

III.

Ueber die Abhängigkeit der Brechungsexponenten anomal dispergirender Medien von der Concentration der Lösung und der Temperatur.

Von Dr. G. Sieben.

(Hierzu Taf. III.)

In dem ersten Theil dieser Abhandlung werde ich mit Rücksicht auf die Untersuchungen des Herrn v. Lang*) zeigen, daß der absolute Werth der Brechungsexponenten concentrirter alkoholischer Cyaninlösungen in erster Linie eine Function des durch die Temperatur bedingten Cyaningehaltes der Lösung ist. Im Anschluß an diese Versuche, welche ich theilweise schon in einer vorläufigen Mittheilung**) publicirt habe, theile ich für mehrere Cyaninlösungen die Brechungsexponenten nach der spectralen Methode und nach der Methode der totalen Reflexion mit. Der zweite Theil befaßt sich insbesondere mit dem Einfluß der Temperatur auf die Brechungsexponenten solcher Cyanin- und Fuchsinlösungen, welche keinen überschüssigen Farbstoff enthalten. Die Anregung zu diesem Theile verdankte ich Herrn Professor Ketteler.

*) v. Lang, Ber. d. Wien. Akad. d. W. Bd. 84, Abt. II, S. 361, 1881.

**) Sieben, Ber. d. naturw. Gesellsch. zu Aachen 1882, Separatabdr. — Karl's Rep. Bd. 18, S. 737, 1882.

Die Versuche sind im Sommer 1882, theilweise schon im Sommer 1881 in dem physikalischen Laboratorium des Polytechnikums zu Aachen angestellt, und ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Wüllner für die freundliche und wohlwollende Unterstützung, welche derselbe mir in ausgedehntem Malse zu Theil werden liefs, meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Neuerdings habe ich die Untersuchungen wieder begonnen und gedenke dieselben nach der fehlenden Seite fortzusetzen.

I.

1) Es wird von Interesse sein, das bis jetzt Bekannte über die Constitution des Cyanins, welches ja vorzugsweise als anomal dispergirendes Mittel zu solchen Untersuchungen dient, sowie dessen Verhalten zu Lösungsmitteln vorausszuschicken. Von Williams *) wurde dasselbe 1860 zuerst dargestellt. Nach einer Untersuchung von A. W. Hofmann besteht die krystallisirte Verbindung aus einem nach der Formel $C_{30}H_{39}N_2J$ zusammengesetzten Jodür, welchem eine Spur des homologen Jodürs $C_{28}H_{35}N_2J$ beigemischt ist, eine Zusammensetzung, die später von Williams bestätigt wurde. Nadler und Merz**) fanden dafür letztere Formel: $C_{28}H_{35}N_2J$. Es scheinen demgemäfs zwei Farbstoffe zu existiren, nämlich das Hofmann'sche *Lepidin-Jodcyanin*, $C_{30}H_{39}N_2J$ (aus der Fabrik von Menier in Paris bezogen) und das *Chinolin-Jodcyanin*, $C_{28}H_{35}N_2J$ (von Müller in Basel bezogen). Das nach der letzten Formel zusammengesetzte ist das „Cyanin par excellence“, das Cyanin, welches zu optischen Zwecken verwendet wird; es wird kurz *Jodcyanin*, im Handel auch *Chinolinblau* genannt. Die zuletzt genannten Autoren zählen nicht weniger als 7 Cyaninverbin-

*) Vgl. Will, Jahresber. d. Chemie 1860, S. 735.

**) Will, Jahresber. d. Chemie 1867, S. 512 und Wagner, Jahresber. d. chem. Technol. 1866, S. 618.

dungen auf, welche nicht alle intensiv gefärbt sind, ein Theil sogar farblos ist.

Von Wichtigkeit scheint mir noch das von Beiden über die Löslichkeit des Cyanins in Alkohol Gesagte : Das Jodcyanin, $C_{28}H_{35}N_2J$, bildet je nach der Concentration und Temperatur der alkoholischen Lösung im Wassergehalt sich unterscheidende messinggelbe bis bronzefarbene krystallinische Körner oder cantharidengrün schillernde Prismen und Schuppen. Es ist in Aether und kaltem Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich in *heißem* Weingeist und schmilzt unter Wasserverlust bei 100° zu einer bronzefarbenen, beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinisch erstarrenden Masse. Auf 110° bis 120° erhitzt findet keine weitere Gewichtsabnahme statt. Kalter Weingeist löst kaum **1 Procent**, färbt sich aber tief dunkelblau.

Es geht daraus hervor, daß man das Cyanin in heißem Alkohol lösen kann, ohne daß es eine Zersetzung erfährt, welches in so fern von Wichtigkeit ist, als alkoholische Cyaninlösungen, die anomale Dispersion zeigen sollen, durch Erwärmen auf ihre stärkste Concentration gebracht werden müssen. Bei Fuchsin ist dieß nicht unbedingt nöthig, doch gelangt man durch Erwärmen rascher zum Ziel. Um zu optischen Zwecken ein, wenigstens einigermaßen homogenes Präparat zu erhalten, ist es nöthig, das käufliche Cyanin*) mehreremal aus Alkohol umzukrystallisiren. Beim Herstellen einer concentrirten Lösung durch Erwärmen bemerkt man einen eigenthümlichen, weder dem Alkohol, noch dem festen Cyanin charakteristischen Geruch, der in dem Maße verschwindet, je öfter man die Flüssigkeit von den Krystallen abgießt und diese wieder in frischem Alkohol löst. Die zuerst abgegossene Flüssigkeit giebt eine dunkle, bronzefarbene klebrige Masse, die sich wieder mit tief dunkelblauer Farbe und zwar sehr leicht in Alkohol löst. Das durch dreimaliges Umkrystallisiren in cantharidengrünen Schuppen erhaltene

*) Kahlbaum in Berlin; Schuchhardt in Görlitz; Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

geruchlose Präparat löst sich in kaltem Alkohol weit schwieriger als das ursprüngliche Präparat. Den verschiedenen Präparaten ist es wohl zuzuschreiben, daß mir seiner Zeit in Aachen*) die Herstellung einer Cyaninlösung starker Concentration auf kaltem Wege nach dem Ketteler'schen Verfahren nicht gelungen ist**). Den Versuch stellte ich zweimal an, zuerst mit dem ursprünglichen Präparat (von Schuchhardt in Görlitz bezogen), dann mit frisch umkrystallisiertem Cyanin. Aber auch das ursprüngliche Präparat ist wie anzunehmen von dem des Herrn Ketteler verschieden gewesen.

Die Löslichkeit des Cyanins in Schwefelkohlenstoff und Benzol ist eine geringe. Dagegen löst sich dasselbe mit großer Heftigkeit in Chloroform, ohne aber aus demselben zu krystallisiren. Es entsteht eine bronzefarbige teigige Masse, die ausgezogen nur rothes Licht durchläßt, die bei völliger Verdunstung des Chloroforms hart und spröde wird und sich wieder unverändert in Alkohol löst und auskrystallisirt.

Da ich den Cyaniningehalt der Lösungen durch Abdampfen des Alkohols bestimmt, und ich bei meinen neuerdings angestellten Krystallisationsversuchen einen Fehler, der mir früher entgangen ist, in diesem Verfahren entdeckt habe, so mache ich auf denselben, als in diesen Abschnitt gehörig, hier aufmerksam. Dampft man die Lösung in einem Luftbad durch Erhitzen auf 70° ab, so bildet sich bei vorsichtigem Verfahren zuletzt eine Cyaninhaut, unter welcher noch Alkohol zurückbleibt, auch wenn man noch einige Zeit erwärmt und dann durch das Wassergebläse Luft saugt. Bläht sich aber das Cyanin auf, so findet man stets ein geringeres Gewicht. Da ich bei diesen Bestimmungen das Aufblähen vermieden habe, so ist durchweg der Cyaniningehalt der Lösungen (namentlich der concentrirteren) als zu groß gefunden. Bei Fuchsin ist dieß weniger der Fall.

*) Ich habe die Krystallisationsversuche erst jetzt angestellt.

**) Vgl. Tabelle V und VI.

Aus folgender Tabelle ist für Cyanin das eben Gesagte deutlich zu ersehen. Beweist schon die anfangs raschere Gewichtsabnahme, daß es nur Alkohol ist, der verdunstet, nicht etwa Cyanin, so geht es noch eclatanter daraus hervor, daß eine Gewichtszunahme wieder eintritt, wenn man abermals in Alkohol löst. Der Kolben wurde ruhig auf der Wage stehen lassen und in größeren Zeiträumen gewogen.

Tabelle I.

1884	Kolben + Cyanin		1884	Kolben + Cyanin	
17/II	27,9697 g	In Intervallen von circa 2 zu 2 Stunden.	20/II	27,9644 g	Wieder in Alkohol gelöst; gab eine Blase beim Abdampfen
	9680		21/II	9570	
	9962		22/II	9553	
	9623		24/II	9540	
19/II	9576		24/II	9696	Wieder in Alkohol gelöst, keine Blase beim Abdampfen.
20/II	9566				Luft gesogen als noch steifflüssig.

Berechnet man aus dem ersten Gewicht vom 17/II und aus dem vom 20/II (27,9566) den Procentgehalt der Lösung, so erhält man im ersten Fall 1,41 Proc. und im zweiten 1,28 Proc.

2) Die Apparate.

Zur Messung der Brechungsexponenten standen mir drei Spectrometer von Meierstein zur Verfügung, ein großes, mit einem in 6 Min. getheilten Kreis und Mikroskop mit Trommel, woran 2 Secunden abgelesen werden konnten; ein mittleres und ein kleines, die je 10 Secunden abzulesen gestatteten. Ersteres diente zur Bestimmung der Exponenten nach der Methode der minimalen Ablenkung; die beiden anderen wurden zur Bestimmung derselben nach der Methode der totalen Reflexion benutzt und in der später zu besprechenden Weise combinirt.

Das Kundt'sche Prisma hatte einen brechenden Winkel

von beiläufig 45°. Durch die Oeffnung des mit Hausenblase aufgeleimten Deckels ragte luftdicht ein in 0,1^o getheiltes Thermometer in den Hohlraum. Beim Erwärmen wurde außerdem ein Capillarröhrchen in den Luftraum eingeführt.

Das Prisma, welches zu den Versuchen der totalen Reflexion diente, war ein breites und hohes, an keiner Seite matt geschliffenes Flintglasprisma, auf dessen eine Fläche der ganzen Ausdehnung nach ein Hohlgefäß von circa 15 bis 20 ccm Inhalt, aus Gummiplatten ausgeschnitten, geleimt war. Dasselbe diente zur Aufnahme der Lösung und konnte durch einen Gummistopfen mit eingestecktem Thermometer luftdicht verschlossen werden.

Um zu zeigen, daß die anomale Dispersion von der Menge des aufgelösten Cyanins abhängig ist, und um zu sehen wie dieselbe zunimmt, beziehungsweise abnimmt, wenn sich durch Erwärmen des Alkohols mehr Cyanin löst, oder durch Erkalten ausscheidet, wurde das Erwärmen der viel überschüssiges Cyanin enthaltenden Lösung im Prisma auf dem Spectrometer vorgenommen. Durch ein spiralförmiges, unter das Tischchen des Spectrometers gelegtes dünnes Bleirohr wurde Wasserdampf geleitet und die Platte so tief geschraubt, daß sie das Bleirohr berührte. Um allzurache Wärmeabgabe zu verhindern, war das Prisma mit einer passend durchschnittenen Hülle aus Pappdeckel umgeben, durch deren obere Oeffnung das Thermometer ragte. So konnte nach halbstündigem Erwärmen die Temperatur auf 63 bis 65° constant gehalten werden. Zum Vorthail des Prismas wurde jedoch selten über 55° erwärmt.

Als Lichtquelle benutzte ich neben Sonnenlicht eine Geißler'sche Wasserstoffröhre mit longitudinaler Durchsicht, deren Wasserstoff durch einen großen Rühmkorff mit Quecksilberunterbrecher in's Glühen gebracht wurde. Einigemal wurde auch eine Edelmann'sche Lampe mit Luftgebläse angewendet. Zur Orientirung in den Fraunhofer'schen Linien und zur Bestimmung der Wellenlängen diente mir ein von Herrn Prof. Wüllner freundlichst zur Verfügung gestelltes Constantenbuch, in welchem für ein Flintglasprisma

von $60^{\circ}3'30''$ br. W. die Ablenkungswinkel und Wellenlängen eingetragen waren. Zur Controle wurden die Wellenlängen noch nach der Formel von Christoffel*) aus den Fraunhofer'schen Linien B und F berechnet und in guter Uebereinstimmung gefunden.

Um das Einstellen auf die Fraunhofer'schen Linien zu erleichtern, besonders aber um bei concentrirten Cyaninlösungen die richtigen Linien zu finden, wurde eine Combination von zwei homogenen Gläsern, einem rothen und einem blauen, senkrecht vor den Spalt gebracht, daß das einfallende Lichtbündel durch die horizontale Berührungskante beider Gläser halbtirt wurde. Das blaue Glas (Kobaltglas) ließ Licht von A bis B inclusive und etwa von b ab den übrigen Theil des Spectrums durch; das rothe Glas nur Licht von A bis etwas über B, nicht mehr C, welche letztere auch von Cyaninlösungen starker Concentration absorbtirt wird.

Das benutzte Cyanin stammte aus der Fabrik von Schuchhardt in Görlitz, das Fuchsin aus der von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Wenn es nicht ausdrücklich anders gesagt ist, so ist zu den Versuchen das käufliche Cyanin direct verwendet worden. Als Lösungsmittel benutzte ich Alkohol und Chloroform.

3) Beobachtungsweise. — Fehlergrößen.

a) *Spectrale Methode.* — Das Prisma wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, mit Talg auf dem Tischchen des Spectrometers befestigt, so gestellt, daß die Linien scharf sichtbar waren, der brechende Winkel bestimmt, dann bei minimaler Ablenkung und der herrschenden Temperatur die Brechungsexponenten, darauf erwärmt und die Bestimmung derselben bei fallender Temperatur vorgenommen. Mit Hülfe eines am Fernrohr angebrachten Gauss'schen Oculars wurde sich jedesmal überzeugt, daß die brechende Kante des Prismas senkrecht stand. Sollte festes Cyanin gelöst werden, so wurde das Tischchen mit Prisma heruntergenommen

*) Christoffel, Pogg. Ann. Bd. 117, S. 27.

und geschüttelt. Letzteres kam so immer wieder in dieselbe Stellung. Ein Erwärmungsact nahm bis zur Abkühlung auf die Zimmertemperatur in der Regel $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch. Am Schlusse eines jeden Versuches wurde wieder der br. W. bestimmt, dessen Aenderung höchstens 5 bis 6 Secunden betrug. Die minimale Ablenkung wurde für jede Linie controlirt, beziehungsweise bei einer und derselben Linie in kurzen Zeiträumen revidirt, ebenso die directe Einstellung. Da sich die letztere aber durchaus nicht änderte, so wurde sie nur am Anfang und am Ende einer Versuchsreihe abgelesen. Unsichere Beobachtungen sind in den Tabellen mit einem Stern bezeichnet. Wenn ich auch durch die größte Vorsicht die Beobachtungsfehler auf ein Minimum zu reduciren bestrebt war, so konnte es mir doch nicht gelingen, denjenigen Fehler, der durch den der Zeit nach nicht coincidirenden Moment der Einstellung auf eine Linie mit der Ablesung der Temperatur entstand, vollständig zu beseitigen. Obschon zwischen Einstellung und Ablesung der Temperatur in der Regel kaum 1 Secunde verging, so wurde doch, insbesondere bei hohen Temperaturen, eine etwas zu niedrige Ablesung gemacht. Es dürfte gerade dieser Fehler die Genauigkeit der Brechungsexponenten hoher Temperaturen am meisten beeinflussen. Wenn man noch bedenkt, daß die Fraunhofer'schen Linien im Spectrum concentrirter Lösungen sehr verbreitert erscheinen, so tritt für diese Lösungen noch eine weitere Unsicherheit hinzu. Alles in allem gerechnet glaube ich den durchschnittlichen Fehler auf 6 bis 8 Einheiten der 5. Decimale des Brechungsexponenten annehmen zu müssen.

Die beiden angewendeten Thermometer wurden öfter mit einander verglichen und ihre Nullpunkte zeitweise controlirt.

Da in einer concentrirten Lösung das Licht die äußerste Kante des Prismas zu passiren hat, während es in dünneren Lösungen und im Lösungsmittel mehr in der Mitte desselben durchfällt, so wird man sich fragen, ob die so erhaltenen Exponenten schlechthin mit einander zu vergleichen sind.

Ich habe mich auf die Untersuchung dieser Frage genauer eingelassen und gefunden, daß sowohl für ein Flintglasprisma, als auch für Alkohol im 45° Kundt'schen Hohlprisma*) durchweg dann gröfsere Exponenten sich ergeben, wenn das Licht nahe der brechenden Kante durchfällt, als wenn es seinen Weg durch die Mitte des Prismas nimmt. Es bleibt also bei feststehendem Fernrohr und beim Verschieben des Prismas eine fixirte Linie nicht im Fadenkreuz, wenn man wieder auf's Minimum einstellt; eine Fehlerquelle, die wie mir scheint, bei ähnlichen früheren Untersuchungen unberücksichtigt geblieben ist. Einige der Beobachtungen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die minimale Ablenkung, sowie die Senkrechtstellung der br. Kante wurde genau fixirt und jede Beobachtungsreihe bei derselben Stellung des Prisma's ausgeführt.

Tabelle II.

Flintglasprisma **) br. W. 59°54'0".

Fraunh. Linien	Kante		Mitte		Differenz $\Delta_k - m$
	Ablenkungsw.	Brechungsexp.	Ablenkungsw.	Brechungsexp.	
A	47°22'1"	1,61292	47°21'22"	1,61280	+ 12
a	32'15"	1,61468	31'41"	1,61458	+ 10
B	41'42"	1,61631	41'19"	1,61624	+ 07
F	49°32'54"	1,63523	49°32'0"	1,63508	+ 15.

Tabelle III.

Alkohol, br. W. 44°18'58".

Fraunh. Linien	t	Kante I ganz vorn	t	Kante II etwas zurück	t	Mitte	$K_I - K_{II}$	$K_I - m$	$K_{II} - m$
A	—	nicht sichtbar	20,2	1,35858	20,4	1,35838	—		+ 20
a	20,7	1,35923	—	—	20,7	1,35903	—	+ 20	—
F	20,7	1,36667	20,2	1,36662	20,4	1,36645	+ 5	+ 22	+ 17
G	20,6	1,37065	20,2	1,37041	20,4	1,37027	+ 24	+ 38	+ 14
H ₁	20,6	1,37412	20,2	1,37358	20,4	1,37338	+ 54	+ 74	+ 20.

*) Von Steinheil angefertigt.

**) Nicht dasselbe, welches zu Beobachtungen nach der Methode der totalen Reflexion diente.

Früher habe ich*) sowohl für Alkohol, als für Lösungen in Kundt'schen Prismen von 45° , 30° , 16° br. W. ähnliche Differenzen gefunden, und zwar ergaben diejenigen mit kleinerem br. W. stets größere Exponenten.

Offenbar haben wir es hier mit einer (zufällig) in demselben Sinne wirkenden Fehlerquelle zu thun, die in der convexen (beziehungsweise concaven) Krümmung der die Prismen begrenzenden Flächen zu suchen ist. Diese Vermuthung bestätigten meine im Laufe dieses Sommers mit verschiedenen, mir leihweise von den Herren Schmidt und Haensch in Berlin zur Verfügung gestellten Flintglasprismen von 60° br. W. und mit einem großen Spectrometer von Meierstein angestellten Versuche. Die seitlichen Strahlen des Collimator-Objectivs wurden abgeblendet und nur ein 1,5 cm hohes und 1 cm breites Lichtbündel auf das Prisma fallen lassen. Alle Prismen, mit Ausnahme eines einzigen, ergaben Differenzen in demselben Sinne wie oben, und zwar schwankten dieselben für $D_{\text{Kante-Mitte}}$ zwischen $+ 0'10''$ und $+ 1'29''$; das eine ergab eine negative Differenz: $D_{\text{Kante-Mitte}} = - 2'29''$. An der Kante wurden die Prismen immer so gestellt, daß kein Licht vorbeiging, sondern alles noch auf's Prisma fiel.

Die positiven Differenzen entsprechen Prismen mit convexer, die negativen solchen mit concaver Krümmung der Flächen, wie eine Prüfung mit Hülfe der Newton'schen Farbenringe erkennen liefs. Nachdem die Herren Schmidt und Haensch an ihren Schleifvorrichtungen den Fehler eliminirt hatten, wurde ein Kundt'sches Hohlprisma von 30° br. W. angefertigt, bei welchem die erwähnten Differenzen nicht vorhanden sind und welches an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig läßt.

Bei dem zu diesen Untersuchungen dienenden und mit dem erwähnten Fehler behafteten Hohlprisma suchte ich denselben dadurch zu eliminiren, daß ich, wie schon gesagt, dem Prisma in einer Versuchsreihe immer wieder dieselbe

*) Dissertation, Bonn 1879, S. 44.

Stellung gab, wenn es einmal vom Spectrometer genommen werden mußte. Für dünnere Lösungen und das Lösungsmittel gab ich ihm nur annähernd diese Stellung, weil die Linien dann schärfer zu sehen waren, wenn das Licht weiter hinten durchfiel. Die Differenzen für diese Stellungen sind jedoch bei weitem nicht so groß wie in Tabelle III, wo ziemlich extreme Durchgänge genommen wurden, so daß die Exponenten immerhin unter sich verglichen werden können.

b) *Methode der totalen Reflexion.* — Da durch Vergleichung der Brechungsexponenten nach dieser Methode und nach der Methode der minimalen Ablenkung die Hinfälligkeit von v. Lang's Behauptung — daß nämlich für stark absorbirende Medien die letztere nicht angewendet werden könne*) — constatirt werden sollte, so wurde im Princip sein eigenes Beobachtungsverfahren eingeschlagen. Die Apparate weichen etwas ab.

Der Reflexionsapparat bestand aus dem erwähnten Flintglasprisma mit aufgeleimtem Hohlgefäß. Derselbe wurde auf dem Tischchen des einen kleinen Meierstein'schen Apparates (I) mit Talg befestigt, senkrecht gestellt und so vor dem zweiten Spectrometer (II) aufgestellt, daß die Strahlen, welche aus dem Beobachtungsfernrohr traten, senkrecht zur Axe des Prismas des Reflexionsapparates auffielen. Das Prisma auf dem Spectrometer II war ein Flintglasprisma vom br. W. $60^{\circ}3'30''$ (dasselbe, mit welchem die Ablenkungswinkel für die Fraunhofer'schen Linien in dem Constantenbuch bestimmt waren). Die Axen der beiden Fernröhre von I und II lagen parallel den Theilkreisen und in derselben Horizontalebene. Die der total reflectirenden Fläche gegenüber liegende Kante und die brechende Kante des Prismas auf II standen nach derselben Richtung. Durch Drehen des Reflexionsapparates (des Tischchens) auf dem Spectrometer I und eventuell des Prismas auf II gelingt es, nach einiger Uebung eine solche Stellung zu finden, wo die Grenze der totalen Reflexion zunächst mit bloßem Auge,

*) v. Lang, l. c.

dann durch das Fernrohr von schwacher Vergrößerung auf I zu beobachten und der Reihe nach mit jeder Fraunhofer'schen Linie zur Coïncidenz zu bringen ist. Da jedoch die Vergrößerung eine zu starke war, so nahm ich, nachdem die Apparate richtig standen, das Fernrohr vom Spectrometer II herunter und ließ das vom Prisma erzeugte Spectrum direct auf den Reflexionsapparat fallen. War durch Drehen des Reflexionsapparates die Grenze mit einer Fraunhofer'schen Linie zur Coïncidenz gebracht, so wurde das Fadenkreuz des Fernrohrs I darauf eingestellt und hierauf jedesmal die Senkrechtstellung gegen die Prismenfläche mit Hülfe des am Fernrohr angebrachten Gauß'schen Oculars gemacht. Aus beiden Ablesungen ergab sich der Austrittswinkel i .

Die Winkel des Reflexionsprismas sind genau mit Hülfe des großen Spectrometers, sowohl nach der Gauß'schen Methode, als durch Reflexion des Spaltbildes, bestimmt worden. Als Mittel wurde gefunden :

$$\begin{array}{ccc} \alpha & \beta & \gamma \\ 59^{\circ}58'38'' & 60^{\circ}3'52,5'' & 59^{\circ}57'18''. \end{array}$$

Die total reflectirende Fläche war, sowohl bei den Bestimmungen der Indices für das Prisma, als auch bei denjenigen für die Lösungen, die dem Winkel β gegenüberliegende. Der Winkel γ stand nach der Seite der einfallenden, der Winkel α nach der der austretenden Strahlen.

Um Uebung und Sicherheit in der Bestimmung der Brechungsexponenten nach dieser Methode zu erlangen, machte ich eine große Anzahl Beobachtungen für Flintglas, Alkohol und Cyaninlösungen, ehe ich zu den definitiven Messungen schritt. Für die beiden erstgenannten Medien ist die Grenze der totalen Reflexion in allen Theilen des Spectrums mit genügender Schärfe zu sehen, besonders wenn dieselbe in Bewegung begriffen ist. Für Cyaninlösungen ist aber die Einstellung mit Schwierigkeiten verknüpft und ist für das Absorptionsgebiet bei Lösungen über eine gewisse Concentration hinaus unmöglich. Man ist also auch bei der Anwendung dieser Methode in der Concentration der Lö-

sungen beschränkt, und zwar beschränkter als bei der minimalen Ablenkung. Für sehr concentrirte Lösungen (etwa solchen auf warmem Wege erhalten) ist überhaupt nichts von totaler Reflexion, auch in dem rothen Theil des Spectrums, wahrzunehmen.

Um die Temperaturschwankungen, die durch die Beleuchtung der Nonien entstanden, zu vermeiden, wurde mit Hülfe einer Linse von großer Brennweite von einem entfernt angebrachten Argand'schen Brenner Licht auf die Nonien geworfen. Es sind hier jedoch geringe Temperaturänderungen sowie auch geringe Aenderungen in der Concentration nicht von merklichem Einfluß auf den Brechungsexponenten.

Die einzelnen Einstellungen, von welchen mindestens 6 auf eine Linie gemacht wurden, variirten manchmal bis zu ± 40 Secunden. Diese Unsicherheit stieg für die Regionen, in welchen die Grenze nicht deutlich zu sehen war, oft bis zu ± 1 Minute 20 Secunden. Im letzten Fall wurden dann 10 bis 12 Einstellungen gemacht (d. h. die Grenze immer wieder von neuem coincidiren lassen). Eine Differenz von 10 Secunden im Austrittswinkel i hat bei Glas einen Einfluß von 3 bis 4 Einheiten, bei einer Flüssigkeit von 2 bis 3 Einheiten auf die 5. Decimale des Exponenten. Es sind somit die nach dieser Methode bestimmten Indices, unter Berücksichtigung der oft wiederholten Einstellungen und des sehr geringen Einflusses der Temperatur, als in denselben Grenzen sicher anzunehmen, wie die nach der Methode der minimalen Ablenkung bestimmten. Im übrigen würde auch schon die 4. Decimale hinreichend sein, die vollkommene Uebereinstimmung der Brechungsexponenten nach den beiden Methoden zu verificiren.

4) Resultate nach der spectralen Methode.

A. *Cyanin in Alkohol.*

a) Die concentrirten Cyaninlösungen auf kaltem Wege, d. h. ohne Erwärmen des Alkohols erhalten, ergeben mit

geringen Unterschieden, welche hauptsächlich durch die verschiedenen Cyanin- und Alkoholpräparate bedingt sind, für dieselben Temperaturen identische Exponenten, ohne daß eine Anomalie wahrzunehmen ist.

Das Prisma wurde mit einer auf überschüssigem Cyanin gebildeten Lösung bei einer Zimmertemperatur von 20° C. gefüllt, noch festes Cyanin hinzugethan und folgende Exponenten beobachtet.

Tabelle IV.

Den 28. VI 82.

Fraunh. Linien	t		Dieselbe Lösung nach 5 stünd. Stehen und mehrfach. Schütteln		Am folgenden Tag untersucht	
A	19,4	1,36302	19,6	1,36210	18,2	1,36230
a	19,8	1,36387	19,6	1,36336	18,5	1,36333
B		—	19,6	1,36464	18,5	1,36444
G	19,8	1,37105	19,7	1,37105	18,5	1,37134.

Für zwei Lösungen nach dem von Ketteler*) angewandten Verfahren, durch Ausdrücken einer Quantität in einem Beutelchen sich befindenden und in kaltem Alkohol erweichten Cyanin, erhielt ich folgende Resultate :

Tabelle V.

Den 30. VI 1882.

Säckchen mit 3 g Cyanin 3 Tage in 80 ccm Alkohol, bei $t = 23^{\circ}$
ausgedrückt. Cyaningehalt 1,1 Proc.

t	A	t	a	t	B	t	G	t	H ₁
19,8	1,36120	19,8	1,36231		—		—		—
19,7	1,36127	19,7	1,36238	19,7	1,36345	19,8	1,37082	19,8	1,37411.

*) Ketteler, Wied. Ann. Bd. 12, S. 481, 1881. Das Verfahren wurde erst später von Pulfrich, Wied. Ann. Bd. 16, S. 341, 1882 veröffentlicht.

Tabelle VI.

Den 4. VII. 1882.

Säckchen mit 3 g frisch umkrystallisirtem Cyanin 18 Stunden in 25 ccm
Alkohol. Cyaningealt 1,2 Proc.

t	A	t	a	t	B	t	G	t	H ₁	Mitte des Grün
22,8	1,36150	22,6	1,36286	22,5	1,36424	22,4	1,37042	—	—	—
22,2	1,36178	22,2	1,36302	22,2	1,36437	22,2	1,37064	—	—	—

Am folgenden Nachmittag

20,8 | 1,36216 | 20,8 | 1,36334 | 20,8 | 1,36462 | 20,6 | 1,37174 | 20,7 | 1,37482 | 20,8 | 1,36387 *

v. Lang *) fand für die Exponenten der oben beobachteten Fraunhofer'schen Linien dreier concentrirter Lösungen nach der Methode der totalen Reflexion folgende Werthe :

Tabelle VII.

	t	A	t	a	t	B	t	G
Lösung								
I	16,7	1,3627	16,7	1,3653	17,8	1,3661	18,2	1,3732
II		—		—	18,3	1,3652	18,3	1,3711
III	19,2	1,3611	19,2	1,3631	19,2	1,3646	19,2	1,3715.

b) Die concentrirten Lösungen, welche durch Erhitzen des Alkohols erhalten werden, ergeben dem absoluten Werthe nach wesentlich von obigen verschiedene Indices. Erhitzt man eine überschüssiges Cyanin enthaltende Lösung auf dem Spectrometer, so sieht man, wie mit zunehmender Temperatur die Anomalie zunimmt. Die Exponenten der einzelnen Linien nehmen mit zunehmender Temperatur zu, bis zu dem Moment, wo alles Cyanin in Lösung gegangen ist, von da ab findet mit Temperaturerhöhung eine regelrechte Abnahme statt. Aus nachstehender Tabelle VIII ist also zu ersehen, wie von 52,5

*) v. Lang, l. c.

bis 32° die Exponenten von A *) der Temperaturabnahme entsprechend zunehmen, weil bis dahin die Concentration der Lösung dieselbe bleibt. Nun beginnt die Krystallisation. A ist nicht mehr sichtbar, erst bei $26,8^{\circ}$ ist es wieder wahrzunehmen. Die Exponenten nehmen nun aber, weil sich fortwährend Cyanin ausscheidet, mit abnehmender Temperatur rasch ab und sind für die kalte Lösung wieder nahezu ihrem ursprünglichen Werthe gleich.

Die Quantität des in Lösung enthaltenen Cyanins ist für correspondirende auf- und absteigende Temperaturen nicht dieselbe. Die Krystallisation beginnt in der Regel nach kurzer Zeit ($1\frac{1}{2}$ Stunde), etwa zwischen 32° und 29° . Bei 35° fallend ist sicher noch alles Cyanin in Lösung, während bei 35° steigend die gelöste Quantität noch weit von dem Maximum entfernt ist, wie auch ein späterer Versuch zeigt. Die Temperatur wurde etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde auf 53° constant gehalten. Der Exponent für $50,6^{\circ}$ ist bei steigender Temperatur beobachtet; es war also bei $50,6^{\circ}$ noch nicht alles Cyanin in Lösung, denn der Exponent für $52,5^{\circ}$ ist größer. Aus der Gleichheit der Exponenten, z. B. für $50,6$ (steigend) und $22,3^{\circ}$ (fallend) ist nicht auf gleiche Concentration der Lösung zu schließen. Die Größe des ersten ist durch die hohe Concentration, die des zweiten durch die tiefe Temperatur bedingt; bei ersterem wirkt die hohe Temperatur, bei letzterem der geringe Cyaningehalt der Lösung verkleinernd. (Siehe Tabelle VIII, S. 156.)

*) Andere Linien waren leider nicht beständig sichtbar. Da A schon bedeutend anomal dispersirt wurde, also im violetten Theil des Spectrums lag, so war es nur unter Vorsetzung des rothen Glases gut, aber sehr verbreitert, zu sehen.

Tabelle VIII.

Den 5. VI 1882.

A		Bemerkungen	a		Bemerkungen	B		G		H ₁	
50,6	1,36849	bei steig. Temp. beob.	—	—		—	—	—	—	—	—
52,5	36863	bei fallender Temp. beob.	—	—		—	—	—	—	—	—
49,1	37035	scharf	—	—		—	—	—	—	—	—
47,6	37112	"	—	—		—	—	—	—	—	—
46,3	37139	"	—	—		—	—	—	—	—	—
45,2	37212	"	—	—		—	—	—	—	—	—
43,8	37242	"	—	—		—	—	—	—	—	—
39,0	37421	"	—	—		—	—	—	—	—	—
35,4	37457	"	—	—		—	—	—	—	—	—
32,0	37503	schwach	—	—		—	—	33,0	1,37046	—	—
31,0	—	Keine Linien sichtbar, selbst A nicht.	—	—		—	—	—	—	—	—
29,0	—		—	—		—	—	—	—	—	—
26,8	37490	schwach	—	—		—	—	—	—	—	—
24,1	37334	sehr scharf	23,3	1,37400	Jetzt erst zum Einstellen sichtbar	—	—	—	—	—	—
24,0	37258	"	23,2	37369	scharf	—	—	—	—	—	—
23,8	37239	"	23,0	37308	"	—	—	—	—	—	—
23,4	37163	"	22,7	37241	"	—	—	—	—	—	—
23,3	37163	rasch	22,4	37173	"	—	—	—	—	—	—
23,0	37088	nach 23,4 scharf	22,3	37098	"	—	—	—	—	—	—
22,6	36994	"	22,3	37074	"	—	—	—	—	—	—
22,4	36933	"	22,3	37043	³ / ₄ Std. nach der Erwärmung scharf	—	—	—	—	—	—
22,3	36850	"	22,2	37023	"	—	—	—	—	—	—
22,2	36807	³ / ₄ Std. nach der Erwärmung scharf	22,1	36977	"	—	—	—	—	—	—
22,1	36781	scharf	22,0	36951	"	—	—	—	—	—	—
22,1	36770	3-5 Min. später	22,0	36832	"	—	—	—	—	—	—
22,0	36649		22,0	36812	"	—	—	—	—	—	—

Am anderen Morgen :

20,4	1,36262	sehr scharf	20,5	1,36379	scharf	20,6	1,36486	20,2	1,37199	—
20,5	1,36250	"	20,6	1,36367	"	20,7	1,36480	20,5	1,37164	—

Am anderen Nachmittag (also 24 Std. seit der Erwärmung gestanden) :

20,9	1,36235		21,0	1,36341	scharf	21,1	1,36462	21,1	1,37144	21,2	1,37713
------	---------	--	------	---------	--------	------	---------	------	---------	------	---------

Um einen Begriff von der Anomalie dieser Lösung zu bekommen, theile ich sowohl für 53°, wo also alles Cyanin gelöst war, als auch 24 Stunden nach dem Aufhören des Erwärmens für 20,5° die Brechungsexponenten der Mitten der einzelnen Spectralfarben mit.

Tabelle IX.

Mitte des Roth		Mitte des Grün		Mitte des Blau		Mitte des Violett	
53,0	1,37631	53,0	1,34937	52,5	1,35949	52,0	1,36494
	—	41,1	1,35513	40,5	1,36621		—
20,5	1,36521	20,5	1,36165	20,6	1,36902	20,6	1,37326.

Diese Lösung wurde ein zweitesmal erwärmt und die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 50,4° constant gehalten; es setzte sich aber das Cyanin beim Abkühlen nicht wie zuerst auf dem Boden und an der Thermometerkugel fest, sondern auf den Platten und dicht an der brechenden Kante des Prismas, so daß hierdurch die Beobachtungen der Zahl nach bedeutend beeinträchtigt wurden. Die Platten mußten oft mit einem keilförmigen Gummiwischer gereinigt werden. (Siehe Tabelle X, S. 158.)

Die Exponenten für A, a, G zeigen bei 35° Anomalie, während bei 23° die Linien wieder normal liegen. Die zuletzt entstandene Lösung ergab einen Cyaningehalt von 1,5 Proc.; das Gewicht des auskrystallisirten Cyanins betrug 0,346 g. War alles Cyanin in Lösung, so enthielt dieselbe beiläufig 11,2 Proc.

In den vorhergehenden Lösungen ist das Maximum der Lösungsfähigkeit noch nicht erreicht. Diesem suchte ich durch den folgenden Versuch nahe zu kommen. Zu Cyaninkry stallen, welche sich im Prisma befanden, wurde eine schon bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung nach vorausgegangener gelinder Erwärmung gegossen, etwas geschüttelt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde untersucht. Darauf wurde dieselbe erwärmt, und die Exponenten bei *steigender* Temperatur beobachtet. (Siehe Tabelle XI, S. 159.)

Tabelle X.

Den 6. VI 1882.

t	A	Bemerkungen	t	a	Bemerkungen	t	B	Bemerkungen	t	G	Bemerkungen
50,2	1,37093	fallende Temp.	42,3	1,37689							
41,6	37355	sehr schwach	40,6	37719							
37,6	37439	"	36,4	37706	sehr schwach				39,4	1,36819	sehr scharf
35,4	37430	"	35,9	37707					34,4	36990	
33,0	37435	"	31,4	37781							
32,0	37435	"	30,3	37722							
30,0	37385	"	—	—	nicht zu sehen.	30,6	1,37947*	schwach; wurde nicht mehr wahrgenommen	29,4	—	nicht zu sehen
29,4	—	35 Min. nach d. Erw., keine Linien sichtbar	29,4	—							
—	—	schwach	28,4	37590							
28,8	37326		28,0	37559							
28,4	37295	"	26,8	37413	sehr schwach						
27,0	37200		24,4	37039							
25,5	37026	scharf									
25,4	36991	"									
24,8	36929	"									
24,4	36837	"									
24,3	36819										
24,1	36812	schwach	24,0	—	nicht sichtbar						
		1 Std. seit der Erw., Krystalle setzen sich an den Wänden in der br. Kante an. A des- halb nicht sichtbar. { sehr schwach	23,4	36681	2 Std. n. d. Erw.				23,6	37153	scharf, 2 Std. nach d. Erwärm.
23,4	36649								17,0	37368	24 Std. nach d. Erw.
23,4	36628	5/1 Std. nach d. Erw.									
		Lösung ausgegossen und verkorkt aufbewahrt, 10 Tage nachher untersucht (wegen Mangel an Sonne).	18,2	36492		18,3	36607		17,9	37316	
18,0	36403										
Mitten der einzelnen Spectralfarben											
Roth		Grün			Blau				Violett		
47,7	1,37494		44,3	1,35863		46,0	1,36124		47,1	1,36883	

Tabelle XI.

Den 3. VII 1882

t	A	Bemerkungen	t	B	t	G	t	H _i
21,2	1,36425	vor dem Erwärmen	21,4	1,36650	21,3	1,37233	21,1	1,37587
21,4	1,36429	"						
		Erwärmt von 11 ^h 50 ^m bis 2 ^h 40 ^m und auf 57,8° constant gehalten						
53,8	1,40046	20 Min. nach dem Beginne geschüttelt; A ist						
		auffallend verbreitert, aber scharf.						
53,8	1,40077	35 Min. nach dem Beginne des Erwärmens		—	53,8	1,37093 *		
54,7	1,40750	45 Min. nach dem Beginne des Erwärmens			53,8	1,37143 *		
		Um 1 ^h 45 ^m noch festes Cyanin in's Prisma gethan.						
53,3	1,41302							
55,6	1,43092	sehr schwach und breit						
57,8	1,43352	"						
57,0	1,43430	bei fallender Temperatur beobachtet 2 ^h 40 ^m	57,0	1,45501 *	54,8	1,37237 *		
		Das Auskrystallisiren an den Platten des Prismas verhinderte bei weiterem Fallen der Temperatur zu beobachten ; beim Abwischen mit dem Gummiwischer beschlugen sich dieselben sofort wieder.						
—	—	A nicht zu sehen	23,0	1,37080 *	23,0	1,37275		
					22,1	1,37304		
		Ueber Nacht gestanden, am Morgen 5 Stunden vor der Beobachtung der Platten abgewischt.						
20,6	1,36593		20,6	1,36761	20,6	1,37356		

Die zuletzt entstandene Lösung ergab einen Gehalt von 2,1 Proc.; dieselbe war noch in einem übersättigten Zustand, denn durch die Erschütterung, welche durch das Herausnehmen des Thermometers entstand, beschlugen sich die Platten des Prismas von Neuem. Das Gewicht des auskrySTALLISIRten Cyanins betrug 0,9 g. Bei der höchsten Temperatur waren etwa 33,3 Proc. gelöst.

Die Brechungsexponenten dieser Lösung zeigen ebenfalls, daß die Anomalie mit zunehmender Concentration zunimmt. Für die Fraunhofer'sche Linie A sind dieses die größten Indices, welche für eine Cyaninlösung in einem Prisma von 45° br. W. beobachtet wurden. Ich habe verschiedenemal den Abstand der beiden Theile des Spectrums gemessen. Derselbe nahm mit zunehmender Concentration zu und betrug bei $57^{\circ}8$, wo alles Cyanin gelöst war : $32^{\circ}54'42''$ — $32^{\circ}24'2'' = 0^{\circ}30'40''$. Für das äußerste Violett giebt dies einen Brechungsexponenten : 1,40927 und für das ihm zunächst liegende Roth : 1,42906. In diesem dunklen Theile ist das feine Haar, welches in der Mitte des Spaltes angebracht war, nicht sichtbar.

Der Exponent von B für $57,0^{\circ}$ entspricht fast der äußersten Grenze des Roth des rothen Glases*). Das Roth des blauen Glases war als solches nicht sichtbar, sondern als Violett (Mischlicht von Blau und Roth); dasselbe fing erst bei $22,1^{\circ}$ an sichtbar zu werden, also da, wo Blau und Roth wieder normal lagen. Leider beschlugen sich die Platten so dicht mit Cyaninkrystallen, welche nicht dauernd entfernt werden konnten, so daß bei schönster Sonne auf jede Einstellung verzichtet werden mußte.

Mit zunehmender Concentration nimmt nicht allein die Dispersion des Gesamtcyaninspectrums ab, um in entgegengesetztem Sinne wieder zuzunehmen, sondern es nimmt auch die des rothen und des violetten Theils zu und zwar die des ersten in stärkerem Maße. Es ergiebt sich dieses sowohl aus der Tabelle X (von $t = 41,6^{\circ} - 30^{\circ}0$) und XI, als

*) Wie früher erwähnt, liegt B beinahe an der äußersten Grenze dieses rothen Lichtes.

auch aus meinen früheren Versuchen*), sowie aus den Versuchen Ketteler's**). Bildet man die Differenzen der Exponenten meiner früheren Versuchsreihe, so findet man nicht für Alkohol das Dispersionsminimum des violetten Theils, sondern für die IV. verdünnte Lösung. Ich komme später noch einmal unter Benutzung dreier Wasserstofflinien auf diesen Zusammenhang zwischen Concentration und Dispersion zurück. Da es von Interesse sein wird, für die hier in Betracht kommenden Substanzen das Maß der Dispersion des rothen Theils des Spectrums (die Lösungen starker Concentration ließen nur Linien im Roth erkennen) zu kennen, so theile ich die partielle Dispersion in folgender Tabelle mit.

Tabelle XII.

Dispersion in Ablenkungswinkeln δ und Brechungsexponenten n .
Die Flüssigkeiten sind im Kundt'schen Hohlprisma vom br. W. 45° untersucht.

		t	δ	Differenz	n	Differenz
A	Alkohol	21,1	17°26'36"	0° 2'10"	1,35755	0,00071
a		21,2	28 46		35826	
B		21,2	31 27		35915	
A	Chloroform	18,2	21 29 52	0 2 57	1,44057	0,00096
a		18,2	32 49		44153	
B		18,2	35 23		44236	
C		17,8	39 1		44353	
A	Flintglas br. W. 60°3'30"		60 44 34	0 20 2	1,73747	0,00287
a			61 4 36		74034	
B			22 17		74286	
C			42 19		74569	
		t	δ	Differenz	n	Differenz
A	Fuchsin in Alkohol	23,2	20°57'26"	0°22'46"	1,42951	0,00738
a		23,1	21 20 12		43689	
B		23,0	45 43		44514	
C		22,6	22 24 57		45778	
A	Cyanin in Chloro- form	con- centr.	19,2	23 9 45	1,47277	0,00679
a			19,2	30 57	47956	
A	a	ver- dünnt	19,9	21 47 47	1,44638	0,00197
a			19,9	53 54	44835	
A	Cyanin in Alkohol	con- centr.	23,3	18 9 36	1,37163	0,00237
a			23,3	16 53	37400	
A	a	ver- dünnt	20,4	17 42 0	1,36262	0,00117.
a			20,5	45 36	36379	

*) Sieben, Wied. Ann. Bd. 8, S. 144, Tab. IV, 1879.

**) Ketteler, Wied. Ann. Bd. 12, S. 498, Tab. II, 1881.

Wenn man eine Lösung mit überschüssigem Cyanin etwa 6 Stunden in einem Wasserbad auf 35° erwärmt und sehr oft kräftig schüttelt, dann das erwärmte Prisma füllt und die Brechungsexponenten bestimmt, so sind diese dieselben wie diejenigen einer Lösung, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt hat. Es beweist dieser Versuch, daß das Cyanin nur unter den in Tab. VIII und X existirenden Umständen bei 35° übersättigte Lösungen bildet. Da die beiden folgenden Lösungen kein überschüssiges Cyanin enthalten, so werden die Exponenten derselben später zur Berechnung der Temperaturcoefficienten angewendet.

Tabelle XIII.

Den 17. VI 1882.

Cyaningehalt 1,15 Proc.

t	A	t	a	t	B	t	G	t	H ₁
Vor dem Erwärmen :									
19,6	1,36142	19,8	1,36223	20,9	1,36269	20,2	1,37088		sichtbar,
19,9	36123	21,3	36161		—	20,6	37058		aber dar-
20,1	36117		—		—		—		auf nicht
22,0	36029		—		—		—		eingestellt
Eine halbe Stunde auf $62,6^{\circ}$ constant gehalten und bei fallender Temperatur beobachtet :									
62,6	1,34311								
62,0	34341								
61,1	34383								
60,9	34388*								
60,2	34428	58,3	1,34664* ¹⁾						
58,5	34503	58,9	34561*						

¹⁾ Diese beiden Expon. für a sind bei steigender Temperatur beobachtet. Die Einstellung ist aber auf den an Stelle von a aufgetretenen schwarzen Streifen gemacht, welcher bei jeder Erwärmung auftrat und mit abnehmender Temperatur verschwand. Die Genauigkeit dieser Exponenten, wie überhaupt die der Fraunhofer'schen Linie a ist eine geringere. — Ich erwärmte diese und andere Lösungen derselben Concentration zu diesem Zweck mehreremal und sah, auch nachdem durch Schütteln die Temperatur gleichmäßig geworden, immer einen breiten dunklen Streifen an Stelle von a. Früher habe ich bei Gemischen von alkohol. Cyanin- und Fuchsinlösung für Na und Sr₂ bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ähnliches beobachtet. (Vergl. Wied. Ann. Bd. 8, S. 147.) Dort verschwanden die Streifen mit abnehmender Concentration. Auch Johst (Wied. Ann. Bd. 20, S. 47, 1883) hat für D dasselbe wahrgenommen.

Fortsetzung der Tabelle XIII.

t	A	t	a	t	B	t	G	t	H _i
57,4	34552								
55,7	34627								
53,4	34724								
52,0	34790								
50,8	34838	50,8	nicht sichtbar						
49,8	34883								
48,2	34948			47,0	1,35259				
42,6	35193			45,2	35317				
41,7	35229								
40,8	35266								
40,2	35290								
36,6	35453					37,5	1,36380		
35,4	35514	35,5	35532			32,9	36570		
33,2	35603*								
31,8	35662								
30,1	35731								
29,3	35764								
28,7	35790			32,7	35836	31,2	36652		
27,9	35816			28,5	36016	30,6	36679		
25,6	35919	25,9	35999	25,3	36130	27,6	36799	27,3	1,37132
25,0	35939	23,3	36116	24,4	36159	26,3	36850	26,4	37171
24,6	35956	22,6	36138	23,4	36203	26,1	36864	24,0	37280
23,0	36016	21,7	36183	22,6	36239	24,2	36942	23,6	37298
22,8	36033	21,0	36217*	21,4	36288	23,5	36975	22,3	37348
21,9	36071					22,4	37017		
21,1	36104					21,4	37069		
20,1	36140								

Etwa 18 Stunden nachher (ruhig auf dem Spectrometer gestanden) :

18,6| 36194 |18,6| 36298 |18,4| 36413 |18,6| 37184 |18,7| 37518

Zwei Tage nachher (ruhig auf dem Spectrometer gestanden) :

16,6| 36289 |16,6| 36366 |16,6| 36478 |16,5| 37274 |16,6| 37611

Dafs bei dem Erwärmen, auch bei der grössten Vorsicht, stets Alkohol verdampft, beweist der grössere absolute Werth der Exponenten der abgekühlten Lösung für entsprechende Temperaturen. Eine zweite, sehr umfangreiche Beobachtungsreihe, durch nochmaliges Erwärmen dieser Lösung erhalten, konnte leider nicht zusammenhängend dargestellt werden, weil inmitten der Untersuchung das Prisma anfang undicht zu werden.

Eine andere Lösung, in ähnlicher Weise wie die vorhergehende hergestellt, ergab die unten verzeichneten Indices.

Tabelle XIV.

Den 16. VI 1882.

Cyaningehalt 1,26 Proc.

t	A	t	a	t	G
Vor dem Erwärmen :					
18,8	1,36291	18,8	1,36375	18,6	1,37205
Auf 44° erwärmt :					
39,0	1,35508	34,8	1,35766	27,5	1,36862
37,3	35579	34,0	35798	24,4	36993
35,4	35651	28,8	36010	23,3	37038
29,1	35901	26,8	36090	22,3	37083
25,9	36044	25,6	36128	20,6	37205
25,1	36064	23,0	36229		
22,9	36149	22,6	36242		
		21,6	26283		

Sehr eclatent läßt sich mit Hülfe der drei Wasserstofflinien*) die Zunahme der Anomalie mit zunehmender Concentration verfolgen. Stellt man in einem Kundt'schen Prisma von 45° br. W. (besser noch von kleinerem br. W.) eine concentrirte Cyaninlösung her, welche die drei erwähnten Linien noch deutlich und scharf erkennen läßt und erhöht durch tropfenweises Hinzufügen einer sehr dicken Lösung die Concentration, so nimmt man wahr, daß sich die H_α allmählich gegen die scheinbar stabile H_β hinbewegt, während H_δ gegen H_β keine merkliche Veränderung erleidet. Man kann durch Erhöhen der Concentration die H_α zwischen H_β und H_δ bringen. In dem Maße die Concentration wächst nimmt aber die Intensität der Linien, besonders die der H_α und H_β ab. Beim Verdünnen der Lösung wird die Ablenkung der H_α wieder die ursprüngliche.

Um eine Vorstellung von der Wirkung der Concentrationszunahme und überhaupt von einem anomalen Cyanin-

*) H_α , H_β , H_δ letztere hat die Wellenlänge 4,610 und ist besser hierzu geeignet, als die lichtschwache H_γ . Eigentlich sind es zwei nahe zusammenliegende Linien, die bei geringer Dispersion als eine erscheinen. Die angegebene Wellenlänge ist die mittlere.

spectrum zu bekommen, denke man sich das Spectrum einer dünnen Lösung im Absorptionsfelde durchgeschnitten und den rothen Theil über den festliegenden grünvioletten sich allmählig nach violett hinbewegend.

Dabei erfährt der rothe Theil für sich eine stärkere Dispersionsvergrößerung als der violette. Es kann also eine theilweise und eine vollständige Anomalie eintreten; letztere ist besonders schön und leicht bei Fuchsin in Alkohol und Cyanin in Chloroform zu sehen, worauf ich später noch aufmerksam mache. Die Strahlen des weniger brechbaren Theils (rothen), welche dem Absorptionsmaximum zunächst liegen, erfahren also die erste und auch die größte Abweichung; sie sind demnach in erster Linie maßgebend für die Beurtheilung der Concentration einer Lösung.

In folgender Tabelle theile ich für die Wasserstofflinien

Tabelle XV.

Den 16. II 1881.

br. W. $44^{\circ} 18'29,5''$; $t = 19,5-20,3$.

No.		H_{α}	H_{β}	H_{δ}	H_{α}	H_{β}	H_{δ}
I	Von I zu II	$17^{\circ}40'19''$	$17^{\circ}46' 0''$	$17^{\circ}51'48''$	1,36540	1,36728	1,36919
II	50 Tropfen	$0^{\circ} 5'$	$41'' 0^{\circ}5'$	$48''$			
	Alkohol	39 20	45 53	51 10	36507	36724	36898
		0 6	33 0 5	17			
III	25 Tropfen	38 58	45 12	50 41	36495	36701	36882
		0 6	14 0 5	29			
IV	60 Tropfen	36 58	45 15	50 29	36429	36703	36876
		0 8	17 0 5	14			
V	Von hier	35 10	45 8	49 55	36369	36699	36857
	ab je 100	0 9	58 0 4	47			
VI	Tropfen	34 0	44 29	49 19	36331	36678	36837
		0 10	29 0 4	50			
VII		32 0	44 12	48 58	36264	36668	36826
		0 12	12 0 4	46			
VIII		31 29	44 10	48 43	36247	36667	36817
		0 12	51 0 4	33			
IX		30 0	43 32	48 10	36198	36645	36799
		0 13	32 0 4	38			
X		29 3	43 20	47 46	36167	36639	36786
		0 14	17 0 4	26			
Alkohol		25 48	44 12	48 27	36059	36668	36808
$t = 19,9$		0 18	24 0 4	15			

Cyaningehalt der letzten Lösung : 0,39 Proc.

H_α , H_β , H_δ Ablenkungsmittel und Brechungsexponenten für eine alkoholische Cyaninlösung mit. Es wurde zu einer sehr concentrirten Lösung aus einem Capillarröhrchen tropfenweise Alkohol gefügt, bis die Linien zum Einstellen sichtbar waren und von da ab weiter verdünnt. Die Distanz der H_α und H_β wird größer, während die der H_δ und H_β nur um wenig kleiner wird, wie die angegebenen Unterschiede der Ablenkungswinkel zeigen. Für eine gewisse Concentration werden die Differenzen der Exponenten von H_β und H_δ und die des Alkohols negativ *).

B. *Cyanin in Chloroform.*

Das Cyanin bildet in Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur so concentrirte Lösungen, daß es nicht nöthig ist ein Erwärmen auf dem Spectrometer vorzunehmen. Die Dispersion des rothen Theils des Spectrums ist bedeutend größer als die einer alkoholischen Lösung gleicher Concentration. Sehr leicht ist eine Lösung herzustellen, welche vollständige Anomalie zeigt, bei welcher zwischen den beiden Spectraltheilen noch ein bedeutender dunkler Zwischenraum liegt, in welchem nicht die am Spalt angebrachte Marke sichtbar ist. In folgender Tabelle sind, von einer sehr dicken Lösung ausgehend, die Exponenten von A und a mehrerer verdünnter Lösungen zusammengestellt. Bei den concentrirteren konnte im Blau und Grün nur auf die Mitte dieser Farben eingestellt werden. Auch hier ist die Dispersion des rothen Theils mit abnehmender Concentration im Abnehmen begriffen.

*) Man vergleiche mit diesem Versuch meine früheren Concentrationsversuche für alkoholische Cyanin- und Fuchsin-Lösungen Wiedem. Ann. Bd. 8, S. 137, 1879; insbesondere aber die Constructionen Ketteler's Wiedem. Ann. Bd. 12, S. 481, 1881.

Tabelle XVI.

Den 11. VIII 1882.

Cyanin in Chloroform. $t = 19,5-19,4^{\circ}$.

	Cyanin- gehalt	A	a	B	Mitte des Blau	Mitte des Grün
Sehr conc. Lösung	9,9%	1,49019 (Mitte des Roth)	—	—	1,45973	1,44973
I. Verdünnung		1,47277	1,47956	—	1,45933	1,45042
II. Verdünnung		1,46506	1,46961	—	1,45790	1,45210
III. Verdünnung		1,45830	1,46221	—	1,45545	1,44900
IV. Verdünnung		1,45398	1,45738	—	—	—
V. Verdünnung		1,45042	1,45332	—	—	—
VI. Verdünnung		1,44825	1,45062	—	—	1,44854
VII. Verdünnung	1,8%	1,44638	1,44835	—	1,45832 (G)	—
$t = 20,6$	6,6%	1,47037	1,47628	—	1,45660	1,45130
$t = 19,6$	4,5%	1,45930	1,46350	1,46948	1,45542	1,45144

Brechungsexponenten des Chloroforms; $s = 1,484$ bei $t = 20,9^{\circ}$ C.

A		a		B		C		$Sr_{\alpha} (\lambda = 6,062)$	
18,2	1,44057	18,2	1,44153	18,2	1,44236	17,8	1,44353	17,7	1,44551

D		$Tl (\lambda = 5,349)$		F		G		H_1	
18,2	1,44583	17,7	1,44903	18,1	1,45220	18,1	1,45786	18,0	1,46265

C. *Fuchsin in Alkohol.*

Aus concentrirten alkoholischen Lösungen findet nicht so rasch Krystallisation statt wie aus alkoholischen Cyaninlösungen. Auch sie haben den Nachtheil, daß sich erst bei tüchtiger Concentrationsverringerung Linien im blau-violetten Theil erkennen lassen. Der dunkle Raum zwischen Blau und Roth, bei voller Anomalie, betrug in der I. Lösung $0^{\circ} 34'2''$, in der II. $0^{\circ} 6'36''$. Die I. Lösung wurde durch Verdünnen einer sehr concentrirten hergestellt, bis Blau sichtbar wurde; die III. Lösung aus der II. bis auf Linien im Blau einzustellen war. Die Dispersion des Roth ist größer als in Flintglas (vergl. Tab. XII); A selbst ist sehr verbreitert.

Tabelle XVII.

Den 18. VIII 1882.

Fuchsin in Alkohol. $t = 21,1 - 21,9^\circ$.

	Fuchsin- gehalt	A	a	B	C	Grenze des Blau nach Roth	Andere Grenze des Blau
I. Lösung	5,3%	1,38310	1,38635	1,38951	1,39441	1,37191	1,36525
II. Lösung	4,1%	1,37509	1,37751	1,37982	1,38333	1,37291	1,36568
III. Lösung	1,9%	1,36625	1,36783	1,36932	1,37148	1,7260 (H ₁)	1,37324 (H ₂)

Die in Tabelle XVIII verzeichneten Exponenten sind die einer Fuchsinlösung, aus welcher, nachdem das Prisma circa 2 Tage verschlossen gestanden, etwas auskrystallisirt war — die Wände waren mit einer äußerst schwachen, metallisch glänzenden Schicht bedeckt. Indem ich annehme, daß in dem beobachteten Temperaturintervall und in der zur Beobachtung gebrauchten verhältnißmäfsig kurzen Zeit alles Fuchsin in Lösung war, benutze ich die Exponenten dieser Lösung später zur Berechnung der Temperaturcoefficienten. Es war nur Roth sichtbar.

Tabelle XVIII.

Den 14. VIII 1882.

Fuchsingehalt : 15,5 Proc.

t	A	t	a	t	B	t	C
33,5	1,42538*	39,2	1,42979	25,1	1,44393	21,9	1,45820
25,7	2846	36,8	3080	24,7	4407	23,0	1,45685
25,1	2872	34,8	3164	24,2	4425		—
24,7	2893	25,4	3575	23,8	4438		—
24,4	2908	25,2	3580	23,0	4473		—
24,0	2929	24,9	3595	21,8	4526		—
23,7	2936	24,5	3611		—		—
23,2	2953	24,1	3617*		—		—
22,7	2976	23,9	3639		—		—
21,8	3008	23,1	3681		—		—
	—	22,8	3690		—		—
	—	21,9	3728		—		—

5) Resultate mit der Methode der totalen Reflexion.

Die Brechungsexponenten des Prismas des Reflexionsapparates wurden nach beiden Methoden bestimmt. Uebereinstimmend mit von Lang fand auch ich nach der prismatischen Methode durchgängig kleinere Indices als nach der Methode der Totalreflexion. Die Berechnung nach der letzteren wurde in folgender Weise vorgenommen. Ist δ der Grenzwinkel der totalen Reflexion, r der Winkel unter welchem diese Strahlen die Austrittsfläche treffen, i der Austrittswinkel, α der Winkel des Prismas, den die Austrittsfläche mit der totalreflectirenden Fläche bildet (Fig. 1), n der Brechungsexponent des Glases, so bestehen folgende Relationen :

$$\sin \delta = \frac{1}{n}, \quad \cos \delta = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - 1},$$

$$\sin r = \frac{\sin i}{n} \quad \text{und} \quad \alpha - \delta = r.$$

Der Winkel i liegt für Glas vom Scheitel des brechenden Winkels α aus jenseits des Einfallslotes. Aus der letzten Gleichung erhält man :

$$\sin \alpha \cos \delta - \cos \alpha \sin \delta = \sin r,$$

$$\sin \alpha \sqrt{n^2 - 1} - \cos \alpha = \sin i,$$

$$n = \sqrt{1 + \left[\frac{\sin i + \cos \alpha}{\sin \alpha} \right]^2}.$$

Für eine Lösung liegt i diesseits des Einfallslotes (Fig. 2). Mit Hülfe von n (spectral) und i ergibt sich r , welches man von α zu subtrahiren hat um δ zu finden. Aus der Gleichung :

$$n^1 = n \sin \delta$$

erhält man mittelst δ und n (total) den Brechungsexponenten n' der Lösung, beziehungsweise des Alkohols.

Wie schon erwähnt betrug der Winkel α $59^\circ 58' 38''$. Der Winkel i liegt für Glas für die beobachteten Linien zwischen $36^\circ 30' 36''$ und $39^\circ 40' 52''$; für Alkohol zwischen $4^\circ 13' 10''$ und $6^\circ 23' 20''$; für die beiden Cyaninlösungen zwischen $3^\circ 53' 0''$ und $6^\circ 15' 52''$; $3^\circ 41' 26''$ und $6^\circ 5' 51''$.

In der folgenden Tabelle theile ich zunächst die Exponenten des Flintglasprismas, nach beiden Methoden bestimmt, mit. Zur Bestimmung der Exponenten nach der minimalen Ablenkung habe ich der Reihe nach α , β , γ als br. W. benutzt und dieselben in guter Uebereinstimmung gefunden. Bei denjenigen nach der totalen Reflexion ist die Anzahl der Beobachtungen, aus welchen das Mittel genommen wurde, beigefügt. Die mit f, g_I, g_{II}, g_{III} bezeichneten Linien sind leicht zu findende, intensive Linien, die drei letzten mit G in nahezu gleichen Abständen. Zur Orientirung dienen die angegebenen Wellenlängen. Bei H konnte ich die Grenze der totalen Reflexion nicht mehr wahrnehmen.

Tabelle XIX.

Den 13.—24. VII 1882.

Flintglas (spectral und total).

Fraunh. Linien	n_s	n_t	Anzahl der Beob.	A_{t-s}	Wellenlängen in 0,0001 mm
A	1,61245	1,61254	6	+ 09	7,606
a	1,61478	1,61488	9	+ 10	7,186
B	1,61623	1,61640	9	+ 17	6,872
C	1,61795	1,61819	5	+ 24	6,567
D	1,62284	1,62295	9	+ 11	5,893
e	1,62854	1,62864	5	+ 10	5,328
E	1,62927	1,62951	11	+ 24	5,269
b	1,63037	1,63063	13	+ 26	5,182
F	1,63503	1,63531	27	+ 28	4,862
f	1,63844	1,63878	17	+ 34	4,664
g _I	1,64437	1,64444	5	+ 07	4,378
G	1,64581	1,64617	13	+ 36	4,319
g _{II}	1,64835	1,64842	10	+ 07	4,216
g _{III}	1,65192	1,65231	9	+ 39	4,087
H ₁	1,65621	—	—	—	3,971
H ₂	1,65745	—	—	—	3,937

Auch für die Exponenten des Alkohols ergeben sich Differenzen in demselben Sinne. Nach den Resultaten unter Nr. 3 ist dem Prisma bei der Methode der minimalen Ablenkung eine mittlere Stellung zu geben. Die Werthe n_s

wurden aus mehreren Bestimmungen für ein Temperaturintervall von 2° auf die Temperatur der Indices n_t reducirt.

Tabelle XX.

Den 25.—27. VII 1882.

Alkohol (spectral und total) br. W. (spectral) $44^{\circ}19'10''$.

Fraunh. Linien	t	n_s	n_t	A_{t-s}	Fraunh. Linien	t	n_s	n_t	A_{t-s}
A	19,7	1,35811	1,35831	+ 20	F	20,2	1,36598	1,36630	+ 32
a	19,9	1,35877	1,35906	+ 29	f	20,3	—	1,36737	—
B	19,9	1,35930	1,35962	+ 32	gI	20,3	—	1,36921	—
C	19,9	1,35993	1,36021	+ 28	G	20,3	1,36968	1,36995	+ 27
D	20,1	1,36168	1,36187	+ 19	gII	20,3	—	1,37041	—
e	20,2	—	1,36387	—	gIII	20,4	—	1,37167	—
E	20,2	—	1,36428	—	H ₁	20,4	1,37278	—	—
b	20,1	1,36443	1,36473	+ 30		—	—	—	—

$s = 0,796$ bei $t = 19,7^{\circ} \text{C}$.

Von den vorläufigen Versuchen mit Lösungen theile ich nur einige Exponenten (n_t) einer kalt concentrirten Lösung mit, welche die Vergrößerung der Indices durch Verdunstung des Alkohols zeigt.

			$\frac{1}{2}$ verdunstet	$\frac{2}{3}$ verdunstet
F	22,0 ^o	1,36647	1,36781	1,36824
f	22,0 ^o	1,36753	1,36877	1,36947.

Zum Vergleiche der Indices nach beiden Methoden wurde der Reflexionsapparat und das Kundt'sche Prisma gleichzeitig mit einer Cyaninlösung mittlerer Concentration (ohne Erwärmen hergestellt) gefüllt und die Ablesungen ziemlich in derselben Zeit gemacht. Eine Anomalie, wie sie aus den Exponenten der zweiten concentrirteren Lösung zu sehen ist, ist noch nicht wahrzunehmen (Tab. XXI). Die letztere wurde durch Erwärmen und wieder Erkaltenlassen hergestellt, wobei sich die ganze Röhre mit Krystallen besetzte. Sie wurde abgossen und dann beide Prismen gefüllt. In beiden Lösungen wurde im Hohlprisma von C bis G alles absorbirt, während die Grenze der totalen Reflexion nur für D und e nicht wahrzunehmen war. In der concentrirteren Lösung war dieselbe

für E schon so außerordentlich schwach, daß sie nur mit der größten Anstrengung zur Coincidenz zu bringen war. Der Exponent für E ist das Mittel aus 30 Einstellungen, die aber unter sich mehr differirten als S. 152 angegeben ist.

Den 28.—31. VII 1882.

Tabelle XXI.

Cyanin (spectral und total).

Cyaningehalt 0,87 Proc.					Cyaningehalt 1,58 Proc.					Beobachtungsreihen von v. Lang				
	t	n _s	t	n _t	t	n _s	t	n _t		n _t t = 18,3 ⁰	t	n _t	n _t t = 19,2 ⁰	
A	20,0	1,36100	20,3	1,36109	20,1	1,36293	20,1	1,36286		—	16,7	1,3627	1,3611	
a	20,0	1,36153	20,3	1,36159	20,1	1,36396	20,1	1,36416		—	16,7	1,3653	1,3631	
B	20,1	1,36234	20,4	1,36240	20,1	1,36509	20,1	1,36537		1,3652	17,8	1,3661	1,3646	
C		absorbt	20,3	1,36343		absorbt	20,1	1,36720		1,3663	17,8	1,3673	1,3661	
D		"	}	Grenze nicht sichtbar		"	}	Grenze nicht sichtbar		Grenze nicht sichtbar		Grenze nicht sichtbar	Grenze nicht sichtbar	
e		"				"								
E		"	20,4	1,36435		"	20,0	1,36502		1,3627	17,8	1,3650	—	
b		"	20,4	1,36482		"	20,1	1,36529		1,3635	18,1	1,3657	1,3637	
F		"	20,3	1,36722		"	20,0	1,36780		1,3665	17,8	1,3686	1,3665	
f		"	20,3	1,36814		"	20,0	1,36917		—		—	—	
gi		"	20,4	1,37025		"	20,1	1,37160		—		—	—	
G	20,0	1,37121	20,5	1,37090	20,1	1,37242	20,3	1,37227		1,3711	18,2	1,3732	1,3715	
gui		absorbt	20,6	1,37152		—	20,3	1,37305		—		—	—	
gui		"	20,7	1,37288		—	20,3	1,37449		—		—	—	
H ₁	20,1	1,37445			20,2	1,37580		—		—		—	1,3758	

Beobachtungsreihen von v. Lang
 $n_t = 18,3^0$ $n_t = 19,2^0$

Vergleicht man die in der vorhergehenden Tabelle mitgetheilten Exponenten unter einander, so ist nicht nur die Identität der von mir nach beiden Methoden erhaltenen eine zufriedenstellende *), sondern es herrscht auch mit den daneben verzeichneten drei Beobachtungsreihen des Herrn v. Lang — unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenzen und der nicht gleichen Concentration — genügende Uebereinstimmung. Man wird also wohl nicht mehr die Anwendbarkeit der spectralen Methode, wenn es sich um die Untersuchung stark absorbirender Medien handelt, in Zweifel ziehen und vor allem nicht den Grund der Verschiedenheit der Exponenten concentrirter Lösungen in der Mangelhaftigkeit der Methode der minimalen Ablenkung suchen dürfen **).

Daß diese Lösungen weit von der stärksten Concentration entfernt sind, bedarf keines weiteren Hinweises. Erhöht man aber die Concentration, dann wird, wie nachgewiesen, der absolute Werth der Brechungsexponenten, die Absorption und die Anomalie vergrößert, und es nimmt in demselben Mafse das Gebiet der Sichtbarkeit der Grenze der totalen Reflexion ab, so daß man auch hier, wenn man überhaupt den Verlauf der Dispersioncurve bestimmen will, über eine gewisse Concentration hinaus nicht gehen darf.

II.

Zur Berechnung der Temperatur-Coëfficienten von Lösungen anomal dispergirender Medien hat man in erster Linie dafür Sorge zu tragen, daß die Lösung keinen überschüssigen Farbstoff enthalte, oder doch nur so wenig, daß in dem benutzten Temperaturintervall keine Krystallisation stattfindet, wie ich dieses bei der zur Rechnung benutzten

*) Die auftretenden Differenzen zwischen n_t und n_g haben fast alle dasselbe Zeichen wie für Alkohol und Flintglas.

**) Man vergleiche hiermit die Resultate, welche Pulfrich bezüglich der v. Lang'schen Arbeit aus der Ketteler'schen Theorie folgerte. Wied. Ann. Bd. 16, S. 335, 1882.

Fuchsinlösung (Tab. XVIII) vorausgesetzt habe. Ueber die Lösungsfähigkeit des Cyanins in Alkohol und Chloroform und des Fuchsin in Alkohol geben die vorhergehenden Resultate genügenden Aufschluß. Die beiden Cyaninlösungen, für welche ich die Temperaturcoefficienten bestimmt habe, sind in Tab. XIII und XIV enthalten. Vor Wasserstofflicht ließen dieselben keine der Linien erkennen; es war nur ein schwaches diffuses Licht sichtbar. Mit Mühe konnte man noch rothes und grünes Licht, fest übereinanderliegend, unterscheiden. Die Rechnungen, bei welchen ich mich vorläufig nur auf die empirischen beschränkt habe, sind in derselben Weise durchgeführt, wie die von mir *) vorgenommenen für Alkohol und Wasser und wie sie vordem von Wüllner **) ausgeführt worden sind.

Ehe ich die Rechnung begann construirte ich Curven in der Weise, daß ich die Temperaturen als Abscissen, die Indices als Ordinaten in Millimeterpapier eintrug. Es entsprach jedem Zehntel Grad der Temperatur und jeder Einheit der 4. Decimale der Brechungsexponenten ein Millimeter. Die Brechungsexponenten der Lösung vor dem Erwärmen passen nicht zu den übrigen, sie liegen durchweg tiefer, welches, wie schon gesagt, ein Beweis dafür ist, daß während des Erwärmens eine auf andere Weise nicht wahrnehmbare geringe Quantität Alkohol verdunstet ist. Dieser Concentrationsveränderung wegen ist es auch nicht erlaubt, Exponenten von verschiedenen aufeinanderfolgenden Erwärmungen mit einander zu combiniren.

Aus den beiden Gleichungen :

$$n_1 = n_0 - b \cdot t_1$$

$$n_2 = n_0 - b \cdot t_2$$

ergiebt sich der Temperaturcoefficient :

$$b = \frac{n_1 - n_2}{t_2 - t_1}.$$

Berechnet man diesen für die Fraunhofer'sche Linie A

*) Sieben, Wied. Ann. Bd. 8, S. 137, 1879.

**) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. 133, S. 1, 1868.

Tab. (XIII), für welche das größte Temperaturintervall vorliegt, aus allen Combinationen von n und t und zwar vorläufig ohne Eintheilung in einzelne Gruppen (etwa von 10^0 zu 10^0), so erhält man, wenn zugleich n_0 bestimmt wird, die Interpolationsformel :

$$n = 1,37064 - 0,000442 \cdot t.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Exponenten sind nebst den Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XXII.

Cyanin in Alkohol 1,15 Proc.

t	A	Beob.— Rech.	t	A	Beob.— Rech.	t	A	Beob.— Rech.
62,6	1,34298	+ 13	48,2	1,34934	+ 14	27,9	1,35831	— 15
62,0	4324	+ 17	42,6	5182	+ 11	25,6	5933	— 14
61,1	4364	+ 19	41,7	5221	+ 08	25,0	5959	— 20
60,9	4373	+ 15	40,8	5261	+ 05	24,6	5977	— 21
60,2	4404	+ 24	40,2	5288	+ 02	23,0	6048	— 32
58,5	4479	+ 24	36,6	5447	+ 06	22,8	6057	— 24
57,4	4527	+ 25	35,4	5500	+ 14	21,9	6097	— 26
55,7	4603	+ 24	33,2	5597	+ 06	21,1	6132	— 28
53,4	4704	+ 20	31,8	5659	+ 03	20,1	6176	— 36
52,0	4766	+ 24	30,1	5734	— 03	18,6	6242	— 48
50,8	4819	+ 19	29,3	5769	— 05	16,6	6331	— 42
49,8	4863	+ 20	28,7	5796	— 06		—	

$$n_A = 1,37064 - 0,000442 \cdot t.$$

Theilt man nun den Differenzen entsprechend die Exponenten in drei Gruppen und berechnet für die Temperaturintervalle $62,6^0 - 49,8^0$; $48,2^0 - 28,7^0$; $27,9^0 - 16,6^0$ die Constante b aus allen Combinationen, so erhält man, wie die Tabelle XXIII zeigt, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. In derselben Weise wurden für die Fraunhofer'schen Linien a , B , G , H_1 die Interpolationsgleichungen aufgestellt. Die Resultate sind in Tab. XXIV verzeichnet. Die Tabellen XXV und XXVI enthalten die berechneten Indices der Cyaninlösung (Tab. XIV) und der Fuchsinlösung (Tab. XVIII).

Tabelle XXIII.
Cyanin in Alkohol 1,15 Proc.

t	A	Beob.— Rech.	t	A	Beob.— Rech.	t	A	Beob.— Rech.
62,6	1,34321	— 10	48,2	1,34953	— 05	27,9	1,35819	— 03
62,0	4348	— 07	42,6	5194	— 01	25,6	5914	— 05
61,1	4387	— 04	41,7	5232	— 03	25,0	5938	+ 01
60,9	4396	— 08	40,8	5271	— 05	24,6	5955	+ 01
60,2	4427	+ 01	40,2	5297	— 07	23,0	6020	— 04
58,5	4501	+ 02	36,6	5451	+ 02	22,8	6029	+ 04
57,4	4550	+ 02	35,4	5503	+ 11	21,9	6066	+ 05
55,7	4624	+ 03	33,2	5595	+ 08	21,1	6099	+ 05
53,4	4725	— 01	31,8	5658	+ 04	20,1	6140	± 0
52,0	4789	+ 01	30,1	5731	± 0	18,6	6202	— 08
50,8	4839	— 01	29,3	5765	— 01	16,6	6284	+ 05
49,8	4883	± 0	28,7	5791	— 01	—	—	—
$n_A = 1,37069 - 0,0004390.t$			$n_A = 1,37024 - 0,0004298.t$			$n_A = 1,36968 - 0,0004120.t$		

Tabelle XXIV.
Cyanin in Alkohol 1,15 Proc.

t	a	Beob.— Rech.	t	B	Beob.— Rech.
25,9	1,36006	— 07	47,0	1,35256	+ 03
23,3	6111	+ 05	45,2	5329	— 12
22,6	6139	— 01	32,7	5832	+ 04
21,7	6176	+ 07	28,5	6001	+ 15
21,0	6204	+ 13	25,3	6130	± 0
19,6	6300	— 02	24,4	6156	+ 03
16,6	6381	— 15	23,4	6206	— 03
—	—	—	22,6	6239	± 0
—	—	—	21,4	6287	+ 01
—	—	—	18,4	6408	+ 05
—	—	—	16,6	6480	— 02
$n_a = 1,37049 - 0,0004027.t$			$n_B = 1,37148 - 0,0004026.t$		
t	G	Beob.— Rech.	t	H ₁	Beob.— Rech.
32,9	1,36577	— 07	27,3	1,37133	— 01
31,2	6647	+ 05	26,4	7173	— 02
30,6	6674	+ 05	24,0	7179	+ 01
27,6	6801	— 02	23,6	7197	+ 01
26,3	6856	— 06	22,3	7154	— 06
26,1	6864	± 0	18,7	7114	+ 04
24,2	6945	— 03	16,6	7107	+ 04
23,5	6974	+ 01	—	—	—
22,4	7021	— 03	—	—	—
21,4	7063	+ 06	—	—	—
18,6	7182	+ 02	—	—	—
16,5	7271	+ 03	—	—	—
$n_G = 1,37968 - 0,0004230.t$			$n_{H_1} = 1,38341 - 0,0004425.t$		

Tabelle XXV.

Cyanin in Alkohol 1,26 Proc.

t	A	Beob.— Rech.	t	a	Beob.— Rech.	t	G	Beob.— Rech.
39,0	1,35510	— 02	34,8	1,35770	— 04	27,5	1,36860	+ 02
37,3	5577	+ 02	34,0	5801	— 03	24,4	6993	+ 0
35,4	5653	— 02	28,8	6003	+ 07	23,3	7041	— 03
29,1	5905	— 04	26,8	6081	+ 09	22,3	7084	— 01
25,9	6033	+ 11	25,6	6128	+ 0	20,6	7157	+ 01
25,1	6064	+ 0	23,0	6229	+ 0	—	—	—
22,9	6154	— 05	22,6	6244	— 02	—	—	—
—	—	—	21,6	6283	+ 0	—	—	—

$n_A = 1,37066 - 0,0003992. t$
 $n_a = 1,37123 - 0,0003890. t$
 $n = 1,38042 - 0,0004300. t$

Tabelle XXVI.

Fuchsin in Alkohol 15,5 Proc.

t	A	Beob.— Rech.	t	a	Beob.— Rech.	t	B	Beob.— Rech.
33,5	1,42494*	+ 44	39,2	1,42980	— 1	25,1	1,44391	+ 2
25,7	2844	+ 2	36,8	3083	— 3	24,7	4407	+ 0
25,1	2871	+ 1	34,8	3169	— 5	24,2	4426	— 1
24,7	2889	— 6	25,4	3574	+ 1	23,8	4442	— 4
24,4	2902	+ 6	25,2	3582	— 2	23,0	4473	+ 0
24,0	2920	+ 9	24,9	3595	+ 0	21,8	4520	+ 6
23,7	2934	+ 2	24,5	3612	— 1	—	—	—
23,2	2956	— 3	24,1	3630*	— 13	—	—	—
22,7	2979	— 3	23,9	3638	+ 1	—	—	—
21,8	3019	— 11	23,1	3673	+ 8	—	—	—
—	—	—	22,8	3686	+ 4	—	—	—
—	—	—	21,9	3724	+ 4	—	—	—

$n_A = 1,43996 - 0,0004484. t$
 $n_a = 1,44666 - 0,0004302. t$
 $n_B = 1,45372 - 0,0003910. t$

Das Resultat dieser Rechnungen bestätigt die Erscheinung, die beim Beobachten des Spectrums während des Erwärmens auftritt, nämlich die merkliche Verbreiterung des Roth. Für Cyanin habe ich dieselbe schon aus meinen ersten Versuchen (Sommer 1881) mit Wasserstofflicht vermuthet. Anfangs glaubte ich, es sei diese Verbreiterung Folge ungleichmäßiger Temperatur, es blieb jedoch nach wiederholtem Schütteln die Erscheinung dieselbe. Ich hatte eine Lösung hergestellt, in der $H\beta$ nur um wenig mehr abgelenkt war als

H_{α} und diese erwärmt. Mit zunehmender Temperatur nahm die Ablenkung von H_{α} zu und wurde sogar größer als die von H_{β} ; es hatte sich also H_{α} über H_{β} hin bewegt, genau so als wäre die Concentration der Lösung vergrößert worden. Mit abnehmender Temperatur traten allmählich die ursprünglichen Ablenkungen wieder ein.

Der Einfluß des absorbirenden Mittels auf die Strahlen der rothen Seite des Absorptionsstreifens ist ein zweifacher. Es bewirkt eine Dispersionsvergrößerung dieses Theils und zu gleicher Zeit eine Vergrößerung der Ablenkung, also eine allmähliche Bewegung desselben in der Richtung der Strahlen kürzerer Wellenlängen. Der violette Theil erfährt durch den Farbstoff ebenfalls eine Dispersionsvergrößerung, aber eine erheblich geringere und behält seine Ablenkung fast völlig unverändert bei.

Mit steigender Temperatur nehmen die Brechungsexponenten einer und derselben Linie stärker ab, wie dies namentlich für A aus Tab. XXIII hervorgeht. Diese Aenderung mit der Temperatur stimmt mit den Beobachtungen von Dale und Gladstone und mit denjenigen von Landolt für Flüssigkeiten überein. Ferner nimmt mit Temperaturerhöhung die Dispersion des Gesamtspectrums ab, wie dies ebenfalls bei durchsichtigen Mitteln der Fall ist; aber es erfährt derjenige Theil, welcher durch den Farbstoff in jeder Hinsicht eine stärkere Veränderung erfährt — also der rothe — auch mit steigender Temperatur eine Vergrößerung der Dispersion, während der violette, als der vom Farbstoff am wenigsten afficirte Theil, entsprechend dem Lösungsmittel eine Abnahme der Dispersion erleidet.

Für Fuchsin ist das Gesagte nur für den rothen Theil beobachtet worden. Es erübrigt noch dünnere Lösungen zu untersuchen, damit mehr Spectrallinien auf der violetten Seite des Absorptionsmaximums in den Kreis der Beobachtung zu ziehen sind.

Ich stelle in Folgendem der Uebersicht wegen die Interpolationsgleichungen der ausführlicher beobachteten Cyaninlösung noch einmal zusammen und theile zur Beurtheilung des

Gesagten die berechneten Indices für 15° und 26° , sowie die einzelnen partiellen Dispersionen mit. Man kann sich auch leicht über die Lage der Linien orientiren, wenn man in Millimeterpapier von einem gemeinsamen Anfangspunkte aus (in welchem etwa A liegt) die Brechungsexponenten [eine Einheit der 5. Decimale = 1 mm] einträgt.

Tabelle XXVII.
Cyanin in Alkohol (Tab. XIII.).

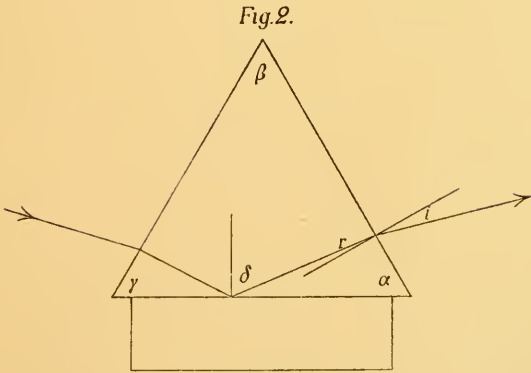
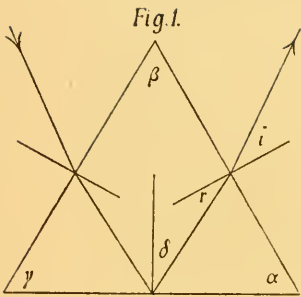
	Interpolationsformeln	15°	26°	47°
A	$n = 1,36968 - 0,0004120 \cdot t$	1,36350	1,35897	1,35004
a	$n = 1,37049 - 0,0004027 \cdot t$	1,36445	1,36002	—
B	$n = 1,37148 - 0,0004026 \cdot t$	1,36544	1,36102	1,35256 (beobachtet)
G	$n = 1,37968 - 0,0004230 \cdot t$	1,37334	1,36869	—
H ₁	$n = 1,38341 - 0,0004425 \cdot t$	1,37678	1,37191	—

Tabelle XXVIII.
Cyanin in Alkohol (Tab. XIII). Partielle Dispersionen.

	15°	26°		15°	26°		15°	26°
$n_a - n_A$	0,00095	0,00105		—	—		—	—
$n_B - n_A$	0,00194	0,00205	$n_B - n_a$	0,00099	0,00100		—	—
$n_G - n_A$	0,00984	0,00972	$n_G - n_a$	0,00889	0,00867	$n_G - n_B$	0,00790	0,00767
$n_{H_1} - n_A$	0,01328	0,01294	$n_{H_1} - n_a$	0,01233	0,01189	$n_{H_1} - n_B$	0,01134	0,01089
$n_B^{47^{\circ}} - n_A^{47^{\circ}} = 0,00252$						$n_{H_1} - n_G$	0,00344	0,00322

Großs-Lichterfelde, physik. Labor. der Hauptcadetten-Anstalt im April 1884.

Taf. III.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde](#)

Jahr/Year: 1884

Band/Volume: [23](#)

Autor(en)/Author(s): Sieben G.

Artikel/Article: [Ueber die Abhängigkeit der Brechungsexponenten anomal dispergirender Medien von der Concentration der Lösung und der Temperatur. 140-179](#)