

Mittheilungen.

588. J. W. Brühl: Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln.

Nach einer Abhandlung in Liebig's Annalen, Bd. 236, S. 233, bearbeitet vom Verfasser.

(Eingegangen am 2. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1.

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass der Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper auf ihr Lichtbrechungsvermögen durch Einführung des vermeintlich dispersionsfreien Werthes A der Cauchy'schen Gleichung

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

an Stelle von n in die Refractionsconstante nicht beseitigt werden könne. Es sei daher wahrscheinlich, so sagte ich, dass die Theorie der Brechung und Dispersion, aus welcher jene Gleichung abgeleitet wurde, nicht richtig ist und dass sich der Brechungsindex für unendlich grosse Wellenlängen, also der von der Dispersion freie Werth A der Cauchy'schen Formel, aus den Beobachtungen nicht ableiten lasse.

Von denselben Grundprincipien ausgehend und nur gewisse Prämissen mehr oder minder modificirend haben sowohl Cauchy selbst als auch Andere andere Dispersionsgleichungen aufgestellt. Alle diese älteren Gleichungen führen zu derselben Schlussfolgerung: dass der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge stetig abnimmt, bis er einen Grenzwert bei unendlich grosser erreicht. Seit der Entdeckung der anomalen Dispersion weiss man zwar, dass die genannte Schlussfolgerung in jener allgemeinen Fassung jedenfalls unrichtig ist. Denn die anomal dispergirenden Substanzen besitzen eben keine zur Abscissenaxe asymptotisch verlaufende Refractionscurve, sondern sie zeigen innerhalb des Spectrums ein oder mehrere Maxima. Wenngleich nun keiner der älteren Theorien eine allgemeine Giltigkeit mehr zugesprochen werden kann, indem sie alle die Erscheinung der anomalen Dispersion nicht zu erklären oder in Rechnung zu ziehen vermögen, so wäre es immerhin doch denkbar, dass diese Theorien und die aus ihnen entwickelten Dispersionsgleichungen mit der Beschränkung auf farblos durchsichtige Mittel anwendbar seien. Denn bei diesen ist, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, die Dispersion stets eine normale, d. h. die Brechungsindices nehmen mit wachsender Wellenlänge stets ab.¹⁾

¹⁾ Liebig's Annal., Bd. 235, S. 1 und diese Berichte XIX, S. 2746.

Von den in neuester Zeit begründeten, auch die anomale Dispersion umfassenden Theorien führt nur eine, nämlich die von Lommel, zu der Annahme, dass der Brechungsindex farblos durchsichtiger Mittel einem Grenzwert zustrebe, welcher grösser als 1 ist und bei unendlicher Wellenlänge erreicht wird. Die übrigen Theorien ergeben einen solchen, jeder Substanz charakteristisch Grenzwert entweder gar nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

Aus der von Helmholtz im Jahre 1875 entwickelten Theorie folgt für farblos durchsichtige Medien die Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - P\lambda^2 \quad (I)$$

worin n und λ Brechungsindex und zugehörige Wellenlänge, Q , P und λ_m^2 drei Constanten, welche von der Natur des Mittels abhängig sind, bedeuten.

Diese Gleichung führt zu der merkwürdigen Folgerung, dass betreffs der Form der Refractionscurve drei Möglichkeiten vorliegen, je nach dem Verhältniss der Constanten Q und P . Ist

$$P > Q,$$

so muss offenbar der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge unaufhörlich abnehmen, bis schliesslich n^2 negativ, also n imaginär wird, d. h. überhaupt keine Brechung mehr, sondern totale Reflexion stattfindet. Wenn dagegen

$$P = Q \text{ oder } P < Q,$$

so wird sich der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge λ einem Minimalwerth nähern, welcher erreicht wird, wenn

$$\lambda = \sqrt{\lambda_m^2 \left(1 + \sqrt{\frac{Q}{Q-P}}\right)} \quad (II)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass wenn

$$P = Q, \lambda = \infty$$

wird, d. h. der Brechungsindex erreicht unter diesen Umständen sein Minimum bei unendlich grosser Wellenlänge. Ist dagegen

$$P < Q,$$

so ergibt die Gleichung II, dass λ einen endlichen Werth haben muss. In einem solchen Fall würde also der Brechungsindex bei einer bestimmten Wellenlänge ein Minimum erreichen, mit weiter zunehmendem λ würde er aber wieder grösser werden und bis ins Unendliche wachsen.

Ein dispersionsfreier, nämlich ein constanter, bei unendlichen Wellenlängen zu erreichender Grenzwert des Brechungsindex würde somit nur solchen Substanzen zukommen, bei denen sich $P = Q$ ergeben würde. In diesem Falle geht aber die dreigliedrige Dispersionsformel I über in eine zweigliedrige, indem

$$n^2 - 1 = Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - P\lambda^2 = Q\lambda^2 \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - 1 \right) = Q \frac{\lambda_m^2}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2} \quad (III)$$

wird, welche identisch ist mit der von Lommel aus seiner Dispersionstheorie für alle farblos durchsichtigen Mittel entwickelten Gleichung. Nach Lommel wäre also anzunehmen, dass bei allen Substanzen stets $P = Q$ ist, während es nach Helmholtz nur ein spezieller Fall unter den verschiedenen möglichen sein würde.

Das Minimum, welchem sich der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge annähert, wenn

$$P < Q \text{ oder } P = Q,$$

ergibt sich durch Einsetzen des aus Gleichung II abzuleitenden Werthes von λ in die Formel I, und man findet so

$$n_{\text{min.}} = \sqrt{1 + \lambda_m^2 Q \left(1 + \sqrt{\frac{Q-P}{Q}}\right)^2} \quad (\text{IV})$$

Ist $P = Q$, so wird offenbar

$$n_{\text{min.}} = \sqrt{1 + \lambda_m^2 Q} \quad (\text{V})$$

und dieser Werth des Brechungsindex stellt dann den dispersionsfreien, d. i. den constanten, bei $\lambda = \infty$ zu erreichenden Grenzwert dar, falls ein solcher überhaupt vorhanden sein kann, also $P = Q$ ist.

Eine andere allgemeine Theorie der Brechung und Dispersion hat neuerdings Ketteler aufgestellt. Für farblos durchsichtige Mittel gelangt er zu der Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D} + \dots \quad (\text{VI})$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich unmittelbar, dass für $\lambda \infty$ $n = 1$ wird. Einen von der Dispersion freien und den verschiedenen Substanzen charakteristischen Brechungsindex gäbe es also, dieser Theorie zufolge, gar nicht, denn der Grenzwert von n für $\lambda \infty$ würde für alle brechenden Mittel derselbe, nämlich die Einheit sein.

Die Ketteler'sche theoretische Gleichung VI kann durch Reihenentwicklung auf die gleichfalls zulässige und bequemere empirische Form

$$n^2 = -R \lambda^2 + \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^4} \quad (\text{VII})$$

gebracht werden, über deren Ableitung meine Abhandlung in den Annalen, S. 254, das Nähere enthält.

Eine an der Hand der Erfahrung zu bewerkstellende Prüfung und Vergleichung der verschiedenen für die farblos durchsichtigen Medien entwickelten Dispersionsgleichungen erschien nun für die Zwecke der Chemie wie auch der Physik geboten. Insbesondere musste endlich ein Mal festgestellt werden, ob sich die seit Cauchy's im Jahre 1836 erschienenem *Mémoire sur la dispersion de la lumière* allgemein angenommene und bis in die jüngste Zeit wiederholte An-

schauung, dass die Brechungsindices aller normal dispersirenden Substanzen mit wachsender Wellenlänge stetig einem bei $\lambda = \infty$ erreichbaren Grenzwerthe zustreben, durch die Beobachtung begründet werden kann und ob dieser Grenzwert eventuell auch experimentell ableitbar ist. Denn bisher hatte man diese Hypothese stillschweigend acceptirt und Chemiker wie Physiker bedienten sich einer durch die Theorie dargebotenen, vermeintlich dispersionsfreien Constanten, welche anstatt des unmittelbar beobachteten Brechungsindex in den Ausdruck für das Refraktionsvermögen eingeführt wurde — ohne die Richtigkeit dieser Theorie gebührend zu erproben. So hat man, und noch ganz vor Kurzem, ¹⁾ vielfache Untersuchungen darüber angestellt, ob die Grösse $\frac{n^2 - 1}{d}$, $\frac{n - 1}{d}$ oder $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ das richtigste Maass des Lichtbrechungsvermögens darstelle, indem man für n den Werth A der Cauchy'schen Dispersionsgleichung in jene Formeln einsetzte. Ebenso ist, unter Andern auch von mir selbst, versucht worden Beziehungen zwischen der für Cauchy's Constante A berechneten Molecularrefraction und der Körperbeschaffenheit aufzufinden, bis sich denn gerade hierbei gewichtige Zweifel betreffs der Zulässigkeit der Cauchy'schen Theorie aufdrängten und hierdurch der Anstoss zur Untersuchung der verschiedenen Dispersionsgleichungen gegeben wurde. Bei dieser Gelegenheit wurden auch diejenigen einer Prüfung unterzogen, welche keinen dispersionsfreien und charakteristischen Grenzwert des Brechungsindex ergeben, um festzustellen, ob eine derselben und beziehungsweise welche das wahre Gesetz der Dispersion ausdrückt.

§ 2.

Schon vor einigen Jahren (1879) war Mouton bei Gelegenheit seiner Messungen der Wellenlängen und Brechungsindices im ultrarothenen Theile des Spectrums zu dem Resultat gelangt, dass die einfache Cauchy'sche Formel mit 3 Constanten:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

zur Darstellung der Dispersion in diesem Gebiete der Strahlung völlig ungeeignet sei. Seine Beobachtungen beziehen sich auf ein schweres Flintglas, für welches die Constanten aus den beobachteten Brechungsindices für alle 7 Hauptstrahlen Fraunhofer's im sichtbaren Spectrum nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Nachstehend sind die im Ultraroth gemessenen Wellenlängen, die beobachteten und die nach Cauchy berechneten Indices, nebst der Differenz beider zusammengestellt.

¹⁾ Zum Beispiel 1881 Damien, *Annal. d. l'école normale* (2 sér.) t. 10 p. 233; *Journ. d. physique* t. 10 p. 394, 431.

Flintglas von Mouton.

λ	n		Differenz
	Beobachtet	Berechnet	
8.8	1.6040	1.6063	0.0023
10.8	1.5998	1.6028	30
14.5	1.5939	1.5998	59
17.7	1.5894	1.5986	92
21.4	1.5841	1.5978	137

Die Differenzen sind hier in der That so gross, dass die Unbrauchbarkeit der Cauchy'schen Gleichung zur Ermittlung der Brechungsindices ausserhalb des für die Constantenableitung benutzten Wellenlänge-Intervalls, also auch des etwaigen Grenzwertes für unendlich grosse Wellen, $n_{\lambda \infty} = A$, zweifellos ist.

An seinen Beobachtungen für die beiden Strahlen im Quarz prüfte Mouton auch die ursprünglich gleichfalls von Cauchy aufgestellte, später von Briot ¹⁾ wieder aufgenommene Dispersionsformel:

$$\frac{1}{n^2} = a + b \frac{n^2}{\lambda^2} + c \frac{n^4}{\lambda^4} + \dots, \quad (\text{VIII})$$

in welcher der Grenzwert für unendlich grosse Wellen:

$$n_{\lambda \infty} = \sqrt{\frac{1}{a}}.$$

Die Prüfung dieser Formel geschah, indem die Constanten der 3gliedrigen Reihe aus den von Mascart bestimmten Wellenlängen und Indices für die Linien C, G, O abgeleitet und mit Hülfe dieser Constanten die Indices für die ultrarothenen Strahlen berechnet wurden. Der Vergleich der beobachteten und der berechneten Werthe ergab Folgendes:

Quarz, ordinäres Spectrum.

λ	n		Differenz
	Beobachtet	Berechnet	
8.8	1.5371	1.5378	0.0007
10.8	1.5338	1.5359	21
14.5	1.5289	1.5344	55
17.7	1.5247	1.5337	90
21.4	1.5191	1.5334	143

Quarz, extraordinäres Spectrum.

8.8	1.5460	1.5467	0.0007
10.8	1.5427	1.5450	23
14.5	1.5377	1.5434	57
17.8	1.5335	1.5427	92
21.4	1.5278	1.5423	145

¹⁾ Briot, *Essais sur la théorie mathématique de la lumière*, Paris 1864.

Die Unterschiede, welche hier zwischen Beobachtung und Rechnung auftreten, sind ebenso gross wie die vorher für die gewöhnliche, einfachere Cauchy'sche Gleichung gefundenen. Von einer Zulässigkeit der Cauchy-Briot'schen Dispersionsformel zur Extrapolation kann also ebenfalls gar keine Rede sein. Da man nun bei Ableitung des etwaigen Grenzwertes des Brechungsquotienten für unendliche Wellenlängen die grösstmögliche Extrapolation begehrt, so erweist sich also die Bestimmung jenes Werthes auch mittelst der letzteren Formel als unausführbar.

Ebenso wenig hat sich die von Christoffel aus Cauchy's Principien abgeleitete Gleichung:

$$n = \frac{n_0 \sqrt{2}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}} + \sqrt{1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}}} \quad (\text{IX})$$

welche als Grenzwert des Brechungsindex für unendlich grosse Wellen

$$n_{\lambda\infty} = \frac{n}{\sqrt{2}}$$

liefert, bei der Prüfung bewährt.

Es ist damit erwiesen, dass man mittelst der aus Cauchy's Theorie entwickelten Dispersionsformeln und, wie dies bisher üblich war, aus den Beobachtungen im sichtbaren Theile des Spectrums den dispersionsfreien Refractionswerth nicht bestimmen kann.

Daraus ergibt sich, dass durch Einsetzung des auf die genannte Weise abgeleiteten und vermeintlich dispersionsfreien Werthes von n in den Ausdruck der Molekularbrechung, der Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper — wie auch die Versuche unmittelbar lehrten — nicht beseitigt werden kann.

§ 3.

Gegen die bisherigen Prüfungen der Brauchbarkeit der Dispersionsformeln lässt sich indessen der Einwand erheben, dass deren grundsätzliche Nichtanwendbarkeit dadurch noch keineswegs bewiesen wird, insofern nämlich das sichtbare Spectrum zur genauen Ableitung der Constanten und somit auch des Grenzwertes des Brechungsquotienten ein zu beschränktes Wellenlängen-Intervall darbiete. Es war daher zu untersuchen, ob bei Heranziehung eines grösseren Beobachtungsgebietes zur Constantenermittlung bessere Resultate erzielt werden.

Unter den angestellten Versuchen führe ich hier nur einen an, welcher sich auf eine Beobachtungsreihe Langley's für Flintglas bezieht, dessen Brechungsindices vom Anfang des ultravioletten Spectrums (Linie 0) bis weit in das Ultraroth hinein gemessen wurden.

Bestimmt man die Constanten der Cauchy'schen oder irgend einer anderen Dispersionsformel innerhalb der Grenzen des sichtbaren Spectrums, so zeigt sich, dass alle diese Formeln zur Interpolation ungefähr gleich gut anwendbar sind, zur Ableitung der Brechungsquotienten ausserhalb des bei der Constantenermittlung benutzten Beobachtungsbezirks ist aber keine der Formeln brauchbar. Zur Prüfung, ob bei Anwendung eines bedeutend grösseren Strahlungsgebietes behufs der Constantenberechnung bessere Resultate erhalten werden, habe ich die gewöhnliche Cauchy'sche Gleichung benutzt. Das Ergebniss dieses Versuches findet man in der folgenden Tabelle.

Flintglas von Langley.

Constanten:

$$A = 1.5504; B = 1.334171; C = - 6.982411;$$

berechnet aus:

$$\begin{array}{ccc} n = 1.6070 & 1.5714 & 1.5544 \\ \lambda = 3.968 & 7.601 & 18.10 \end{array}$$

Spectral- linie	Wellenlänge λ	n beobachtet	n berechnet
	28.0	1.5435	} nach Cauchy unmöglich
	23.56	1.5478	
	20.90	1.5511	+ 23
	18.10	1.5544
	17.67	1.5549	- 3
	16.58	1.5562	- 10
	12.00	1.5625	- 32
	10.10	1.5654	- 26
A	7.601	1.5714
C	6.562	1.5757	+ 19
D ₁	5.889	1.5798	+ 33
b ₄	5.167	1.5862	+ 44
F	4.861	1.5899	+ 45
H ₁	3.968	1.6070
O	3.44	1.6266	nach Cauchy unmöglich

Die Resultate dieser Tabelle sind sehr merkwürdig. Es zeigt sich nämlich zunächst, dass wenn bei Ableitung der Cauchy'schen Constanten ein grosses Wellenlängen-Intervall benutzt wird, die Formel sogar als Interpolations-Gleichung völlig unbrauchbar wird. Man findet, dass die interpolirten Indices von $\lambda = 17.67$ bis 4.861

mit den beobachteten in keinem Fall übereinstimmen und dass die Differenzen bis 45 Einheiten der vierten Decimale betragen, während die Versuchsfehler wohl kaum 5 Einheiten erreichen.

Betrachtet man aber die drei Constanten der Formel, welche sich bei Benutzung des Wellenlängenintervalls $\lambda = 18.10$ bis 3.97 ergeben haben, näher, so kommt man noch zu anderen, sehr sonderbaren Folgerungen.

Es wurde gefunden $A = 1.5504$. Dieser Werth soll nach Cauchy das Minimum des Brechungsindex darstellen, welches erst bei unendlicher Wellenlänge erreicht wird. Statt dessen lieferte aber die Beobachtung schon bei $\lambda = 23.56$ und 28.0 Werthe, welche bedeutend kleiner sind als jener vermeintlich kleinstmögliche. Die beobachteten Brechungsindices für die genannten beiden Wellenlängen erscheinen also nach Cauchy als unmöglich.

Ferner fand man die Constante C mit negativem Vorzeichen, nämlich $C = -6.982411$.

Nun ist es klar, dass wenn in der Gleichung:

$$n = A + \frac{B}{\lambda_2} + \frac{C}{\lambda_4}$$

C negativ ist, das Wachstum des Brechungsindex n mit abnehmender Wellenlänge λ immer geringer werden muss, bis es endlich ganz aufhört. Bei einer gewissen Wellenlänge würde also der Index ein Maximum erreichen, um von da ab mit weiter abnehmendem λ selbst continuirlich abzunehmen — ein Resultat, welches allen Erfahrungen widerspricht.

Dieses Maximum würde eintreten für

$$\lambda = \sqrt{-\frac{2C}{B}},$$

wie eine Differentiation von n nach λ ergibt.

Für das vorliegende Beispiel würde das Maximum bei der Wellenlänge $\lambda = 3.23$ statt haben, für welches mit den obigen Constanten $n = 1.6141$ gefunden wird.

Nun wurde aber, wie aus der Tabelle ersichtlich, für die Spectrallinie 0 ($\lambda = 3.44$) der Brechungsindex 1.6266 beobachtet, also ein bedeutend grösserer und somit wieder ein nach Cauchy's Formel unmöglicher Wert.

Durch das Vorstehende ist es erwiesen, dass die Cauchy'sche Formel, wenn ihre Constanten aus einem das sichtbare Spectrum wesentlich überschreitenden Bereich der Strahlung abgeleitet werden, erst recht zu irrigen und der Erfahrung gänzlich widersprechenden Resultaten führt. Die Formel liefert demnach, aus welchem Umfange der Beobachtungen ihre Constanten auch abgeleitet sein mögen, falsche Ergebnisse. Ein etwa für unendlich grosse Wellen existirender Grenz-

werth des Brechungsindex lässt sich jedenfalls auf diesem Wege nicht ermitteln.

Es kann nach alledem dieser Dispersionsgleichung keine theoretische Bedeutung mehr beigelegt werden. Sie ist vielmehr nur noch als ein empirischer Interpolationsausdruck zu betrachten, welcher ferner nur auf ein sehr geringes Strahlungsgebiet beschränkt und ausserhalb des sichtbaren Theils des Spectrums gänzlich unbrauchbar ist.

Ich habe mich begnügt unter den aus Cauchy's Theorie abgeleiteten Formeln nur die einfachste und gewöhnlich benutzte in dieser Weise, mit Hinzuziehung eines ausgedehnten Strahlungsbezirks zur Constantenermittlung, zu prüfen. Denn da die übrigen Gleichungen bei ihrer Anwendung im sichtbaren Spectrum und namentlich auch bei dem Versuch der Extrapolation sich der einfachsten Form keineswegs überlegen zeigten, so war es sehr unwahrscheinlich, dass sie es bei Benutzung eines erweiterten Beobachtungsgebietes zur Ableitung der Constanten thun würden.

§ 4.

Unter den aus den neueren Theorien, welche auch die Erscheinung der anomalen Dispersion zu beschreiben vermögen, abgeleiteten Gleichungen für farblos durchsichtige Körper, bot zunächst diejenige von Lommel ein besonderes Interesse, insofern dieselbe ebenfalls zu dem Schlusse führt, dass sich der Brechungsindex aller normal dispergirender Substanzen mit wachsender Wellenlänge λ einem, jedem Mittel specifischen, Grenzwerte, der grösser als 1 ist, nähert, welcher bei $\lambda \infty$ erreicht wird. Die Prüfung dieser Gleichung konnte gleichzeitig mit der Erprobung der Helmholtz'schen stattfinden, indem, wie § 1 dargelegt wurde, die Formel Lommel's ein bestimmtes Verhältniss der Constanten von Helmholtz voraussetzt, nämlich die Gleichheit von P und Q. Es ergab sich nun, dass die Lommel'sche Formel, gerade so wie die Cauchy'sche, nur innerhalb des sichtbaren Spectrums und bei geringer Dispersion anwendbar ist. Sie ist in solchem Falle zur Interpolation brauchbarer als die einfache zweigliedrige Formel Cauchy's, steht derselben dagegen bei weitem nach, wenn diese mit drei Constanten benutzt wird. Für stark dispergirende Mittel ist die Lommel'sche Gleichung aber ebenso unbrauchbar als zur Darstellung der Refractionscurve innerhalb eines die sichtbare Strahlung überschreitenden Beobachtungsbereichs.

Directe Versuche haben dies ergeben, es geht aber auch schon daraus hervor, dass die Werthe P und Q der Helmholtz'schen Gleichung nur dann nahezu identisch werden, wenn man die Constanten dieser Formel innerhalb der Grenzen des sichtbaren Spectrums ableitet und ferner die Dispersion gering ist. Ist dieselbe aber be-

deutend, wie bei der Mehrzahl der Benzolverbindungen, den Cinnamyl-derivaten etc., so findet man niemals und nicht einmal annähernd $P = Q$, sondern immer $P < Q$, d. h. ein Grenzwert des Brechungsindex für λ_{∞} existirt nicht und Lommel's Formel ist nicht anwendbar. Ebenso wenig wird $P = Q$, wenn die Constanten aus einem die sichtbare Strahlung überschreitenden Wellenlängen-Intervall abgeleitet werden, sondern es ist $P > Q$, und zwar scheint bei schwacher Dispersion meistens $P > Q$ zu sein, einen Grenzwert von n für λ_{∞} giebt es also wieder nicht.

Die Lommel'sche Dispersionsformel wird also keinesfalls bestätigt und ebenso wenig die Annahme, dass für farblose Mittel ein charakteristischer Grenzwert von n für λ_{∞} existirt.

§ 5.

Die Gleichung von Helmholtz und auch diejenige von Ketteler wurde zunächst für das sichtbare Spectrum erprobt. Es zeigte sich, dass bei schwach zerstreuen Mittel, wie z. B. Wasser, Salzlösungen u. s. w. beide Formeln zur Interpolation gleich brauchbar sind, aber eben so gute Resultate liefert da auch Cauchy's dreigliedriger Ausdruck. Eine Entscheidung unter den verschiedenen Formeln ist also unter solchen Umständen nicht möglich.

Werden aber stark dispergirende Substanzen zur Prüfung benutzt, wie z. B. zimmtsäures Aethyl, Zimtaldehyd, Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff etc., so zeigen sich ganz andere Verhältnisse. Die Helmholtz'sche Formel erweist sich dann als am wenigsten brauchbar. Nicht nur steht sie der Ketteler'schen, welche allerdings eine Constante mehr enthält, nach, sondern sie wird auch von Cauchy's dreigliedriger Formel entschieden übertroffen. Die besten Resultate liefert meistens, nicht immer, der Ketteler'sche Ausdruck, falls bei der Constantenableitung die äussersten Grenzen des sichtbaren Spectrums eingehalten werden. Ist dies aber nicht der Fall, werden die Constanten vielmehr aus einem geringeren Beobachtungsbezirk abgeleitet, z. B. innerhalb des durch die Sonnenlinien C bis G bezeichneten Intervalls, so erweist sich Cauchy's Formel, insbesondere zur Extrapolation, bei weitem am brauchbarsten — ungeachtet ihres jetzt nur noch empirischen Charakters. Von dem zahlreichen, theils auf eigenen, theils auf fremden Beobachtungen fussenden Belegmaterial, will ich hier nur eine Versuchsreihe anführen.

Die nachstehende Tabelle enthält in der dreitheiligen Columnne IV die Brechungsindices aus dem zur Constantenableitung benutzten Intervall B bis H, in V aus dem Intervall D bis H berechnet.

Cassiol bei 10°. Baden-Powell.

Constanten von:

Cauchy, aus B, E, H:

$$A = 1.5715; B = 0.724801; C = 21.08508.$$

Cauchy, aus D, F, H:

$$A = 1.5809; B = 0.2871626; C = 25.63793.$$

Helmholtz, aus B, E, H:

$$\lambda_m^2 = 4.448519; Q = 0.3030334; P = 0.3017642.$$

$$Q - P = 0.0012692; n_{\text{Min.}} = 1.5900; \lambda_{\text{Min.}} = 8.555218.$$

Helmholtz, aus D, F, H:

$$\lambda_m^2 = 4.710267; Q = 0.2767521; P = 0.2742970.$$

$$Q - P = 0.0024551; n_{\text{Min.}} = 1.6002; \lambda_{\text{Min.}} = 7.3973.$$

Ketteler, aus B, E, F, H:

$$\mathfrak{A} = 2.703653; \mathfrak{B} = -4.378137.$$

$$\mathfrak{C} = 127.13082; \log. \mathfrak{R} = 0.4042004 - 3.$$

Ketteler, aus D, F, G, H:

$$\mathfrak{A} = 3.008680; \mathfrak{B} = -11.387333.$$

$$\mathfrak{C} = 178.3642; \log. \mathfrak{R} = 0.8309182 - 3.$$

I. Spectral- linie	II. Wellen- länge λ	III. Brechungs- index n beobachtet	IV. Brechungsindex n berechnet nach			V.		
			Cauchy	Helmholtz	Ketteler	Cauchy	Helmholtz	Ketteler
B	6.872	1.5963	+ 22	+ 49	- 65
C	6.567	1.6007	- 11	- 14	- 4	+ 6	+ 22	- 48
D	5.893	1.6104	- 5	- 10	+ 5
E	5.271	1.6249	- 5	- 7	+ 4
F	4.862	1.6389	+ 10	+ 14
G	4.304	1.6698	+ 23	+ 28	+ 8	+ 13	+ 16
H	3.956	1.7039

Aus der Tabelle ersieht man unmittelbar, dass wenn zur Constantenermittlung das Intervall B bis H benutzt wird, die Ketteler'sche Formel die besten, die Helmholtz'sche die mangelhaftesten Resultate liefert. Wird aber ein nur wenig kleinerer Beobachtungsumfang, nämlich D bis H, angewandt, so giebt Cauchy's Gleichung die beste Uebereinstimmung, die grössten Abweichungen dagegen die Ketteler'sche. Die Uebereinstimmung ist freilich hier auch bei der

Cauchy'schen Formel keine genügende, in vielen Fällen ist sie aber bei gleich starker und sogar stärkerer Dispersion eine befriedigendere. Die Gleichung Cauchy's bildet bei solchen dispergenten Mitteln, wie schon erwähnt, jedenfalls immer noch den brauchbarsten Ausdruck zur annähernden Extrapolation unbekannter Brechungsindices innerhalb des sichtbaren Spectrums.

Unter den zu vorstehender Versuchsreihe angeführten Constanten bieten die der Helmholtz'schen Formel einiges Interesse. Aus welchem Beobachtungsbezirk sie auch abgeleitet werden, ergibt sich $Q > P$, wie dies immer bei solchen stark dispergirenden Substanzen stattfindet. Es sollte demnach, entsprechend den Eigenschaften der Helmholtz'schen Gleichung (vergl. § 1), der Brechungsindex bei einer bestimmten, endlichen Wellenlänge ein Minimum erreichen. Diese Wellenlänge $\lambda_{\text{Min.}}$ ergibt sich nun je nach dem zur Constantenermittlung angewandten Beobachtungsumfang sehr verschieden, nämlich 8.555 oder 7.397. Der zugehörige Brechungsindex $n_{\text{Min.}}$ variirt schon in der zweiten Decimale und wird zu 1.5900 oder 1.6002 gefunden. Dieser letztere, bei der Constantenzusammenstellung fett gedruckte Werth, ist nun nachweislich falsch. Denn es wurde für die Spectrallinie A der Index 1.5963 beobachtet, also ein erheblich kleinerer als der nach Helmholtz's Formel mögliche Minimalwerth.

Es geht schon aus diesem Beispiele, welches durch zahlreiche andere bestätigt wurde, hervor, dass auch die Helmholtz'sche Formel zu Schlussfolgerungen betreffs der Gestalt der Refractionscurven führt, welche sich durch die Thatsachen keineswegs bewahrheitet haben.

§ 6.

Schliesslich blieb noch die eine aber wichtige Frage zur Lösung, wie sich die neueren theoretischen Dispensionsausdrücke verhalten, wenn zur Constantenableitung ein das sichtbare Spectrum wesentlich überschreitender Strahlungsumfang herangezogen wird.

Dass die Lommel'sche Formel unter solchen Umständen absolut unbrauchbar, also auch principiell unrichtig ist, wurde schon im Vorhergehenden erwähnt.

Wüllner hatte aber an einigen Beispielen gezeigt, dass in diesen Fällen die Gleichung von Helmholtz recht befriedigende Resultate liefert und zur Ableitung unbekannter Brechungsindices nicht nur im sichtbaren, sondern auch im ultrarothem Theile des Spectrums benutzt werden kann. Das Gleiche hat Ketteler für seine Dispensionsformel nachgewiesen. Da nun beide Formeln grundsätzlich von einander verschieden sind und also nicht beide richtig sein können, so war

offenbar das angewandte Beobachtungsmaterial zur Entscheidung nicht geeignet.

Sowohl Wüllner als auch Ketteler benutzten zu ihren Prüfungen sehr schwach zerstreue Substanzen, wie Quarz, Flussspath und ein wenig dispergentes Flintglas von Langley. Zum Theil wurden die Versuche auch nur auf die sichtbare und ultraroth, nicht aber auch auf die ultraviolette Strahlung ausgedehnt. Nach meinen Erfahrungen bei den mächtig zerstreuen organischen Substanzen kam ich auf den Gedanken, dass sowohl die Formel von Helmholtz, wie die von Ketteler, auch bei Anwendung auf einem ausgedehnten Strahlungsbezirk, nur dann sich als brauchbar erweisen, wenn die Variabilität des Brechungsquotienten mit der Aenderung der Wellenlänge — also die Dispersion — eine geringe ist.

Zur Erprobung dieser Vermuthung liegt ein ausgezeichnetes Material in den Beobachtungen am doppelbrechenden Kalkspath vor, welcher Körper dadurch merkwürdig ist, dass die beiden ihm zukommenden Spectra eine gänzlich verschiedene Zerstreung erleiden. Während die Dispersion für den ausserordentlichen Strahl gering ist und nicht einmal diejenige des Quarzes erreicht, wird der ordentliche sehr bedeutend und zwar um mehr als das $2\frac{1}{2}$ fache stärker dispergirt. Die Differenzen der Brechungsindices für die ultraviolette Cadmiumlinie 26 und die Sonnenlinie A sind nämlich:

	D _{Ca 26} — D _A
Kalkspath, ordentlicher Strahl	0.1957
Kalkspath, ausserordentlicher Strahl	0.0770
Quarz, ordentlicher Strahl	0.0914
Quarz, ausserordentlicher Strahl	0.0946

Die für beide Strahlen im Kalkspath vorliegenden Beobachtungen der Brechungsindices rühren für die Fraunhofer'sche Linie A bis R von Mascart, für das ultraviolette Cadmiumspectrum von Sarasin her. Die Genauigkeit der ersteren reicht bis auf einige Einheiten der fünften Decimale und auch bei Sarasin's Messungen scheint die Unsicherheit weniger als eine Einheit der vierten Decimale zu betragen.

Für beide Strahlen wurden die Formeln von Helmholtz und von Ketteler geprüft, indem die Constanten in allen Fällen aus dem ganzen Umfange der Beobachtungen berechnet wurden. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Kalkspath.

Beobachter	Spectrallinie	Wellenlänge λ	Ordentlicher Strahl			Ausserordentlicher Strahl		
			Brechungsindices			Brechungsindices		
			n beobachtet	n berechnet nach Helmholtz	Ketteler	n beobachtet	n berechnet nach Helmholtz	Ketteler
A B C D E F G H L M N O P Q R Cd 17 Cd 18 Cd 23 Cd 24 Cd 25 Cd 26	Y Y	7.606	1.65013	0.00165	0.00079	1.48285	0.00040	0.00002
		6.8666	1.65296	229	0.00079	1.48409	52	0.00002
		6.5607	1.65446	336	0.00109	1.48474	74	0.00002
		5.8912	1.65846	390	0.00095	1.48654	83	0.00002
		5.2679	1.66354	390	0.00095	1.48885	79	0.00002
		4.8598	1.66793	349	0.00095	1.49084	79	0.00002
		4.3076	1.67620	288	0.00095	1.49470	76	0.00014
		3.9672	1.68330	251	0.00095	1.49777	49	0.00005
		3.8201	1.68706	224	0.00095	1.49941	35	0.00005
		3.7284	1.68966	175	0.00095	1.50054	27	0.00005
		3.5795	1.69441	122	0.00095	1.50256	27	0.00005
		3.4400	1.69955	56	0.00095	1.50486	1	0.00019
		3.3605	1.70376	56	0.00095	1.50628	6	0.00019
		3.2870	1.70613	56	0.00095	1.50780	3	0.00019
		3.1775	1.71155	0.00288	0.00174	1.51028	3	0.00019
		2.7477	1.74151	382	0.00174	1.52276	0.00052	0.00052
		2.5723	1.76050	341	0.00174	1.53019	69	0.00052
		2.3135	1.80248	290	0.00174	1.54559	50	0.00052
		2.2655	1.81300	159	0.00174	1.54920	43	0.00052
		2.1945	1.83090	159	0.00174	1.55514	25	0.00052
		2.1441	1.84580	159	0.00174	1.55993	25	0.00052

C o n s t a n t e n :

Ordentlicher Strahl,
 von Helmholtz aus A, R, Cd 26:
 $\lambda_m = 1.445643$; $Q = 1.140188$; $P = 1.139628$.
 $Q - P = 0.0005598$; $n_{\text{min.}} = 1.64990$; $\lambda_{\text{min.}} = 8.1663$.
 von Ketteler aus A, H, R, Cd 26:
 $\mathfrak{H} = 2.733624$; $\mathfrak{B} = 1.138309$; $\mathfrak{C} = 9.053315$;
 $\log \mathfrak{K} = 0.7571853 - 4$.

Ausserordentlicher Strahl,
 von Helmholtz aus A, R, Cd 26:
 $\lambda_m = 0.8278958$; $Q = 1.419003$; $P = 1.418882$.
 $Q - P = 0.0001213$; $n_{\text{min.}} = 1.48210$; $\lambda_{\text{min.}} = 9.5064$.
 von Ketteler aus A, H, R, Cd 26:
 $\mathfrak{H} = 2.186210$; $\mathfrak{B} = 0.8116031$; $\mathfrak{C} = 1.495704$;
 $\log \mathfrak{K} = 0.5028285 - 5$.

Ein Blick auf die Tabelle genügt, um festzustellen, dass für den ausserordentlichen Strahl die Formel von Helmholtz ziemlich und diejenige von Ketteler noch mehr befriedigende Ergebnisse liefert. Die mittelst der ersten Gleichung interpolirten Indices unterscheiden sich von den beobachteten in maximo um ca. 8 Einheiten der vierten Decimale, während die Differenz für den Ketteler'schen Ausdruck nur ein Mal 4 Einheiten derselben erreicht, meist aber viel kleiner ist.

Ganz anders sind aber die Resultate für den ordentlichen Strahl. Beide Formeln erweisen sich hier als völlig unbrauchbar. Die Helmholtz'sche liefert mit einer einzigen Ausnahme in allen Fällen schon in der dritten Decimale auftretende Differenzen. Die Ketteler'sche ergiebt zwar auch hier eine bessere Uebereinstimmung, die Abweichungen von der Beobachtung überschreiten indessen auch bei Anwendung dieser Formel bei weitem das zulässige Maass, indem sie ebenfalls häufig schon die dritte Decimale erreichen.

Die oben ausgesprochene Vermuthung ist demnach durch diese Beobachtungsreihen in vollem Umfange bestätigt worden. Für das schwach zerstreute ausserordentliche Spectrum im Kalkspath sind beide Dispersionsformeln geeignet die Refractionscurve mit mehr oder minder Annäherung darzustellen, bei dem stark dispersirten

ordentlichen versagen sie beide. Dass die Ketteler'sche Gleichung, welche eine Constante mehr als die Helmholtz'sche enthält, etwas bessere Resultate giebt, ist natürlich, kann aber wohl betreffs ihrer theorethischen Bedeutung kaum zu ihren Gunsten angeführt werden.

§ 7.

Zusammenfassung der Resultate.

Durch die vorstehend mitgetheilten Thatsachen ist es als erwiesen zu betrachten, dass eben so wenig wie irgend eine der älteren, auch keine der aus den neueren Theorien abgeleiteten Formeln, deren Anwendbarkeit ebenfalls auf schwach zerstreute Substanzen beschränkt ist, den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstelle.

Ueber den schliesslichen Verlauf der Refractionscurven farblos durchsichtiger Mittel nach beiden Richtungen des Spectrums wissen wir zur Zeit noch gar nichts. Insbesondere ist es uns gänzlich unbekannt, ob der Brechungsindex im ultrarothem Gebiete der Strahlung, wie die ältere, von Cauchy begründete und auch die neuerdings von Lommel aufgestellte Theorie will, sich einem, jedem optischen Mittel specifischen Grenzwert, der grösser als 1 ist, immer mehr nähert, welcher bei unendlich grosser Wellenlänge erreicht würde, oder ob diese Grenze, nach Ketteler's Anschauung, für alle Stoffe gleich und die Einheit sei, oder ob endlich, wie aus den Annahmen der Theorie von Helmholtz folgt, unter gewissen Umständen ein Grenzwert existirt, unter anderen fehlt. Denn von diesen zu so widersprechenden Resultaten führenden Theorien hat sich keine bewährt und kann einen entschiedenen Vorzug vor allen übrigen keine beanspruchen.

Die für chemische Zwecke wichtigste Frage dieser Untersuchungen, ob es nämlich gegenwärtig möglich ist, einen dispersionsfreien Grenzwert des Brechungsquotienten aus irgend welchen Beobachtungen und mittelst irgend welcher Dispersionsformel abzuleiten, ist durch das Vorstehende entschieden. Zwar hat man nicht nachzuweisen vermocht, dass ein solcher Grenzwert grundsätzlich nicht existiren könne, indem eben die Theorien, welche dies principiell in Abrede stellen, sich selbst nicht bewährt fanden, aber eben so wenig lässt sich die Existenz durch irgend welche Thatsachen begründen. Mit Sicherheit festgestellt ist aber, dass sich dieser etwaige Grenzwert zur Zeit nicht ermitteln lässt. Es ist von Nutzen nunmehr vollständig darüber im Klaren zu sein, dass der Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper auf ihr Lichtbrechungsvermögen gegenwärtig auf theoretischem Wege nicht zu beseitigen ist. Man wird vor der

Hand bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Beschaffenheit und Brechungsvermögen die verschiedene Dispersion der Substanzen ohne weiteres hinnehmen müssen, oder nur versuchen können dieselbe auf ganz andere, empirische Weise zu eliminiren.

Freiburg im Breisgau. October 1886.

589. Julius Thomsen: Ueber den vermeintlichen Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die umfassende Arbeit Landolt's über die Lichtbrechung flüssiger organischer Körper, welche in den Jahren 1862 bis 1864 veröffentlicht wurde (Poggendorff's Annalen, Bd. 117, 122 u. 123), hat eine Abhängigkeit der Molecularrefraction von der Zusammensetzung der Körper ausser Zweifel gesetzt, indem aus derselben hervorging, dass die Molecularrefraction der Glieder homologer Reihen von Körpern um eine fast constante Grösse von Glied zu Glied zunimmt, dass Isomerie und Metamerie nur einen höchst geringen Einfluss auf dieselbe ausübt, und dass folglich die Molecularrefraction als Summe der Atomrefraction der das Molekül bildenden Atome gesetzt werden kann.

Diese Arbeiten wurden vom Jahre 1879 an von J. W. Brühl fortgesetzt (Liebig's Ann., Bd. 200, 203, 211 und 235), und zwar versuchte derselbe die Molecularrefraction zur Feststellung der Constitution der aromatischen Körper und anderer Verbindungen, die wie jene, der üblichen Theorie zufolge, mehrfache Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen enthalten, zu benutzen. Die Untersuchung führte zu dem Resultate, dass, während die Anzahl der einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen keinen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, dieselbe durch die vorhandenen doppelten (und dreifachen) Bindungen vermehrt wird und zwar um eine constante Grösse für jede solche Bindung. Die von Brühl zusammengestellten Beispiele reden anscheinend stark für die Richtigkeit der aus denselben abgeleiteten Schlüsse, so dass dieselben als bewiesen erscheinen könnten. Jedoch können auch dieselben Beispiele, wenn sie nach einer etwas abweichenden Methode benutzt werden, den oben besprochenen Einfluss der mehrfachen Bindungen höchst zweifelhaft machen.

Am einfachsten wird der Einfluss der Constitution sich herausstellen, wenn man die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe zu