Theorie der (normalen und anomalen) Dispersion.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 14. Januar 1878.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich eine Theorie der Absorption und Fluorescenz entwickelt, welche sich auf den einfachen Gedanken gründet, dass die Körpertheilchen durch einen periodischen Impuls, welchen sie von der in dem umgebenden Mittel fortgepflanzten Welle empfangen, in Bewegung gesetzt werden. Durch weitere Ausführung dieses Gedankens gelingt es, die Modificationen zu bestimmen, welche die Welle durch die Rückwirkung der Körpertheilchen erfährt, und hiemit Absorption, Fluorescenz, Brechung, normale und anomale Dispersion, Oberflächenfarbe und Dichroismus *) in ihrem Zusammenhange durch eine einheitliche Theorie zu umfassen.

In einem ebenen rechtwinkligen Coordinatensystem seien x_0 und y die Coordinaten der gemeinsamen Gleichgewichtslage eines Körpertheilchens von der Masse m und der Aethermasse μ, welche mit demselben in Wechselwirkung tritt. Die Schwingungen der Körper- und Aethertheilchen denken wir uns parallel der x-Axe, die Fortpflanzungsrichtung der ebenen Aetherwelle parallel der y-Axe.

Wir machen nun die Annahme, dass die gemeinsame Gleichgewichtslage, nach welcher Körper- und Aethertheilchen durch die elastischen Kräfte hingezogen werden, — man kann sich als Gleichgewichtslage etwa den gemeinschaftlichen Schwerpunkt der Massen m und μ vorstellen —, ihren Ort im Raume unverrückt bewahre **). Bezeichnen wir

*) Die Theorie des Dichroismus werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

**) Im Gegensatz zu Sellmeier, welcher annimmt, dass sich der

alsdann mit x und ξ die Abscissen der Massen m und μ (resp. ihrer Schwerpunkte), so sind $x-x_0$ und $x_0-\xi$ ihre respectiven Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage zur Zeit t.

Ertheilt nun das bewegte Mittel dem Körpertheilchen den periodischen Impuls

$$-\,mf \sin (qt-\varphi)^{*)},$$

so muss nach dem Principe der Gleichheit von Action und Reaction auf die mit der Körpermasse m in Wechselwirkung befindliche Aethermasse μ die gleiche Kraft in entgegengesetzter Richtung einwirken. Wir erhalten daher neben der in der vorhergehenden Abhandlung bereits behandelten Bewegungsgleichung des Körpertheilchens

$$1)\quad m\frac{d^2(x-x_0)}{dt^2} = -2km\frac{d(x-x_0)}{dt} - mp^2(x-x_0) - mf \sin (qt-\varphi)$$

für die Bewegung des Aethers die Gleichung

$$2)\quad \mu\frac{d^2(x_0-\xi)}{dt^2} = \omega^2 \,.\, \frac{d^2(x_0-\xi)}{dy^2} + mf \sin (qt-\varphi).$$

Ueber die Art der Wechselwirkung machen wir die Annahme, dass sie nach dem von Newton aufgestellten Reibungsgesetz**) erfolge, nämlich dem Unterschiede der Geschwindigkeiten der Körper- und Aethermasse proportional sei. Wir erhalten demnach, wenn wir mit 2ν den Reibungsindex bezeichnen, zur Bestimmung von ξ die Gleichung

$$3)\qquad 2m\nu\left(\frac{d\xi}{dt} - \frac{dx}{dt}\right) = mf \sin (qt-\varphi),$$

deren Integration

Gleichgewichtsort der Körpertheilchen selbst in Schwingungen befinde (Pogg. Ann. Bd. 145. S. 399).

*) In der vorausgehenden Abhandlung „Theorie der Absorption und Fluorescenz", wo nur die Bewegung eines einzigen Körpertheilchens zu betrachten war, wurde die auf dasselbe wirkende periodische Kraft durch $-\,mf \sin qt$ ausgedrückt; hier, wo es sich um die Fortpflanzung der Bewegung durch eine Reihe von Theilchen handelt, muss begreiflicherweisse unter dem Sinuszeichen noch der Phasenunterschied φ, welcher als Function von y zu betrachten ist, hinzugefügt werden.

**) O. E. Meyer hat in seinem „Versuch einer Erklärung der anomalen Farbenzerstreuung" (Pogg. Ann. Bd. 145. S. 80) eine ähnliche Hypothese zu Grunde gelegt, gelangte jedoch, da in seinen Gleichungen auf die Bewegung der Körpertheilchen nicht geeignete Rücksicht genommen ist, zu Formeln, welche mit der Erfahrung nicht im Einklange stehen.

$$\xi = x - \frac{f}{2\nu q} \cos (qt - \varphi) - C$$

ergibt. Der Gleichung (1) aber wird, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, durch den Ausdruck

$$x - x_0 = - \frac{f \sin \alpha}{2kq} \sin (qt - \varphi - \alpha)$$

genügt, wenn der Winkel α durch die Gleichung

$$4) \qquad \operatorname{tg} \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2}$$

bestimmt wird, worin q die Schwingungszahl der einfallenden Welle, p aber die Schwingungszahl*) des Körpertheilchens angibt, welche demselben eigen wäre, wenn es ohne Widerstand ($k = 0$) schwingen könnte.

Wir erhalten demnach

$$5) \quad x_0 - \xi = \frac{f \sin \alpha}{2kq} \sin (qt - \varphi - \alpha) + \frac{f}{2\nu q} \cos (qt - \varphi) + C.$$

Geschieht die Fortpflanzung in ebenen zur y-Axe normalen Wellen, so haben wir

$$f = f' e^{-Ky} \text{ und } \varphi = \frac{q}{c} y$$

zu setzen, wo K den Absorptionscoefficienten, c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen vorstellt. Substituiren wir mit Rücksicht auf diese Werthe von f und φ, und unter der Annahme, dass die willkührliche Constante C von y unabhängig sei, den Ausdruck (5) in die Gleichung (2), so zerfällt sie in die beiden Gleichungen

$$6) \quad \frac{K^2}{q^2} - 2\frac{K}{q} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{k - \nu \sin^2 \alpha}{\nu \sin \alpha \cos \alpha} - \frac{1}{c^2} + \frac{\mu}{\omega^2}\left(1 + \frac{2km}{\mu q \sin \alpha \cos \alpha}\right) = 0$$

$$7) \quad \frac{K^2}{q^2} + 2\frac{K}{q} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\nu \sin \alpha \cos \alpha}{k - \nu \sin^2 \alpha} - \frac{1}{c^2} + \frac{\mu}{\omega^2} = 0,$$

aus welchen die zwei Unbekannten $\frac{K}{q}$ und $\frac{1}{c}$ leicht zu bestimmen sind. Bezeichnen wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit

---

*) Die Schwingungszahlen sind eigentlich $\frac{q}{2\pi}$ und $\frac{p}{2\pi}$; wir erlauben uns aber, wo es auf die absoluten Werthe nicht ankommt, der Kürze wegen q und p selbst als Schwingungszahlen zu betrachten.

$\frac{\omega}{\sqrt{\mu}}$ im freien Aether mit v, so liefert die Auflösung dieser beiden Gleichungen

$$8) \qquad \frac{1}{c^2} = \frac{1}{2v^2}(\sqrt{P^2 + Q^2} + P)$$

$$9) \qquad \frac{K^2}{q^2} = \frac{1}{2v^2}(\sqrt{P^2 + Q^2} - P),$$

worin P und Q die folgende Bedeutung haben:

$$10) \qquad P = 1 + \frac{2km\nu}{\mu q} \cdot \frac{\nu \sin \alpha \cos \alpha}{k^2 \cos {}^2\alpha + (k - \nu)^2 \sin {}^2\alpha}$$

$$11) \qquad Q = \frac{2km\nu}{\mu q} \cdot \frac{k - \nu \sin {}^2\alpha}{k^2 \cos {}^2\alpha + (k - \nu)^2 \sin {}^2\alpha}.$$

Führen wir in diese Ausdrücke mit Hilfe der Gleichung (4) statt des Winkels α die Schwingungszahlen p und q ein, so nehmen sie die folgende Gestalt an:

$$10a) \qquad P = 1 + \frac{4\nu^2 m}{\mu} \cdot \frac{p^2 - q^2}{(p^2 - q^2)^2 + 4(k - \nu)^2 q^2}$$

$$11a) \qquad Q = \frac{2\nu m}{\mu q} \cdot \frac{(p^2 - q^2)^2 + 4k(k - \nu)q^2}{(p^2 - q^2)^2 + 4(k - \nu)^2 q^2}.$$

Die Grösse p repräsentirt, wie ich in der vorausgehenden Abhandlung gezeigt habe, diejenige Schwingungszahl, für welche die „molekulare Absorptionsgrösse“

$$\frac{\sin {}^2\alpha}{4k^2}$$

oder

$$\frac{q^2}{(p^2 - q^2)^2 + 4k^2 q^2}$$

ihr Maximum erreicht, und entspricht im Spectrum derjenigen Stelle, welche der Absorptionsstreif in sehr dünner Schicht oder bei grosser Verdünnung der absorbirenden Substanz einnimmt. Bezeichnen wir mit λ_0 die zugehörige Wellenlänge, und mit λ die Wellenlänge, welche der Schwingungszahl q der fortgepflanzten Welle zukommt, so ist

$$p = \frac{2\pi v}{\lambda_0} \text{ und } q = \frac{2\pi v}{\lambda}.$$

Berücksichtigen wir ferner, dass der Brechungscoefficient n aus dem leeren Raume in den betrachteten Körper durch das Ver-

hältniss $\frac{v}{c}$ dargestellt wird, so erhalten wir aus Gleichung (8) die folgende Dispersionsformel:

$$12)\quad \begin{cases} n^2 = \frac{1}{2}(\sqrt{P^2 + Q^2} + P) \\ P = 1 + \frac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon)^2 \cdot \dfrac{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \cdot \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \\ Q = \frac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon) \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \dfrac{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varkappa\varepsilon\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \\ \varkappa = \frac{k\lambda_0}{\pi v} \qquad \varepsilon = \frac{(k - \nu)\lambda_0}{\pi v} \end{cases}$$

Diese Formel gilt für jeden Körper, welcher nur aus Molekülen einer und derselben Art besteht, und nur einen einzigen durch directe Absorption entstandenen Absorptionsstreifen besitzt. Sie enthält vier Constante, nämlich λ_0, $\frac{m}{\mu}$, $\varkappa$ und ε, und umfasst sowohl die normale als die anomale Dispersion.

Um den Gang der Werthe von n^2 bei wachsender Schwingungszahl zu verfolgen, setzen wir z statt $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ oder $\frac{q}{p}$, und betrachten n^2 als Ordinate einer Curve, deren Abscissen z den Schwingungszahlen proportional sind.

Betrachten wir zuerst die Function

$$P = 1 + \frac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon)^2 \cdot \frac{1 - z^2}{(1 - z^2)^2 + \varepsilon^2 z^2}$$

für sich, so erkennen wir, dass dieselbe grösser als 1 ist, solange z kleiner als 1 (oder $\lambda > \lambda_0$, $q < p$) bleibt, für $z = 1$ (oder $\lambda = \lambda_0$, $q = p$) der Einheit gleich wird, für alle Werthe von z dagegen, die grösser als 1 sind, kleiner als 1 bleibt. Von dem Minimalwerth

$$1 + \frac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon)^2,$$

welchen sie bei $z = 0$ besitzt, erhebt sie sich bis zu einem Maximum

$$1 + \frac{m}{\mu} \cdot \frac{(\varkappa - \varepsilon)^2}{\varepsilon(2 - \varepsilon)},$$

welches sie bei $z = \sqrt{1 - \varepsilon}$ erreicht, fällt von hier wieder ab, und zwar um so steiler, je kleiner ε ist, durchsinkt bei $z = 1$ das Niveau 1, fällt weiter bis zu dem Minimum

$$1 - \frac{m}{\mu} \cdot \frac{(\varkappa - \varepsilon)^2}{\varepsilon(2 + \varepsilon)},$$

welches bei $z = \sqrt{1 + \varepsilon}$ stattfindet, und erhebt sich von hier wieder, indem sie sich der Geraden, welche in der Höhe 1 parallel zur Abscissenaxe gezogen ist (dem Niveau 1), von unten her asymptotisch nähert.

Dieses würde auch der Verlauf von n^2 sein, wenn Q gegen P vernachlässigt werden dürfte. Durch Hinzutreten des Gliedes Q wird der Gang der Curve beträchtlich für kleine, weniger für grosse Werthe der Schwingungszahl modificirt, und zwar derart, dass jetzt auch die Ordinatenaxe als Asymptote der Curve auftritt, indem die Curve zuerst aus dem Unendlichen bis zu einem zwischen $z = 0$ und $z = 1$ gelegenen Minimum (dessen Werth grösser als 1 ist) herabsinkt, von da bis zu dem ersten vor $z = 1$ gelegenen Maximum ansteigt, dann steil unter das Niveau 1 herabfällt, welches sie jedoch erst bei einem etwas hinter 1 gelegenen Werthe von z durchsinkt, alsbald ein zweites Minimum erreicht, welches kleiner als 1 ist, dann wieder emporsteigt, und nachdem sie das Niveau 1 ein zweites Mal überschritten hat, sich über dasselbe zu einem zweiten Maximum erhebt, dann wieder herabsinkt und sich von oben her asymptotisch dem Niveau 1 nähert. Die Curve zeigt, wenn ε nicht etwa Null ist (was in Wirklichkeit wohl niemals genau der Fall sein wird) ausser bei $z = 0$ nirgends eine Unterbrechung der Stetigkeit, und der Brechungscoefficient n kann, da n^2 stets positiv bleibt, niemals imaginär werden.

Aus diesem Verlaufe der Curve n^2 erklären sich alle Erscheinungen der Brechung und Zurückwerfung bei Körpern von der vorausgesetzten molekularen Beschaffenheit, d. i. bei solchen, welche nur aus Molekülen von einerlei Art mit einem einzigen durch directe Absorption entstandenen Absorptionsstreifen bestehen. Das Verhalten von Lösungen und Mischungen wird weiter unten zur Sprache kommen.

Wir theilen die Curve in drei Abtheilungen, deren erste vom ersten Minimum bis zum ersten Maximum fortwährend steigt; die zweite Abtheilung umfasst das Absorptionsgebiet, in wel-

chem die Curve vom ersten Maximum bis zum zweiten Minimum steil herabfällt; in der dritten Abtheilung steigt die Curve von ihrem tiefsten Punkte eine Strecke weit aufwärts, um sich hinter dem zweiten Maximum wieder zum Niveau 1 herabzusenken. Liegt der Absorptionsstreif (das Maximum der molekularen Absorption, $z = 1$) innerhalb des sichtbaren Spectrums, so nimmt der Brechungscoefficient vor dem Absorptionsstreifen mit wachsender Schwingungszahl bis zu einem Maximum zu, fällt innerhalb des Absorptionsgebiets rasch zu einem Minimum herab, um dann anfangs rascher, später langsamer wieder anzusteigen. Der betreffende Körper zeigt demnach anomale Dispersion. Hinter dem Absorptionsstreifen ist der Brechungscoefficient auf eine gewisse Strecke kleiner als 1; die Strahlen, welche dieser Strecke angehören, pflanzen sich also innerhalb der Substanz mit grösserer Geschwindigkeit fort, als im leeren Raume und in der Luft, und erleiden daher, aus der Luft auf die Oberfläche der Substanz fallend, jeder von einem gewissen Grenzwinkel ab, totale Reflexion. Diese total reflectirten Strahlen bilden die Oberflächenfarbe, deren eigenthümliche Polarisationsverhältnisse hiedurch ebenfalls ihre Erklärung finden. Der Zusammenhang zwischen directer Absorption, anomaler Dispersion, Oberflächenfarbe der Substanz im festen Zustande, und Fluorescenz erster Art, auf welchen ich früher *) auf Grund experimenteller Ergebnisse hingewiesen habe, ist hiemit auch theoretisch klargelegt.

Die Metalle betrachte ich als Körper, für welche das sichtbare Spectrum in die dritte Abtheilung unserer Curve, der massgebende Absorptionsstreif sonach in das ultrarothe Gebiet des Spectrums zu liegen kommt. Bei manchen derselben dürfte vielleicht das ganze sichtbare Spectrum demjenigen Theile der Curve angehören, welcher unter dem Niveau 1 bleibt. In einem solchen Körper würde sich das Licht schneller fortpflanzen als in der Luft, und die sogenannte Metallreflexion wäre ebenfalls als eine Art totaler Reflexion anzusehen. Hiemit stimmt überein, dass Quincke**) die Brechungscoefficienten einiger

*) Tagblatt der Münchener Naturforscherversammlung 1877.

**) Pogg. Ann. Bd. 119. S. 379. Bd. 120. S. 602.

Metalle (Silber und Gold) in der That kleiner als 1 gefunden hat.

Bei den Körpern endlich, welche die gewöhnliche Dispersion zeigen, fällt das ganze sichtbare Spectrum entweder in die erste Abtheilung unserer Curve (Absorptionsstreif im Ultraviolett), oder in diejenige Partie der dritten Abtheilung, welche über dem Niveau 1 emporsteigt (Absorptionsstreif im Ultraroth), oder — und diess ist der allgemeinere Fall, der wohl am häufigsten eintritt — es gehört gewissermassen beiden Abtheilungen zugleich an (Absorptionsstreifen sowohl im Ultraviolett als im Ultraroth). Man darf nämlich nicht vergessen, dass die Formel (12) unter der Voraussetzung, dass nur ein einziger Absorptionsstreif vorhanden sei, abgeleitet ist; sind mehrere solche vorhanden, so werden in der Curve n^2 mehrere Absorptionsgebiete je mit einem absteigenden Curvenstück und zwischen je zwei benachbarten Absorptionsgebieten ein aufsteigendes Curvenstück vorhanden sein, dessen über dem Niveau 1 gelegener Theil der normalen Dispersion entspricht. Dieser Umstand, dass mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sein können, muss namentlich auch dann berücksichtigt werden, wenn es sich darum handelt, die Formel (12) mit den Ergebnissen der Beobachtung numerisch zu vergleichen. Dass sie schon in ihrer gegenwärtigen Gestalt hinsichtlich der gewöhnlichen Dispersion mit der Erfahrung im Einklange ist, ergibt sich einerseits daraus, dass sie sich in die Reihe

$$13)\quad n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \ldots + \beta\lambda^2 + \ldots$$

entwickeln lässt, deren Coefficienten aus den vier Constanten der Formel (12) zusammengesetzt sind, und welche bekanntlich mit den Beobachtungsresultaten nahe übereinstimmt, andrerseits aus der directen Vergleichung, welche wir nun unter Zuhilfenahme vereinfachender Voraussetzungen vornehmen wollen.

Setzen wir nämlich voraus, dass Q^2 gegen P^2 vernachlässigt werden könne und ε verschwindend klein sei, so ergibt sich aus (12) die einfache Dispersionsformel

$$14)\quad n^2 - 1 = \frac{a}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

mit den zwei Constanten a und λ_0, welche sich den Beobachtungen genauer anschliesst als die zweiconstantige Cauchy'sche

Formel. Als Beispiel wählen wir die Berechnung der von Mascart beobachteten Brechungsverhältnisse des Flintglases von Rosette, indem wir unter Zugrundelegung der von Angström bestimmten Wellenlängen die Constanten a und λ_0 aus den Brechungscoefficienten für die Fraunhofer'schen Linien B und G ermitteln. Wir finden

$$a = 1{,}543175 \text{ und } \lambda_0 = 0^{mm}{,}00013052;$$

in der folgenden kleinen Tabelle sind die beobachteten mit den nach Formel (14) berechneten Werthen zusammengestellt; die vierte Columne enthält die zugehörigen Differenzen, die fünfte die Differenzen, welche sich bei der Berechnung nach Cauchy's Formel ergeben*).

Flintglas von Rosette.

Spectrallinien	n beobachtet	n berechnet	Differenzen	Differenzen nach Cauchy's Formel
B	1,61268	1,612680	0	0
C	1,61443	1,614447	+ 1,7	+ 9,2
D	1,61929	1,619390	+ 10,0	+ 36,1
E	1,62569	1,625903	+ 21,3	+ 54,4
F	1,63148	1,631727	+ 24,7	+ 52,6
G	1,64269	1,642690	0	0
H	1,65268	1,652677	— 0,3	— 92,0

Wir haben wiederholt betont, dass die obigen Formeln zunächst nur für solche Körper gelten, welche aus einerlei Art von Molekülen bestehen(also z. B. für das Cyanin in festem Zustande). Wir gehen nun zu dem Verhalten von Lösungen und Mischungen über, indem wir annehmen, dass die Aethermasse μ mit zwei verschiedenartigen Körpermassen m'_1 und m'_2, welchen die Schwingungszahlen p_1 und p_2 zugehören, in Wechselwirkung trete. Statt der Gleichung (1) erhalten wir jetzt zwei

*) Die Zahlen der fünften Columne sind Wüllners Lehrbuch der Experimentalphysik 3. Aufl. II. Bd. S. 140 entnommen.

Gleichungen derselben Form, und in der Gleichung (2) für die Bewegung des Aethers erscheint jetzt zur Rechten die Summe der beiden auf m_1' und m_2' ausgeübten Impulse. In derselben Weise behandelt wie oben liefern diese Gleichungen*) für das Brechungsverhältniss n und den Absorptionscoefficienten K der Lösung oder Mischung Ausdrücke von derselben Form wie (8) und (9), nämlich

$$n^2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{P_2 + Q_2} + P\right)$$

$$K^2 = \frac{q^2}{2v^2}\left(\sqrt{P^2 + Q^2} - P\right).$$

Darin haben aber P und Q jetzt die folgende Bedeutung:

$$15)\qquad \begin{cases} P = P_1' + P_2' - 1 \\ Q = Q_1' + Q_2' \end{cases}$$

wo P_1', P_2' und Q_1', Q_2' genau die nämliche Form besitzen wie P und Q in (12), nur dass an die Stelle von m, $\varkappa$, ε, resp. m_1', $\varkappa_1'$, ε_1 und m_2', $\varkappa_2'$, ε_2' treten, und statt der Wellenlänge λ_0 resp. die den Schwingungszahlen p_1 und p_2 entsprechenden Wellenlängen zu setzen sind. Wir haben also

$$P_1' = 1 + \frac{m_1'}{\mu}(\varkappa_1' - \varepsilon_1')^2 R_1'.$$

$$P_2' = 1 + \frac{m_2'}{\mu}(\varkappa_2' - \varepsilon_2')^2 R_2',$$

wenn mit R der von der Wellenlänge abhängige Factor bezeichnet wird. Die Grössen m_1' und m_2' sind den Gewichtsverhältnissen, mit welchen jeder der beiden Stoffe in die Mischung eingeht, oder dem Concentrationsgrade einer jeden Substanz proportional. Lassen wir z. B. die Menge der zweiten Substanz immer mehr abnehmen und endlich verschwinden, so wird $m_2' = 0$, $P_2' = 1$, während m_1', $\varkappa_1'$, ε_1', R_1' und sonach auch P_1' diejenigen Werthe m_1, $\varkappa_1$, ε_1, R_1 und P_1 erreichen, welche der reinen ersten Substanz entsprechen.

Betrachten wir nun die Lösung eines Stoffes, welcher für sich allein anomale Dispersion zeigt, in einem normal dispergirenden Lösungsmittel, so ist für die Lösung

$$P = 1 + \frac{m_1'}{\mu}(\varkappa_1' - \varepsilon_1')^2 R_1' + \frac{m_2'}{\mu}(\varkappa_2' - \varepsilon_2')^2 R_2'.$$

---

*) Eine ausführlichere Darlegung des Verhaltens von Lösungen und Mischungen behalte ich für eine spätere Mittheilung vor.

Hierin ist R_1' stets positiv, R_2' dagegen wird hinter dem Absorptionsstreifen negativ. Der Werth von P wird jedoch daselbst nur dann unter die Einheit herabsinken, wenn m_2' so gross ist, dass das mit R_2' behaftete Glied das mit R_1' behaftete an absolutem Werthe übertrifft.

Der Brechungscoefficient n der Lösung kann demnach nur bei starker Concentration kleiner als 1 werden. Lösungen von Substanzen, welche im festen Zustande mit Oberflächenfarben ausgestattet sind, zeigen daher bei gewöhnlichen Concentrationsgraden keine Oberflächenfarbe; nur stark concentrirte Lösungen sind einer solchen fähig, zeigen dieselbe aber erst bei grösseren Einfallswinkeln als die feste Substanz. Farbige Gläser (Kupferoxydulglas, Kobaltglas u. s. w.) sind als wenig concentrirte Mischungen stark absorbirender Silicate mit farblosem Glasfluss zu betrachten, und zeigen daher keine Oberflächenfarbe.

Dagegen zeigt die Lösung eines Stoffes, der innerhalb des sichtbaren Spectrums einen durch directe Absorption entstandenen dunkeln Streifen besitzt, stets anomale Dispersion, da die Curve P sich hinter dem Absorptionsstreifen eine Strecke weit unter die Curve P'_1 herabsenkt.

Um unsere Theorie auch hinsichtlich der anomalen Dispersion mit der Erfahrung zu vergleichen, stehen überhaupt nur Beobachtungen an Lösungen zu Gebote; und da die Formeln vorläufig nur für solche Körper gelten, welche einen einzigen Absorptionsstreifen besitzen, so sind wiederum nur die von Kundt*) bei Cyaninlösungen gewonnenen Resultate zu unserem Zwecke verwendbar. Vor allem aber müssen wir bestrebt sein, der Formel (15) eine für bequeme Rechnung geeignete Gestalt zu geben.

Wenn die Concentration nur gering ist, so kann in dem Ausdruck für n^2 die Grösse Q^2 gegen P^2 vernachlässigt werden; nehmen wir ferner an, dass ε verschwindend klein sei, und setzen wir einstweilen z statt $\frac{\lambda_0}{\lambda}$, so erhalten wir

$$P'_2 = 1 + \frac{\gamma}{1 - z^2};$$

nehmen wir ferner für das normal dispergirende Lösungsmittel von der Entwickelung (13) nur die beiden ersten Glieder, so ist

*) Pogg. Ann. Bd 145. S. 73.

$$P'_1 = \alpha + \beta z^2,$$

und demnach zufolge (15) für die Lösung selbst, wenn wieder $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ statt z gesetzt wird:

$$16) \qquad n^2 = \alpha + \beta\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} + \frac{\gamma}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}.$$

Darin bedeutet λ_0 die Wellenlänge, bei welcher das Maximum der molekularen Absorption stattfindet, oder bei welcher in sehr dünner Scnicht oder in sehr verdünnter Lösung der Absorptionsstreif auftritt. Die Constante λ_0 kann daher direct durch Beobachtung gefunden werden. Ich bestimmte dieselbe mit Hilfe eines Gitters für eine sehr verdünnte Cyaninlösung, welche sich in einem Glastroge vor dem Spalte des Spectrometers befand, indem ich auf die Mitte des nun ganz schwach und schattenartig erscheinenden Absorptionsbandes einstellte. Es ergab sich $\lambda_0 = 0^{mm},00059$. Aus der Reihe der beobachteten Brechungscoefficienten brauchen daher nur noch die drei Constanten α, β und γ berechnet zu werden. Die folgende Tabelle enthält, unter Zugrundelegung der Wellenlängen von Angström, die Resultate der Rechnung für die Cyaninlösung von 1,22 Procent; in der zweiten Columne stehen die von Kundt beobachteten, in der dritten die berechneten Brechungscoefficienten, in der vierten die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen. Zur Berechnung der Constanten α, β und γ wurden die Fraunhofer'schen Linien A, C und G benutzt.

Cyaninlösung 1,22 Procent.

$\alpha = 1,844111$ $\log \beta = 8,43911780 - 10$ $\log \gamma = 7,4408223 - 10$
$\lambda_0 = 0^{mm},00059.$

Spectrallinien.	n beobachtet.	n berechnet.	Differenz.
A	1,3666	1,36660	0
a	1,3678	1,36789	+ 0,9
B	1,3691	1,36928	+ 1,8
C	1,3714	1,37140	0
E	1,3666	1,36664	+ 0,4
b	1,3675	1,36762	+ 1,2
F	1,3713	1,37070	— 6,0
G	1,3757	1,37570	0
H	1,3793	1,37956	+ 2,6

Die Rechnung stimmt hienach mit der Beobachtung in sehr befriedigender Weise überein. Da die Formel (16) unter der Voraussetzung geringer Concentration abgeleitet ist, so werden wir, wenn wir sie auf eine stark concentrirte Lösung anwenden, eine ebenso befriedigende Uebereinstimmung nicht erwarten dürfen. Gleichwohl stimmt die für Kundts concentrirte Cyaninlösung durchgeführte Berechnung, wie die folgende Tabelle zeigt, noch sehr gut mit der Beobachtung, mit Ausnahme des Werthes für E, welcher zu klein ausfällt, weil bei grösseren Werthen von γ die Näherungsformel (16) in dem unmittelbar hinter dem Absorptionsstreifen liegenden Gebiet nothwendig kleinere Zahlenwerthe liefert, als die vollständige Formel (12). Der Theorie zufolge muss λ_0 für einen und denselben Stoff stets den nämlichen Werth behalten, während die (ebenfalls aus den Fraunhofer'schen Linien A, C und G berechneten) Constanten α, β und γ, als von der Concentration abhängig, andere Werthe besitzen wie vorhin.

Concentrirte Cyaninlösung.

$\alpha = 1{,}847195 \quad \log \beta = 8{,}5057230 - 10 \quad \log \gamma = 7{,}8829943 - 10$

$\lambda_0 = 0^{mm}{,}00059.$

Spectrallinien.	n beobachtet.	n berechnet.	Differenz.
A	1,3732	1,37320	0
a	1,3756	1,37560	0,0
B	1,3781	1,37841	+ 3,1
C	1,3831	1,38310	0
E	1,3658	1,36282	— 29,8
F	1,3705	1,37050	0,0
G	1,3779	1,37790	0
H	1,3821	1,38292	+ 8,2

Wir wenden uns nun zur Betrachtung des Absorptionscoefficienten K, welcher durch die Gleichung

9) $$K^2 = \frac{q^2}{2v^2}\left(\sqrt{P^2 + Q^2} - P\right)$$

gegeben ist, in der die Grössen P und Q dieselbe Bedeutung haben wie in (12). Entwickeln wir, unter der Annahme, dass

$Q^2 < P^2$ sei, die Wurzel nach dem binomischen Lehrsatz und setzen $\frac{2\pi v}{\lambda}$ statt q, so wird

$$K^2 = \frac{\pi^2}{\lambda^2}\frac{Q^2}{P}\left(1 - \tfrac{1}{4}\cdot\frac{Q^2}{P^2} + \ldots\right)$$

oder, wenn $\frac{Q}{P}$ so klein ist, dass man seine zweite Potenz gegen die Einheit vernachlässigen kann:

$$K^2 = \frac{\pi^2}{\lambda^2}\cdot\frac{Q^2}{P}.$$

In dem Ausdrucke für Q (12) ist der Factor

$$\frac{(1 - z^2)^2 + \varkappa\varepsilon z^2}{(1 - z^2)^2 + \varepsilon^2 z^2}$$

von der Einheit jedenfalls nur wenig verschieden; setzen wir denselben $= 1$, so wird

$$\frac{\pi^2}{\lambda^2}Q^2 = \left(\frac{m}{\mu}\right)^2(\varkappa-\varepsilon)^2\cdot\frac{\pi^2}{\lambda_0^2}.$$

Andrerseits können wir, wenn $\frac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon)^2$ klein ist,

$$\frac{1}{P} = 1 - \frac{m}{\mu}(\varkappa-\varepsilon)^2\cdot\frac{1-z^2}{(1-z^2)^2+\varepsilon^2 z^2}$$

setzen, so dass wir für K^2 die Näherungsformel

$$17)\quad K^2 = \left(\frac{m}{\mu}\right)^2(\varkappa-\varepsilon)^2\cdot\frac{\pi^2}{\lambda_0^2}\left(1 - \frac{m}{\mu}(\varkappa-\varepsilon)^2\cdot\frac{1-z^2}{(1-z^2)^2+\varepsilon^2 z^2}\right)$$

erhalten, wo z statt $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ steht. Der Gang der Werthe von K^2 ist demnach, unter den gemachten Voraussetzungen, aus dem oben bereits besprochenen Verlaufe der Funktion P unmittelbar zu entnehmen. Denken wir uns K^2 als Ordinate einer Curve, deren Abscissen z den Schwingungszahlen proportional sind, so sinkt diese Curve anfangs von dem bei $z = 0$ stattfindenden Maximum bis zu einem etwas vor der Stelle der grössten molekularen Absorption ($z = 1$, $\lambda = \lambda_0$, $q = p$) bei $z = \sqrt{1-\varepsilon}$ gelegenen Minimum, steigt von hier aus steil empor bis zu einem zweiten nahe hinter $z = 1$, nämlich bei $z = \sqrt{1+\varepsilon}$, liegenden Maximum, und sinkt von da wieder herab, indem sie sich dem Niveau

$$\left(\frac{m}{\mu}\right)^2(\varkappa-\varepsilon)^2\cdot\frac{\pi^2}{\lambda_0^2},$$

welches höher liegt als der bei $z = 0$ vorhandene Gipfel der Curve, asymptotisch nähert.

Um die Vertheilung der Lichtstärke innerhalb des Absorptionsspectrums kennen zu lernen, berechnen wir die Intensität I des durch eine absorbirende Schicht von der Dicke y durchgegangenen Lichtes. Dieselbe findet ihren Ausdruck durch die Gleichung

$$I = \tfrac{1}{2}\mu \cdot \frac{1}{T}\int_0^T \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 dt.$$

Nach Gleichung (5) haben wir

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{f \sin \alpha}{2k} \cos (qt - \varphi - \alpha) + \frac{f}{2\nu} \sin (qt - \varphi)$$

und

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 = \frac{f^2}{8\nu^2}\left(1 - \frac{k^2 - (k-\nu)^2}{k^2} \sin^2\alpha\right) + \frac{f^2 \sin^2\alpha}{8k^2} \cos (2qt - 2\varphi - 2\alpha)$$
$$- \frac{f^2 \sin \alpha}{4k\nu} \sin (2qt - 2\varphi - \alpha) - \frac{f^2}{8\nu^2} \cos (2qt - 2\varphi).$$

Integriren wir diesen Ausdruck zwischen den angegebenen Grenzen, indem wir T gleich der Schwingungsdauer $\frac{2\pi}{q}$ nehmen, so ergibt sich

$$\frac{1}{T}\int_0^T \left(\frac{d\xi}{dt}\right) dt = \frac{f^2}{8\nu^2}\left(1 - \frac{k^2 - (k - \nu)^2}{k^2} \sin^2\alpha\right)$$

Wir erhalten demnach, wenn wir

$$f = f' e^{-Ky}, \quad k = \frac{\pi v}{\lambda_0}\varkappa, \quad k - \nu = \frac{\pi v}{\lambda_0}\varepsilon$$

einführen, die gesuchte Lichtstärke wie folgt ausgedrückt:

18) $$I = \tfrac{1}{2}\mu \cdot \frac{f'^2}{8\nu^2} \cdot e^{-Ky}\left(1 - \frac{\varkappa^2 - \varepsilon^2}{\varkappa^2} \sin^2\alpha\right).$$

Darin ist K der vorhin besprochene Absorptionscoefficient, und die Grösse $\sin^2\alpha$ hat, wenn wir sie ebenfalls als Function der Wellenlänge darstellen, die folgende Bedeutung:

$$\sin^2\alpha = \frac{\varkappa^2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varkappa^2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}.$$

Durch diese Formel (18) ist die Lichtstärke im Absorptionsspectrum als Function der Wellenlänge für jede Dicke der absorbirenden Schicht und bei Lösungen für jede Concentration dargestellt. Abgesehen von dem constanten Multiplicator besteht der Ausdruck aus zwei Factoren, von denen der eine

$$1 - \frac{\varkappa^2 - \varepsilon^2}{\varkappa^2} \sin {}^2\alpha$$

die in der vorigen Abhandlung vorzugsweise betrachtete molekulare Absorption darstellt, welche sich in sehr dünner Schicht (wenn y verschwindend klein ist) oder bei sehr grosser Verdünnung (wenn $\frac{m}{\mu}$ und demnach K verschwindend klein ist) allein geltend macht. Die Stelle, welche das Maximum der molekularen Absorption im Spectrum einnimmt ($\lambda = \lambda_0$, $q = p$), ist nur von der molekularen Constitution des absorbirenden Stoffes, niemals aber von der Beschaffenheit des Lösungsmittels oder anderen äusseren Umständen abhängig. Der andere Factor

$$e^{-Ky}$$

dagegen repräsentirt die Schichtenabsorption, und fasst in sich die Einflüsse, welche von der Dicke der Schicht, der Concentration der Lösung und der Natur des Lösungsmittels herrühren.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1875-1878

Band/Volume: 10

Autor(en)/Author(s): Lommel Eugen von

Artikel/Article: Theorie der (normalen und anomalen) Dispersion. 65-80