

Über den Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind, und eine darauf sich gründende Methode, den Brechungsexponenten con- densirter Gase zu bestimmen.

Von **J. Dechant,**

k. k. Professor an der Staatsoberrealschule im II. Bezirke in Wien.

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1884.)

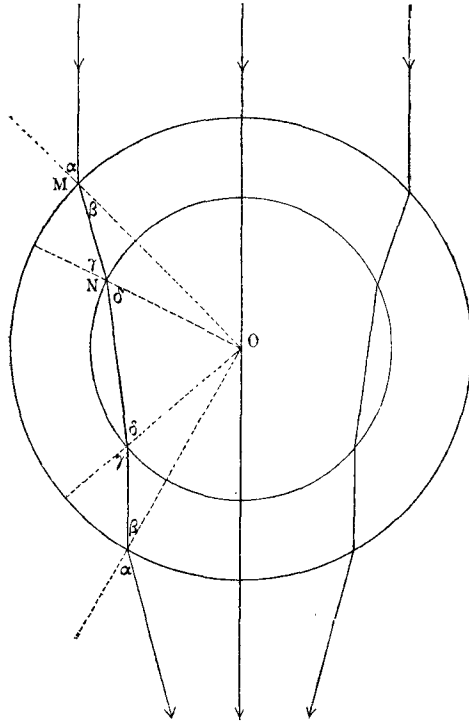
Blickt man durch ein ziemlich dickwandiges, mit Wasser gefülltes Glasröhrchen gegen eine Lichtlinie, welche parallel zur Axe des Röhrchens ist, so beobachtet man, dass die seitliche Ausbreitung des Lichtes beiderseits mit wohlausgebildeten Spectren abschliesst, in denen Roth am wenigsten abgelenkt erscheint. Noch übersichtlicher wird dies, wenn man durch eine Spalte paralleles Sonnenlicht auf das Röhrchen fallen lässt und dahinter einen Schirm aufstellt. Diese Spectra deuten darauf hin, dass gewisse Lichtstrahlen beim Durchgang durch das Röhrchen ein Maximum der Ablenkung erleiden.

Der Gang eines Lichtstrahles, der durch die Flüssigkeit hindurchdringt, ist nämlich folgendermassen characterisirt: Es sei in Fig. 1 durch die beiden concentrischen Kreise $OM = R$ und $ON = r$ ein Durchschnitt durch ein Glasröhrchen dargestellt. Der Lichtstrahl, der in M unter dem Winkel α auffällt, wird im Glase unter dem Winkel β gebrochen; er trifft dann die innere Röhrchenwand in N unter dem Winkel γ und erleidet beim Ueberschritt in die Flüssigkeit abermals eine Brechung unter dem Winkel δ . Der weitere Weg des Strahles ist mit dem beschriebenen symmetrisch. Die halbe Ablenkung ist daher:

$$\frac{d}{2} = (\alpha - \beta) + (\gamma - \delta). \quad 1)$$

Die Differenz $(\gamma - \delta)$ ist natürlich bei einer Brechung vom Lothe negativ.

Fig. 1.



Die Winkel $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ hängen durch folgende Gleichungen zusammen :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n, \text{ dem Brechungsexponenten des Glases;}$$

$$\frac{\sin \beta}{\sin \gamma} = \frac{r}{R} \text{ aus dem Dreiecke } MNO;$$

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \delta} = \frac{n'}{n}, \text{ wo } n' \text{ den Brechungsexponenten der in der}$$

Röhre befindlichen Flüssigkeit bezüglich Luft bedeutet.

Die Maximumsbedingung aber lautet:

$$1 - \frac{d\beta}{d\alpha} + \frac{d\gamma}{d\alpha} - \frac{d\delta}{d\alpha} = 0.$$

Bestimmt man die Werthe dieser Differential-Quotienten aus den Gleichungen:

$$\sin \alpha = n \sin \beta = n \frac{r}{R} \sin \gamma = n' \frac{r}{R} \sin \delta \quad 2)$$

so erhält man:

$$1 - \frac{\cos \alpha}{n \cos \beta} + \frac{\cos \alpha}{n \frac{r}{R} \cos \gamma} - \frac{\cos \alpha}{n' \frac{r}{R} \cos \delta} = 0, \text{ oder}$$

$$\frac{1}{\cos \alpha} - \frac{1}{n \cos \beta} + \frac{1}{n \frac{r}{R} \cos \gamma} - \frac{1}{n' \frac{r}{R} \cos \delta} = 0.$$

Multiplieirt man diese Gleichung mit $\sin \alpha$ und setzt wieder

$$\frac{\sin \alpha}{n} = \sin \beta, \quad \frac{\sin \alpha}{n \frac{r}{R}} = \sin \gamma, \quad \frac{\sin \alpha}{n' \frac{r}{R}} = \sin \delta,$$

so ergibt sich die einfachere Form:

$$\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta + \operatorname{tg} \gamma - \operatorname{tg} \delta = 0. \quad 3)$$

Eine analoge Gestalt wird die Maximumsbedingung jederzeit annehmen, so oft es sich um den Weg eines Lichtstrahles in concentrischen kugelförmigen Medien handelt, da das Verhältniss der Sinus je zweier Winkel constant ist. Man braucht also nur in dem Ausdruck für die Deviation statt der einzelnen Winkel ihre Tangenten zu nehmen und deren algebraische Summe gleich Null zu setzen. So ist z. B. für den Hauptregenbogen, wo

$$90 - \frac{d}{2} = 2\beta - \alpha = \beta + \beta - \alpha$$

ist, die Maximumsbedingung $2 \operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha = 0$.

Durch Auflösung der vier Gleichungen 2) und 3) würde sich jener Winkel α ergeben, unter welchem die Strahlen auffallen müssten, um die grösste Ablenkung zu erfahren, und zugleich würde man daraus die Bedingungen ersehen können, wann diese Spectra überhaupt zu Stande kommen. Allein die Rechnung führt auf eine Gleichung von zu hohem Grade. Man kann aber schon durch einfache Discussion der Maximumsgleichung:

$$\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \gamma = \operatorname{tg} \beta + \operatorname{tg} \delta$$

folgende zwei Bedingungen für das Zustandekommen einer maximalen Ablenkung oder das Entstehen eines Spectrums ableiten:

1. Weil $\operatorname{tg} \alpha$ stets grösser als $\operatorname{tg} \beta$ ist, so muss $\operatorname{tg} \gamma$ kleiner als $\operatorname{tg} \delta$ sein; die zweite Brechung muss also vom Lothe erfolgen, oder der Brechungsexponent der Flüssigkeit muss kleiner sein als der des Glases ($n' < n$).

2. Da auch $\operatorname{tg} \gamma$ immer grösser als $\operatorname{tg} \beta$ ist, so muss $\operatorname{tg} \alpha$ kleiner als $\operatorname{tg} \delta$ sein, mithin nach Gleichung 2)

$$n' \frac{r}{R} < 1 \quad \text{oder} \quad \frac{R}{r} > n';$$

das Verhältniss der Radien der Röhre muss grösser sein als der Brechungsexponent der Flüssigkeit.

Man kann sich von der Nothwendigkeit dieser zwei Bedingungen auch leicht experimentell durch passende Wahl der Röhrendurchmesser und des Brechungsexponenten der Flüssigkeit überzeugen. Da die Strahlen nach dem Austritte aus der Röhre convergiren, so wird daraus auch klar, dass das rechte Spectrum verschwindet, wenn man die linke Hälfte der Röhre bedeckt, und umgekehrt. Es mag hier auch noch erwähnt werden, dass sich auf der Innenseite der Spectra zahlreiche Interferenzstreifen mehr oder weniger regelmässig ausgebildet zeigen, namentlich wenn man homogenes Licht verwendet. Dieselben sind offenbar analog den secundären Bögen auf der Innenseite des Regenbogens und werden erzeugt durch Interferenz zweier Lichtbündel, welche unter verschiedenen Winkeln auffallen, aber dieselbe Deviation erleiden.

Wenn man die Grösse der maximalen Ablenkung d , den Brechungsexponenten der Glassorte des Röhrechens n und das Verhältniss der Radien der Röhre $\frac{R}{r}$ bestimmt, so enthalten die fünf Gleichungen 1) 2) und 3) fünf Unbekannte α , β , γ , δ und n' , und die Elimination der vier ersten würde n' als Function von d , n und $\frac{R}{r}$ ergeben, wenn die Auflösung der Gleichungen möglich wäre. Allein man kann indirect auf folgendem Wege zum Ziele

gelangen: Man rechne sich für eine bestimmte Glasröhre, also für ein bestimmtes n und $\frac{R}{r}$ für verschiedene, beliebig gewählte Winkel α die dazugehörigen Werthe von β , γ , δ , d und n' , was nach den Gleichungen:

$$\sin \beta = \frac{\sin \alpha}{n}; \quad \sin \gamma = \frac{\sin \alpha}{n} \cdot \frac{R}{r}; \quad \operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \gamma - \operatorname{tg} \beta;$$

$$\frac{d}{2} = (\alpha - \beta) - (\delta - \gamma); \quad n' = \frac{\sin \alpha \cdot \frac{R}{r}}{\sin \delta}$$

möglich ist. Wenn man die einander entsprechenden Werthe von d und n' in eine Tabelle einträgt oder als Abscissen und Ordinaten darstellt, so kann man dann für irgend ein beobachtetes d durch Interpoliren oder aus der erhaltenen Curve den dazu gehörigen Werth von n' entnehmen.

Dieser weitläufige und mühsame Weg kommt allerdings für eigentliche Flüssigkeiten nicht in Betracht, allein für condensirte Gase glaubte ich doch einen Versuch machen zu sollen, denselben zu betreten, da sich die Gase am bequemsten in Glasröhren verflüssigen lassen, und da andere Methoden zur Bestimmung ihrer Brechungsexponenten nicht immer anwendbar sind und überhaupt noch wenig angewendet wurden.

Ausser den allgemeinen Angaben Faraday's über das Brechungsvermögen der condensirten Gase,¹ sowie der Bestimmung des Brechungsexponenten des Cyans und der Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien durch Brewster mit Hilfe der totalen Reflexion² ist insbesondere aus neuerer Zeit ein Versuch Bleckrode's³ zu erwähnen, der die condensirten Gase in planparallele, zusammengekittete Gefässe einschloss und mit dem Mikroskop nach der Methode des Duc de Chaulnes die Brechungsexponenten von Cyan, Kohlensäure und Ammoniak bestimmte, während bei anderen Substanzen die Lösung des Kittes das Gelingen der Versuche verhinderte.

¹ Beer, Einleitung in die höhere Optik, 1853, Tab. VI. S. 417.

² Pogg. Ann. Bd. 7, S. 469.

³ Wied. Ann. Bd. 8, S. 400.

Die Bestimmung der drei zur Berechnung des Brechungs-exponenten nach der angegebenen Methode nothwendigen Grössen n , d und $\frac{R}{r}$ wurde auf folgendem Wege ausgeführt:

1. Der Brechungsexponent der Glassorte des Röhrens wurde nach der Minimumsmethode erhalten, nachdem an ein Röhrenstückchen zwei geneigte Ebenen angeschliffen worden waren. Diese Arbeit brauchte nur einmal ausgeführt zu werden, da bei allen folgenden Versuchen Stücke derselben längeren Glasröhre verwendet wurden. Es ergab sich für Natriumlicht $n = 1.5139$.

2. Die Bestimmung der Deviation kann man in der Weise vornehmen, dass man das mit Flüssigkeit gefüllte Röhren vertical in der Mitte des Tischchens eines Spectrometers aufstellt und links und rechts die Stellungen des Fernrohrs abliest, welche den beiden Spectren entsprechen. Die Differenz beider Ablesungen gibt die doppelte Deviation. Dabei fällt einem sofort auf, dass bei einer Drehung des Glasröhrens die Ablenkung sich merklich, oft um einige Grade ändert. Es rührt dies offenbar daher, dass die Röhren nicht concentrisch sind, mithin das Verhältniss der Radien an verschiedenen Stellen verschieden ist. Durch Beobachtung der Ablenkung in sechs verschiedenen Stellungen gelangt man aber bereits zu einer mittleren Ablenkung, die von der durch mehrere, etwa zwölf Stellungen gewonnenen nicht mehr wesentlich abweicht. Hiebei wurde folgendermassen operirt: Zuerst wurde das Fernrohr auf die Spalte und die Nonien der mit dem Tischchen fest verbundenen Scheibe auf einen bestimmten Theilstrich des Theilkreises, etwa auf Null eingestellt. Nachdem hierauf die Ablenkungen der Spectren links und rechts beobachtet waren, kehrte man mit dem Fernrohr zur Anfangsstellung zurück und drehte dann den inneren Kreis um 60° weiter. Auf diese Weise konnte man behufs Controlversuche und namentlich, um den Einfluss der Temperatur besser bemessen zu können, stets an den nämlichen Stellen der Glasröhre Beobachtungen anstellen.

3. Die so erhaltene mittlere Ablenkung entspricht dem mittleren Verhältnisse der Radien der Röhre, das bestimmt werden kann, indem man jenes Stück der Glasröhre, durch welches bei der Beobachtung das Licht hindurchging, heraus-

schnitt, an beiden Enden eben schliß und seinen Auftrieb (a') in einer Flüssigkeit (Wasser) bestimmte.

$$a' = (R^2 - r^2)\pi ls$$

l bedeutet die Länge der Röhre und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Hierauf wurden die Enden mit Siegellack verklebt und wieder geebnet. Der nunmehrige Auftrieb ist

$$a = R^2\pi ls$$

Daraus ist

$$a - a' = r^2\pi ls \quad \text{und} \quad \frac{R}{r} = \sqrt{\frac{a}{a - a'}}$$

Indem ich nun zunächst den Brechungsexponenten des Wassers nach dieser Methode bestimmte, überzeugte ich mich, dass dieselbe Resultate zu liefern im Stande ist, die um weniger als 0.001 fehlerhaft sind. Hierauf ging ich an die Bestimmung der Brechungsexponenten einiger Gase, die sich leicht ohne Compressionsapparat in Glasröhren verdichten lassen. Die hiebei verwendeten Röhren hatten einen äusseren Durchmesser von etwas mehr als 6 mm und einen inneren von beiläufig 4 mm.

I. Schweflige Säure. — Dieselbe wurde durch Erwärmen von Kupferspähen und Schwefelsäure dargestellt. Nachdem das Gas durch Hindurchleiten durch zwei Schwefelsäureflaschen getrocknet worden war, wurde es durch eine fein ausgezogene, rechtwinklig gebogene Glasröhre auf den Boden eines unten zugeschmolzenen Röhrenstückes geleitet, das in einer Kältemischung steckte. Sobald die Röhre 2 cm hoch mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde sie am andern Ende vor dem Gebläse zugeschmolzen.

Es zeigte sich bei den Beobachtungen, dass die Temperatur von sehr wesentlichem Einflusse ist, indem eine geringe Steigerung derselben eine namhafte Verminderung der Deviation hervorruft. Es wurden daher durch Bedecken der Röhre mit einem Papierschirme alle unnöthigen Strahlungen hintangehalten und nach jeder Beobachtung ein daneben stehendes Thermometer abgelesen. Wenn auch der Stand des letzteren nahezu unverändert blieb, so zeigte sich doch in der Regel bei der Rückkehr zur

Anfangsstellung eine kleine Verminderung der Ablenkung, indem die Bestrahlung durch die als Lichtquelle dienende Natriumflamme oder Kerzenflamme während der Beobachtung eine kleine Temperaturerhöhung hervorrief. Die folgenden Angaben mögen daher einer um ein Weniges höheren Temperatur entsprechen.

Für schweflige Säure wurden nun bei Natriumlicht vier Beobachtungsreihen zu verschiedenen Tageszeiten und an verschiedenen Tagen gemacht, um einigermaßen den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen:

$t = 19.6^\circ \text{ C.}$	$2d = 35^\circ 44' 20''$
21.45	35 16 35
23.0	34 53 35
25.57	34 15 0

Daraus ergibt sich für eine Temperatursteigerung von 1° C. eine Abnahme der doppelten mittleren Deviation von $15'$. Reducirt man darnach diese vier Beobachtungen auf 20° C. , so erhält man im Mittel für $d = 17^\circ 49' 13''$. Die Bestimmung des Verhältnisses der Radien ergab: $\frac{R}{r} = 1.552$.

Aus diesem Werthe und dem oben für den Brechungsexponenten der Glasröhre gefundenen wurden die zu verschiedenen Einfallswinkeln gehörigen Deviationen und Brechungsexponenten gerechnet, die hier einmal angeführt werden mögen, um darnach die Empfindlichkeit der Methode beurtheilen zu können.

$\alpha = 48^\circ$	$d = 16^\circ 42' 12''$	$n' = 1.3334$
$\alpha = 49$	$d = 17 45 56$	$n' = 1.3404$
$\alpha = 50$	$d = 18 52 26$	$n' = 1.3475$

Das Anwachsen erfolgt innerhalb dieser Grenzen ziemlich gleichförmig, so dass man hieraus für

$$d = 17^\circ 49' 13'' \quad n' = 1.340,$$

als Brechungsexponent der schwefligen Säure bei 20° C. für Natriumlicht ableiten kann.

Faraday macht die allgemeine Angabe: Schweflige Säure bricht das Licht wie Wasser. Aus dem Obigen ergibt sich auch,

dass einer Temperatursteigerung von 1° C. in der Nähe von 20° eine Abnahme der Deviation um 0.00080 entspricht.

II. Cyan. — Dieses Gas wurde nach Faraday's Methode aus Quecksilbercyanid dargestellt, das im längeren Schenkel einer gebogenen Glasröhre erwärmt wurde, während der kürzere abgekühlt wurde. Die erhaltene Menge von Flüssigkeit war nur gering. Überdies wurde der durch das Zerschmelzen unregelmässig gewordene Theil der Röhre mit Papier verklebt, so dass die zur Beobachtung verwendete Flüssigkeit eine Höhe von kaum 4 mm hatte, und mithin das Spectrum bei Anwendung einer Natriumflamme zu lichtschwach war. Es wurde daher in diesem Falle Kerzenlicht verwendet und beim Messen der Deviation auf die gelbe Partie des Spectrums eingestellt.

Aus zwei Beobachtungsreihen

$$\begin{array}{ll} t = 19.81^{\circ} & 2d = 30^{\circ} 44' 30'' \\ t = 21.48 & 2d = 30 \quad 20 \quad 42 \end{array}$$

wurde für 20° C. eine Deviation $d = 15^{\circ} 20' 51''$ erhalten, woraus sich für $\frac{R}{r} = 1.533$ als Brechungsexponent des flüssigen Cyans für Gelb $n' = 1.318_7$ ergab. Einer Temperatursteigerung um 1° C. entspricht beiläufig eine Abnahme des Brechungsexponenten um 0.00085. Reducirt man darnach die Angabe Bleekrode's, der bei 13° C. 1.320 erhält, auf 20° , so ergibt sich 1.314. Brewster gibt ohne nähere Bestimmung 1.316 an.

III. Schwefelwasserstoff. — Derselbe wurde in flüssiger Form dadurch erhalten, dass Wasserstoffpersulfid in einer geraden zugeschmolzenen Röhre der Zersetzung überlassen wurde. Der Temperatureinfluss war hier ein noch auffälligerer als bei den früheren Substanzen.

Es wurde erhalten für

$$\begin{array}{ll} t = 19.23^{\circ} & 2d = 51^{\circ} 50' 0'' \\ t = 20.16 & 2d = 51 \quad 26 \quad 10 \\ t = 25.05 & 2d = 49 \quad 6 \quad 5. \end{array}$$

Im Mittel ergibt sich hieraus eine Abnahme der doppelten Deviation um 26.9' bei einem Grad Temperaturzunahme.

Bei 20° C. kann daher als mittlere Deviation 25° 43' 37'' angenommen werden, woraus sich für $\frac{R}{r} = 1.5148$ der Brechungsexponent des flüssigen Schwefelwasserstoffes für Natriumlicht zu 1.374_2 berechnet. Derselbe ändert sich für 1° C. um circa 0.00114. Nach Faraday bricht Schwefelwasserstoff das Licht etwas stärker als Wasser.

IV. Chlor. — Dieses Gas wurde nach einem von Niemann¹ angegebenen Verfahren condensirt, indem in einer geraden, circa 12 cm langen Röhre kleine Stückchen Braunstein und rauchende Salzsäure eingeschlossen wurden. Nach einiger Zeit zeigte sich obenauf eine 2 mm hohe Schichte einer gelben Flüssigkeit. Bei den Messungen wurde hier wieder der grösseren Lichtstärke wegen Kerzenlicht verwendet; auch war die andere Flüssigkeit mit Papier verdeckt, um nicht durch das Spectrum derselben gestört zu werden.

Die Beobachtungen ergaben:

$t = 18.72^\circ$	$2d = 45^\circ 55'$
19.91	45 32
20.68	45 15
21.22	45 4

und im Mittel für 20° C. $d = 22^\circ 44' 36''$. Die Rechnung liefert für $\frac{R}{r} = 1.606$ $n' = 1.385_2$ als Brechungsexponenten des flüssigen Chlors für gelbe Strahlen. Derselbe nimmt bei 1° Erwärmung um 0.00098 ab. Dieses Resultat stimmt nicht mit Faraday's Bemerkung, dass diese Substanz das Licht weniger als Wasser breche.

Zur Controle wurde noch mit jedem der hier verwendeten Röhrenstücke der Brechungsexponent des Wassers bestimmt, wodurch Werthe erhalten wurden, die zwischen 1.333 und 1.334 lagen.

Diese Methode ist nach den anfangs abgeleiteten Bedingungen nur verwendbar, wenn der Brechungsexponent der Flüssigkeit kleiner ist als der des Glases. Allein man kann auch den

¹ Liebig's Handwörterb. d. Chemie. II. Bd., II. Abth. S. 1079, 1859.

Brechungsexponenten von Flüssigkeiten, welche in Röhren eingeschlossen sind, falls er grösser als der des Glases ist, bestimmen, indem man jene Spectra benützt, die nach Art des Hauptregenbogens zu Stande kommen. Es gibt deren zwei:

1. Jenes Spectrum, das durch Lichtstrahlen erzeugt wird, welche nach dem Durchgang durch die Flüssigkeit an der Grenze von Flüssigkeit und Glas reflectirt werden. Ihre halbe Deviation ist

$$\frac{d_1}{2} = (\alpha - \beta) + (\gamma - \delta) + (90 - \delta),$$

wo α , β , γ , δ dieselben Winkel wie in Fig. 1 bedeuten, und die Maximumsbedingung lautet nach der oben gemachten Bemerkung:

$$\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta + \operatorname{tg} \gamma - 2 \operatorname{tg} \delta = 0.$$

2. Jenes Spectrum, das durch Strahlen zu Stande kommt, die an der Grenze von Glas und Luft reflectirt werden und mithin eine Ablenkung erfahren:

$$\frac{d_2}{2} = (\alpha - \beta) + 2(\gamma - \delta) + (90 - \beta).$$

Für diese lautet die Bedingung zum Entstehen des Spectrums:

$$\operatorname{tg} \alpha - 2 \operatorname{tg} \beta + 2 \operatorname{tg} \gamma - 2 \operatorname{tg} \delta = 0.$$

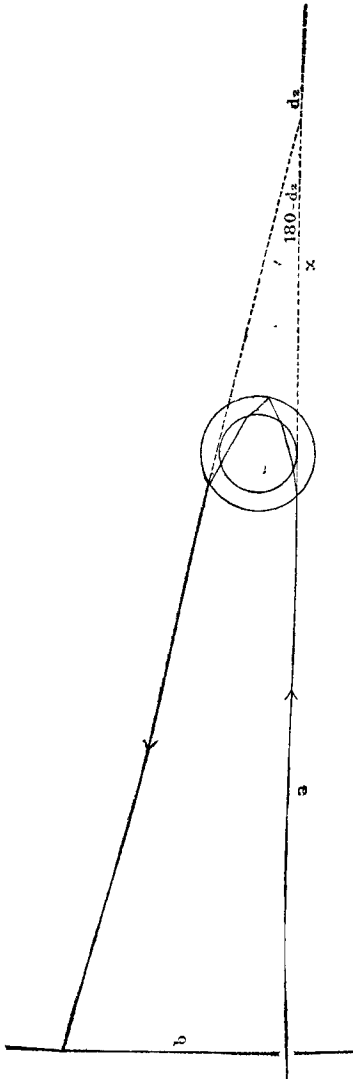
Die Berechnung des Brechungsexponenten bleibt sonst dieselbe wie früher; aber leider wird sich in vielen Fällen die Deviation mittelst des Spectrometers nicht beobachten lassen, indem das Fernrohr dem Collimator nicht hinreichend genähert werden kann. Auch die geringe Lichtstärke des Spectrums bildet bei grossem α oft ein Hinderniss.

Annäherungsweise bestimmte ich für Wasserstoffpersulfid die Deviation des zweiten Spectrums in folgender Weise: Ich liess durch eine Spalte (Fig. 2), die in der Mitte einer Millimetertheilung angebracht war, directes Sonnenlicht auf die vertical gestellte Röhre fallen und mass ausser der Distanz der Spalte von der Röhre (*a*) die Entfernung der mittleren gelben Strahlen des Spectrums von der Spalte (*b*) nach beiden Seiten und wieder bei vier um 90° verschiedenen Stellungen des Röhrechs.

Heisst nun die Entfernung des Schnittpunktes der einfallenden und reflectirten Strahlen von dem Röhrechen x , so ist

$$\operatorname{tg}(180-d_2) = \frac{b}{a+x}.$$

Fig. 2.



Führt man dieselben Messungen in einer anderen Distanz a' aus, so ist auch

$$\operatorname{tg}(180-d_2) = \frac{b'}{a'+x}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann man x und mithin auch d_2 bestimmen. Für den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werth $d_2 = 163^\circ 19'$ und für

$$\frac{R}{r} = 1 \cdot 527 \text{ ergab sich } n' = 1 \cdot 546$$

als Brechungsindex des Wasserstoffpersulfids für die gelben Strahlen.