverlässigkeit des ganzen Verfahrens liefert aber der Vergleich derselben mit solchen Beobachtungen, die lediglich zur Ergründung der Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten des Wassers nach einem relativen Verfahren (Verschiebung von Interferenzstreifen oder dergl.) angestellt wurden. Beobachtungen wie sie besonders von Jamin¹⁾ und neuerdings von Dufet²⁾ gemacht worden sind. Der erstere findet für weißes Licht die zwischen 0° und 30° gültige Formel

$$n = n_0 - 0,000012573 t - 0,000001929 t^2,$$

während Dufet die Brechungsexponenten des Wassers für die D-Linie zwischen 0° und 50° durch die Gleichung

$$n = n_0 - 10^{-7} (125,5 t + 20,642 t^2 - 0,00435 t^3 + 0,00115 t^4)$$

darstellt. Berechnet man nach diesen Formeln die Unterschiede der Brechungsexponenten von 5 zu 5 Grad in Einheiten der 5. Dezimale und vergleicht mit denselben, wie es die folgende Tabelle V ermöglicht, die Unterschiede meiner Ziffern, so findet man im allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung. Daß aber auch die größte Abweichung unserer Zahlen — zwei Einheiten der 5. Dezimale — ebenso gut den Fehlern

1) Jamin, Comptes rendus 43, pag. 1191. 1856. (Pogg. Ann. 100, pag. 479. 1857.)

2) Dufet, a. a. O., S. 104.

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 275

jener relativen Methoden wie meiner absoluten zugeschrieben werden kann, ergibt sich z. B. daraus, daß von 25^o bis 30^o die beiden relativen Beobachter gleichfalls um 2 Einheiten der 5. Dezimale auseinandergehen.¹⁾

Tabelle V.

Differenzen der Brechungsexponenten des Wassers von 5 zu 5 Grad.

| | $n_0 - n_5$ | $n_5 - n_{10}$ | $n_{10} - n_{15}$ | $n_{15} - n_{20}$ | $n_{20} - n_{25}$ | $n_{25} - n_{30}$ |
|------------------|-------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Jamin | 11 | 21 | 30 | 40 | 50 | 59 |
| Dufet | 11 | 22 | 31 | 41 | 50 | 57 |
| Walter | — | 21 | 30 | 40 | 48 | 57 |

Die so bewiesene relative Genauigkeit meiner Ziffern bürgt nun aber zugleich auch für deren absolute, da ja jede einzelne Messungsreihe als vollkommen unabhängig von der andern, ja sogar als vollkommen unabhängig von dem Instrumente angesehen werden muß. Übernehme ich daher die Jamin und Dufet gemeinschaftliche Differenz von 11 Einheiten der 5. Dezimale zwischen 0^o und 5^o C, so ergeben sich die wirklichen Werte der Brechungsexponenten des Wassers für die D-Linie zwischen 0^o und 30^o C folgendermaßen:

Tabelle VI.

Beobachtete Brechungsexponenten des Wassers für die D-Linie.

| t^o C | n_D |
|---------|---------|
| 0 | 1,33401 |
| 5 | 1,33390 |
| 10 | 1,33369 |
| 15 | 1,33339 |
| 20 | 1,33299 |
| 25 | 1,33251 |
| 30 | 1,33194 |

Will man diese Ziffern aus einer Interpolationsformel von der Form $n = n_0 + at + bt^2 + ct^3 + \dots$ herleiten, welche die Zahlenwerte bis in die 5. Dezimale hinein genau wiedergibt, so muß man bis zum Gliede mit der 3. Potenz von t gehen und erhält dann die folgende, verhältnismäßig einfache Gleichung, welche thatsächlich die genannte Bedingung erfüllt:

$$1) \quad n = n_0 - 10^{-6} (12t + 2,05t^2 - 0,005t^3).$$

Nach dieser Formel wurde nun die folgende Tabelle berechnet, welche die Brechungsexponenten für die D-Linie von Grad zu Grad enthält:

1) Nach Lorenz (Wied. Ann. 11, 82. 1880), der ebenfalls nach Jamin's Methode beobachtet hat, würden sich die betreffenden 6 Differenzen auf 7, 19, 30, 39, 47, 53 stellen, so daß also dessen Abweichungen noch größer sind.

Tabelle VII.

Berechnete Brechungsexponenten des Wassers für die D-Linie
von Grad zu Grad.

| $t^{\circ} C$ | n_D | $t^{\circ} C$ | n_D | $t^{\circ} C$ | n_D |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| 0 | 1,33401 | 10 | 1,33369 | 20 | 1,33299 |
| 1 | 1,33400 | 11 | 1,33364 | 21 | 1,33290 |
| 2 | 1,33398 | 12 | 1,33358 | 22 | 1,33281 |
| 3 | 1,33396 | 13 | 1,33352 | 23 | 1,33271 |
| 4 | 1,33393 | 14 | 1,33345 | 24 | 1,33261 |
| 5 | 1,33390 | 15 | 1,33339 | 25 | 1,33251 |
| 6 | 1,33387 | 16 | 1,33331 | 26 | 1,33240 |
| 7 | 1,33383 | 17 | 1,33324 | 27 | 1,33229 |
| 8 | 1,33379 | 18 | 1,33316 | 28 | 1,33218 |
| 9 | 1,33374 | 19 | 1,33308 | 29 | 1,33206 |
| 10 | 1,33369 | 20 | 1,33299 | 30 | 1,33194 |

§ 5.

Die Bestimmung der Dispersion.

Ausgehend von dem Bewußtsein, daß der absolute Wert des Brechungsexponenten für eine bestimmte Farbe in der vorstehend beschriebenen Weise mit der möglichsten Genauigkeit gemessen ist, hat man jetzt, um die Brechungsexponenten desselben Körpers auch für andere Farben zu erhalten, nur darauf auszugehen, die Unterschiede zwischen den noch zu findenden Zahlen und der bereits bekannten mit der möglichsten Genauigkeit festzustellen, eine Aufgabe, die ja stets leichter und deshalb gewöhnlich auch sicherer durchzuführen ist als die vollständige Neubestimmung.

Da nun aber das ganze Spektrum, selbst bei den stark zerstreuen Körpern, sich nur über wenige Winkelgrade der Spektrometerteilung erstreckt, und mithin aus denselben Gründen wie früher die Fehler des Instrumentes bei diesen relativen Messungen nicht in Betracht kommen, so gewinnt man auch hier wieder den Vorteil, daß man nur an einem Nonius abzulesen braucht. Der einzige Grund nämlich, mehrere Nonien anzuwenden, könnte der sein, daß man sich dadurch vor etwaigen Ablesungsfehlern zu schützen sucht; allein es würde dies eine nicht praktisch aufgewandte Arbeitsvermehrung sein. Denn, will man schon einmal eine größere Genauigkeit erzielen, so ist es weit richtiger, unter Anwendung eines Nonius zwei Beobachtungen anzustellen als nur eine Beobachtung mit zwei Nonienablesungen, da man im letzteren Falle durch die Verdoppelung der

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 277

Arbeit nur die Ablesungsfehler, im ersteren dagegen zugleich auch diejenigen der Einstellung trifft, die, zumal bei der Bestimmung der Dispersion, weit erheblicher sind als jene.

Noch ein Punkt indessen scheint bei der hier vorgeschlagenen Art der Bestimmung der Dispersion Schwierigkeiten zu machen. Damit nämlich das Verfahren theoretisch berechtigt ist, ist es offenbar notwendig, daß die verschiedenen Einstellungen auf die zu vergleichenden Farben genau bei derselben Temperatur gemacht werden, eine Bedingung, die mit einem gewöhnlichen Prisma nicht so leicht zu erfüllen sein dürfte. Man entgeht dieser Schwierigkeit sehr einfach in folgender Weise. Man benutzt wieder wie früher einmal das nach links und einmal das nach rechts abgelenkte Spektrum, stellt also zunächst im ersten, jedesmal unter Anmerkung der Temperatur, nach und nach auf alle in Frage kommenden Farbengattungen ein und verfährt dann genau so im rechten Spektrum. Der Winkelunterschied zweier entsprechenden Einstellungen stellt dann die doppelte Ablenkung des betreffenden Strahles für das Mittel der beiden Einstellungstemperaturen dar. So erhält man die Ablenkungen für die verschiedenen Farben allerdings nicht ganz genau für dieselbe Temperatur — was ja übrigens bei dem gewöhnlichen Verfahren auch nie der Fall ist — indessen kann man die Zimmertemperatur leicht so regulieren, daß die verschiedenen Temperaturmittel höchstens einige Zehntel eines Grades auseinanderliegen, so daß es also nur einer ganz geringfügigen Korrektur bedarf, um alle Farben auf dieselbe mittlere Temperatur zu reduzieren.

Das folgende Beispiel wird das Gesagte näher erläutern.

Tabelle VIII.

Bestimmung der Dispersion des Wassers. Thermometer- und Spektrometerablesungen.

| Farbe | Einstellung links | | | Einstellung rechts | | |
|-------|-------------------|--------------------------|-----------|--------------------|-------------------------|-----------|
| | t °C | Ablesung | Differenz | t °C | Ablesung | Differenz |
| A | 15,2 | 327 ⁰ 00' 45" | 3' 55" | 16,5 | 16 ⁰ 36' 10" | 4' 10" |
| a | 15,3 | 326 56 50 | 3 25 | 16,4 | — 40 20 | 3 25 |
| B | 15,5 | — 53 25 | 3 30 | 16,2 | — 43 45 | 3 55 |
| C | 15,8 | — 49 55 | 9 10 | 15,6 | — 47 40 | 9 15 |
| D | 16,3 | — 40 45 | 11 00 | 15,5 | — 56 55 | 11 15 |
| E | 16,1 | — 29 45 | 9 35 | 15,3 | 17 08 10 | 9 30 |
| F | 16,1 | — 20 10 | 17 15 | 15,7 | — 17 40 | 17 50 |
| G | 15,7 | — 02 55 | 14 10 | 15,7 | — 35 30 | 14 20 |
| H | 16,2 | 325 48 45 | | 15,6 | — 49 50 | |

Die Buchstaben links bedeuten die betr. Fraunhofer'schen Linien. Aus diesen Ableseungen berechnen sich bei dem schon oft erwähnten Werte des brechenden Winkels. $\varphi = 62^{\circ} 40' 28''$, auf dessen genauen Wert es übrigens hierbei nicht ankommt, die folgenden Werte der Brechungsexponenten für die danebenstehende Farbe und Temperatur:

Tabelle IX.
Unkorrigierte Brechungsexponenten des Wassers.

| Farbe | $t^{\circ}C$ | n |
|-------|--------------|----------|
| A | 15,85 | 1,329275 |
| a | 15,85 | 1,330091 |
| B | 15,85 | 1,330781 |
| C | 15,70 | 1,331530 |
| D | 15,90 | 1,333386 |
| E | 15,70 | 1,335626 |
| F | 15,90 | 1,337544 |
| G | 15,70 | 1,341064 |
| H | 15,90 | 1,343917 |

Reduziert man alle diese Messungen auf die mittlere Temperatur von $15,8^{\circ}C$, wobei wegen der geringen Intervalle für alle Farben dieselbe Korrekptionsgröße pro Grad in Rechnung gebracht werden kann, so erhält man $n_n^{15,8^{\circ}} = 1,333339$, während sich nach der Tabelle VII oder der Formel 1) $n_n^{15,8^{\circ}} = 1,333333$ ergibt, so daß man also schließlich noch, um die relativen Zahlen zu absoluten zu machen, an allen eine Korrektion von 6 Einheiten der 5. Dezimale anzubringen hat. Das gibt dann folgende

Tabelle X.
Wirkliche Werte des Brechungsexponenten des Wassers bei $15,8^{\circ}C$.

| | |
|---|---------|
| A | 1,32922 |
| a | 1,33003 |
| B | 1,33072 |
| C | 1,33146 |
| D | 1,33333 |
| E | 1,33556 |
| F | 1,33749 |
| G | 1,34100 |
| H | 1,34386 |

Ein großer Vorzug des hier angewandten Verfahrens besteht darin, daß man stets eine klare Vorstellung von der Größe der Einstellungsfehler hat, was nun so wichtiger ist, als diese, zumal wenn das

II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 279.

Augen schon etwas ermüdet ist, oft eine ganz erstaunliche Größe annehmen. Schon in der Tabelle VIII sieht man aus der Vergleichung der mit aufgeführten Differenzen, daß die Unterschiede in beiden Spektren, die eigentlich gleich sein sollten — die kleinen Temperaturunterschiede kommen hier kaum in Betracht —, einmal um $25''$ und ein anderes Mal sogar um $35''$ von einander abweichen; und ich habe mich vergeblich bemüht, eine Beobachtungsreihe zu erhalten, die geringere Differenzen aufwies. Diese Unsicherheit der Einstellung ist vorherrschend eine Folge der mangelhaften Achromasie der Linsensysteme meines Spektrometers, infolge deren immer nur einige Teile des Spektrums scharf in die Ebene des Fadenkreuzes fallen, während die anderen dann gegen letzteres eine mehr oder weniger große Parallaxe zeigen, die natürlich die Einstellung höchst unsicher machen muß.

Daß übrigens auch ein so ausgezeichnete Beobachter wie v. d. Willigen erheblich mit diesem Übelstande zu kämpfen hatte, zeigt die in der folgenden Tabelle gegebene Zusammenstellung zweier Beobachtungsreihen dieses Forschers,¹⁾ deren jede übrigens gleichfalls schon das Mittel aus zwei Einstellungsreihen ist, mit einer ähnlichen von Fraunhofer²⁾ und mit der meinigen.

Tabelle XI.

Dispersion des Wassers nach verschiedenen Beobachtern.

| | v. d. Willigen 16,58° C | | v. d. Willigen 22,37° C | | Fraunhofer 18,75° C | | Walter 15,8° | |
|---|----------------------------|----------|----------------------------|----------|------------------------|----------|-----------------|----------|
| | <i>n</i> | <i>d</i> | <i>n</i> | <i>d</i> | <i>n</i> | <i>d</i> | <i>n</i> | <i>d</i> |
| A | 1,32921 | | 1,32876 | | — | | 1,32922 | |
| a | 1,33000 | 79 | 1,32966 | 90 | — | (83) | 1,33003 | 81 |
| B | 1,33064 | 64 | 1,33031 | 65 | 1,33098 | (66) | 1,33072 | 69 |
| C | 1,33142 | 78 | 1,33101 | 70 | 1,33171 | 73 | 1,33146 | 74 |
| D | 1,33332 | 190 | 1,33282 | 181 | 1,33358 | 187 | 1,33333 | 187 |
| E | 1,33553 | 221 | 1,33502 | 220 | 1,33585 | 227 | 1,33556 | 223 |
| F | 1,33741 | 188 | 1,33698 | 196 | 1,33779 | 194 | 1,33749 | 193 |
| G | 1,34077 | 336 | 1,34049 | 351 | 1,34126 | 347 | 1,34100 | 351 |
| H | 1,34361 | 284 | 1,34338 | 289 | 1,34416 | 290 | 1,34386 | 286 |
| | <i>s</i> = 1440 | | <i>s</i> = 1462 | | <i>s</i> = 1467 | | <i>s</i> = 1464 | |

Vergleicht man bei den angeführten Beobachtern die Unterschiede *d* zwischen je zwei unter einanderstehenden Brechungsexponenten sowie auch die Gesamtsumme *s* derselben, die die Dispersion des

1) v. d. Willigen, Pogg. Ann. 122, 191, 1864.

2) Fraunhofer, Landolt's Tabellen p. 205.

ganzen Spektrums, $n_H - n_I$, darstellt — dort wo Fraunhofer nicht beobachtet hat, habe ich bei ihm (in Klammern) das Mittel aus den drei anderen Reihen genommen —, so sieht man, daß im allgemeinen die von mir gefundenen Ziffern den Mittelwerten der anderen Beobachter ziemlich nahe kommen, so daß ich also keinen Grund habe, meine Messungen für die schlechtesten zu halten. Nichtsdestoweniger gebe ich mich durchaus nicht der Meinung hin, daß die in Tabelle X und XI enthaltenen Werte der Brechungsexponenten des Wassers von 15,8° C. sämtlich den wahren Werten bis auf eine Einheit der 5. Dezimale nahe kommen, wie ich dies von den früher bestimmten Werten von n_D glaube. Immerhin scheint aber soviel sicher, daß wegen des zuverlässigen Wertes von n_D auch die anderen Ziffern durch diese Messungen ihrem wahren Werte so nahe als möglich gebracht worden sind: und ich zweifle auch nicht daran, daß ich auf diesem so einfachen relativen Wege die Brechungsexponenten der übrigen Farben des Spektrums mit derselben Genauigkeit wie mittels des absoluten Verfahrens erhalten haben würde, wenn die optische Ausrüstung meines Meyerstein'schen Spektrometers in Bezug auf Achromasie die Vollkommenheit besessen hätte, wie ich sie schon an anderen Instrumenten angetroffen habe.

Allerdings scheint es, als ob man die Winkel zwischen den einzelnen Fraunhofer'schen Linien auch durch Anwendung des Repetitionsverfahrens genauer erhalten könnte: indessen ermüdet das Auge, weil es dabei fortwährend ins Spektrum zu sehen und sich bald auf die eine, bald auf die andere Farbe zu akkommodieren hat, so schnell, daß die Einstellungen noch weit unsicherer werden als bei dem oben benutzten Verfahren, wo zwischen zwei Einstellungen ja immer eine Ablesung fällt.

Hamburg, physikalisches Staatslaboratorium, den 1. Mai 1891.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [9](#)

Autor(en)/Author(s): Walter B.

Artikel/Article: [I. Über die lichtverzögernde Kraft gelöster Salzmoleküle. II. Ein Verfahren zur genaueren Bestimmung von Brechungsexponenten. 245-280](#)