III. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten; von Beer in Bonn.

Oftmals schon ist die Absorption des Lichtes beim Durchstrahlen gefärbter Substanzen zum Gegenstande des Versuchs gemacht worden; man richtete hiebei jedoch immer nur das Augenmerk auf die relative Schwächung der verschiedenen Farben oder, bei krystallisirten Körpern, auf die Beziehung zwischen der Absorption und der Polarisations-Richtung. Ueber die absolute Größe der Absorption, welche irgend ein bestimmter Lichtstrahl bei der Fortpflanzung in einem adiaphanen Mittel erleidet, liegt meines Wissens Nichts vor. Nur mit Rücksicht hierauf theile ich in diesem Aufsatze eine Reihe von Maassbestimmungen der absorbirenden Kraft mit. Andererseits nämlich entgeht mir die Unvollständigkeit meiner Bestimmungen keineswegs. Sie beziehen sich nur auf rothes Licht, wie es von einem dunkelrothen Glase geliefert wird. Wünschenswerth aber wäre es, jedesmal die Absorption von wenigstens allen Hauptfarben des Spectrums zu erhalten. Diess kann jedoch nur mit viel complicirteren Einrichtungen ereicht werden, als mir zu Gebote stehen. Ein Gleiches ist zu bemerken in Betreff des Umstandes, dass ich nicht mit Sonnenlichte, sondern mit Lampenlichte operirte. Ich sah mich deshalb genöthigt, meist nur geringe Dicken oder verdünnte Lösungen der färbenden Salze (denn auf solche habe ich mich beschränkt) dem Versuche zu unterwerfen; hierdurch wird aber der Werth der numerischen Ergebnisse in sofern vermindert, als aus ihnen nicht mit Sicherheit aufwärts auf die Absorption in concentrirteren Lösungen oder bei größeren Dicken, sondern nur abwärts gefolgert werden darf.

Die mitzutheilenden Messungen wurden mit Hülfe eines Photometers angestellt, in welchem gewissermaßen das Princip des Ritchie'schen Photometers mit der Arago'schen Messungs-Methode verbunden war. Die Fig. 14 Taf. I. giebt eine Ansicht desselben, welche nebst den folgenden Bemerkungen das Verständniss seiner Einrichtung hinreichend vermitteln wird.

Die beiden Bündel paralleler Strahlen, welche man ihrer Intensität nach vergleichen will, werden von Rechts und Links her in derselben horizontalen Richtung zunächst auf zwei horizontale Nicol'sche Prismen gelenkt. stecken in den mit verticalen getheilten Kreisen t, t versehenen Hülsen h, h die sich um die Axe der horizontalen Röhren r und r drehen lassen. Die Röhren r und r sitzen an einem dickeren verticalen Rohre RR an, welches unten einen kleinen Doppel-Spiegel aus Stahl, oben die Ocular-Vorrichtung einschließt. Die Kante des Doppel-Spiegels, dessen polirte Flanken unter 45° gegen die Axen der Röhren r und R geneigt sind, geht durch den Durchschnitts-Punkt eben dieser Axen. Der Spiegel kann um die Axe des Hauptrohrs R gedreht, und die Drehung mittelst des getheilten Kreises z beurtheilt werden. Hart auf der Kante des Spiegels liegt ein horizontales Diaphragma mit centraler kreisförmiger Oeffnung von etwa 5mm Durchmes-Auf die Diaphragma-Oeffnung, durch die man die eine und andere Flanke des Spiegels sehen kann, ist eine Lupe gerichtet, welche sich nebst einem vorgesetzten Nicol'schen Prisma und einem dahinter gelegenen roth färbendem Glase in der senkrechten Hülse II befindet, die mit den eingeschlossenen drei Stücken um die Axe des Hauptrohrs R vermittelst des Index-Armes i gedreht werden kann. Die Größe der Drehung wird an dem Kreise TT abgelesen.

Was nun den Gebrauch des Instrumentes betrifft, so wird zuvörderst die Kante des Doppel-Spiegels senkrecht auf die Axe der Nehen-Röhren r eingestellt. Der Spiegel reflectirt alsdann die nach eben dieser Axe auffallenden Strahlen der beiden zu vergleichenden Bündel vertical nach oben, und durch die Ocular-Lupe erblickt man die Diaphragma-Oeffnung erleuchtet und zwar im Allgemeinen in

ihren Hälften, wie sie der einen und anderen Seite des Spiegels entsprechen, ungleich erleuchtet. Von den horizontalen Nicol'schen Prismen wird hierauf das eine mit seiner Oscillations-Ebene in die Reflexions-Ebene des Spiegels (welche durch die Axen der Röhren R und r bestimmt wird), das andere aber senkrecht auf diese Ebene eingestellt. Ob diese Stellung getroffen sey, erkennt man daran, dass das vom Spiegel reflectirte Licht genau geradlinig polarisirt ist, dass also bei einer gewissen Stellung des verticalen Prismas die eine Hälfte der Diaphragma-Oeffnung, und bei einer um 90" davon verschiedenen Stellung, die zweite Hälfte absolut dunkel erscheint. wollen annehmen, die linke Hälfte erscheine am dunkelsten, wenn der Index i in dem Azimute \(\varphi \) liegt, letztere von der Richtung der Spiegelkante an gerechnet. Wenn die zu vergleichenden Lichtbündel gleich hell wären und auch durch die Nicol'schen Prismen und die Spiegel-Flanken gleich große Schwächung erlitten, so würden alsdann die beiden Hälften der Oeffnung genau gleich hell erscheinen, wenn der Index in das Azimut $\varphi \pm 45^{\circ}$ gebracht würde. Wäre aber das rechte Bündel z. B. dunkler, hätte es die kleinere Amplitude a, das linke die größere A, so erschiene in jener Lage des Index die rechte Hälfte der Oeffnung dunkler, und um beiden Hälften gleiche Helligkeit zu verleihen, müsste der Index in eins der Azimute $\alpha \pm \alpha$ gebracht werden, wo α einen Winkel bedeutet, der kleiner als 45° ist, und für welchen man, dem Cosinus-Gesetze zufolge, hat:

tang
$$\alpha = \frac{\alpha}{4}$$
.

Um also bei den gemachten Unterstellungen das Verhältniss der Amplituden zu finden, ist es nur nöthig die beiden Azimute des Index aufzusuchen, bei welchen die Diaphragma-Oeffnung allenthalben gleich hell erscheint. Die Hälfte ihrer Differenz giebt den Winkel α , aus dem mittelst der obigen Gleichung auf das fragliche Verhältniss

geschlossen werden darf. Und die Hälfte der Summe beider Azimute liefert auch noch den Winkel φ , dessen Werth dadurch controlirt wird, daß man die Stellungen des Index außucht, bei welchen eine Hälfte der Oeffnung am Dunkelsten erscheint.

Es darf nun aber nicht unterstellt werden, dass die Schwächung der Lichtbündel, deren Intensitäten verglichen werden sollen, in dem Photometer selbst gleich sey. Diesen Umstand habe ich bei meinen Versuchen durch das folgende Verfahren eliminirt. Als Lichtquellen bediente ich mich zweier Oellampen L, L mit doppeltem Luftzuge, deren Docht 15mm im Durchmesser hatte. Ihr Licht wurde durch einen Hohlspiegel reverberirt und durch Linsen in Parallelismus gebracht. Nachdem nun der Index in ein Azimut $\varphi - \psi$ gestellt worden, - unter ψ einen Winkel verstanstanden, der um Weniges, etwa um 1°, kleiner als 45° ist, - wurde durch Regulirung der Lampen gleiche Helligkeit in den beiden Hälften der Oeffnung hergestellt. Nach jedem Versuche wurde nachgesehen, ob sich dieser Zustand erhalten habe; meistens wurde keine merkliche Aenderung wahrgenommen. Es sey die Amplitude des Lichtes, welches durch die rechte Hälfte der Oeffnung dringt, a, die des Lichtes, welches die linke Hälfte erleuchtet, A, so ist ersichtlich:

1)
$$\frac{a}{A} = \tan \psi$$
.

Hierauf wurde auf den Weg des rechten Bündels die absorbirende Substanz gebracht. An die Stelle von a tritt alsdann $\nu.a$, wenn ν den Schwächungs-Coöfficienten für die Substanz bedeutet. Daher erscheint jetzt die rechte Hälfte dunkler. Um beiden Hälften gleiche Helligkeit zu geben, drehe man den Index in das Azimut $\varphi + \alpha$ oder $\varphi - \alpha$. Wir haben dann:

2)
$$\frac{v \cdot a}{A} = \tan \alpha$$
.

Außerdem bestimmt sich φ und somit auch, da $\varphi - \psi$ Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI. bekannt ist, der Winkel ψ . Die Gleichungen 1) und 2) liefern dann endlich:

$$\nu = \frac{\tan \alpha}{\tan \alpha}$$
.

Um aus v den Absorptions-Coëfficienten der Substanz zu erhalten, sind aber noch einige Correctionen vorzunehmen. Erstlich nämlich rührt die Schwächung des Lichtbündels nicht blos von der Absorption der zwischengebrachten Substanz her. Die Größe v ist vielmehr das Product aus dem Coëfficienten der von der Absorption herrührenden Schwächung und dem der Schwächung, welche das Licht beim Uebergange aus Luft in die Substanz und aus dieser in Luft erleidet. Meine Versuche wurden, wie bereits erwähnt, mit Salz-Lösungen angestellt, und diese befanden sich in Röhren, die beiderseits mit planplanen Glasplatten verschlossen waren. Es fand hier also ein Uebergang aus Luft in Glas, aus Glas in Flüssigkeit und aus dieser wiederum durch Glas in Luft statt. Für den Coëfficienten der Schwächung beim Uebergange aus Luft in Glas liefert aber die Theorie $\frac{2}{1+g}$, wenn g der Brechungsquotient des Glases ist, für welchen ich, da wir es mit rothem Lichte zu thun haben, den Werth 1,52 Nehmen wir ferner für den Brechungsquotienten der Flüssigkeit, der allermeist wohl nur wenig von dem des Wassers verschieden war, w = 1,33, so ergiebt sich für die Schwächung beim Uebergange aus Glas in Flüssigkeit der Coëfficient $\frac{2}{1+\frac{w}{2}}$. Endlich ist der Werth dieses

Coëfficienten für den Uebergang aus Flüssigkeit in Glas und aus diesem in Lust $\frac{2}{1+\frac{g}{w}}$ und $\frac{2}{1+\frac{1}{g}}$. Hiernach ist,

wenn wir von dem reflectirten Lichte absehen, der Coëfficient der Schwächung an den Trennungsflächen der Mittel:

$$r = 2^4 \cdot g^2 \cdot w \cdot \frac{1}{(1+g)^2} \cdot \frac{1}{(g+w)^2}$$

woraus sich ergiebt:

$$\log r = 9.9791679$$
 und $r = 0.953...$

Bezeichnen wir den Coëfficienten der Absorptions-Schwächung für die eingeschaltete Substanz mit λ , so ist dem Obigen zufolge:

$$\lambda = \frac{\nu}{r} = \frac{\tan \alpha}{0.95 \cdot \tan \alpha}.$$

Unter dem Absorptions-Coëfficienten zar' ¿ξοχην wollen wir den Coëfficienten der Schwächung verstehen, welche die Amplitude eines Lichtstrahls erleidet, wenn dieser durch die Längen-Einheit eines absorbirenden Stoffes sich fortpflanzt. Und für die Längen-Einheit soll Ein Decimeter genommen werden. Wir haben alsdann, der Theorie zufolge und wie ich es auch durch den Versuch bestätigt gefunden habe:

$$\lambda = \mu^{D}$$

wenn μ den Absorptions-Coëfficienten und D die im Versuche durchstrahlte Dicke bedeutet. Es drückt sich also endlich der Absorptions-Coëfficient wie folgt in den beobachteten Größen aus:

$$\mu = \left\{ \frac{\tan \alpha}{0.95 \cdot \tan \alpha \psi} \right\}^{\frac{1}{D}}.$$

Meistens wurden bei meinen Versuchen Auflösungen von verschiedenem Grade der Verdünnung angewandt und aus den Werthen von λ , wie sie sich für diese ergaben, der Absorptions-Coëfficient für 1 Decimeter der concentrirtesten Lösung in der Unterstellung berechnet, dass das beim Diluiren zugesetzte Wasser, da es keine chemische Wirkung ausübt und seine eigene Absorption vernachlässigt werden konnte, das specifische Absorptions-Vermögen nicht änderte. Dass aber wirklich die Schwächung des Lichts bloss von der Dicke der durchstrahlten concentrirten Lösung abhänge, lehrt die Beobachtung. So wurde z. B. erstlich eine Röhre von 1 Decimeter Länge mit einer Lösung von Kupfervitriol gefüllt, welche auf 1 Volumen der bei 13°,5 concentrirten Lösung 9 Volumen Wasser enthielt, also eine Verdünnung von $\frac{1}{2}$ hatte. Ferner wurde

eine Röhre von 2 Decimeter Länge mit einer Lösung von $\frac{1}{13}$ Verdünnung gefüllt. Die letzte Röhre enthält ebenso viel concentrirte Lösung wie die erste; sie zeigt auch in weißem Lichte dieselbe Nüance und lieferte in rothem Lichte für den Winkel α merklich denselben Werth wie jene. Der Werth jenes Winkels war nämlich für die kurze Röhre 3° 28′ 10″, für die längere 3° 23′ 0″, woraus sich für den Absorptions-Coëfficienten der concentrirten Lösung die nahezu gleichen Werthe 0,065 und 0,063 ergeben.

An dem Beispiele des Kupfervitrioles mag noch gezeigt werden, wie sich der Absorptions-Coëfficient einer concentrirteren Lösung aus der Beobachtung einer verdünnten ableitet. Für eine Dicke von 1 Decimeter und für die Verdünnung $\frac{1}{19}$ ergab sich bei diesem Salze $\alpha=13^{\circ}$ 48' 10". Ist der hieraus sich ergebende Schwächungs-Coëfficient λ , so hat er für eine doppelte Dicke den Werth λ^2 . Bei der doppelten Dicke wird aber ebenso viel concentrirte Lösung durchstrahlt, als bei der Dicke eines Decimeters und der Verdünnung $\frac{1}{9}$. Hiernach ist λ^2 der Absorptions-Coëfficient für die Verdünnung $\frac{1}{9}$. Man findet für denselben den Werth 0,069, welcher mit den bereits erwähnten Werthen befriedigend übereinstimmt.

Um sich ein Urtheil über die Präcision der einzelnen Messungen bilden zu können, theile ich eine der ersten und eine der letzten Beobachtungs-Reihen vollständig mit. Bei einer Temperatur von 10° wurde eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd hergestellt, hierauf 1 Volumen derselben mit 9 Volumen Wasser versetzt und die verdünnte Lösung in eine Röhre von 1 Decimeter eingefüllt. Nachdem die Lampen des Photometers so regulirt worden waren, dass die Diaphragma-Oeffnung gleichmäßig erleuchtet schien, wenn der Index das Azimut $-16^\circ = \varphi - \psi$ einnahm, wurde die Röhre vor die rechte Objectiv-Oeffnung gebracht. Die beiden Hälften der Diaphragma-Oeffnung wurden nun wieder gleich hell, als der Index auf der einen Seite des Azimutes φ in die

Azimute 26° 50'; 26° 55'; 27° 0'; 27° 0', und auf der anderen Seite in die Azimute 29° 50'; 30° 30'; 29° 30'; 30° 0' gestellt wurde. Im Mittel ist also:

$$\varphi + \alpha = 29^{\circ} 57',5$$
 $\varphi - \alpha = 26^{\circ} 56',25,$

woraus sich ergiebt:

$$\alpha = 1^{\circ} 30' 40''$$
 and $\varphi = 28^{\circ} 26' 50''$.

Und es wäre somit für essigsaures Kupferoxyd bei der Verdünnung 1 und für 1 Decimeter Dicke

$$\mu = \frac{\tan 1^{\circ} 30' 40''}{0.95 \cdot \tan (28^{\circ} 26' 50'' + 16^{\circ})}.$$

Als zweites Beispiel führe ich eine Lösung von Kalium-Eisen-Cyanür an. Sie war bei $13^{\circ},33$ concentrirt, und lieferte in eine Röhre von 2 Decimeter eingefüllt, für $\varphi + \alpha$ die Werthe 69° 15'; 69° 25'; 69° 20'; 69° 20'; 69° 20'; 69° 15'; 69° 10' und für $\varphi - \alpha$ die Werthe: -13° 10'; -13° 15'; -13° 15'; -13° 25'. Im Mittel ist also:

$$\varphi + \alpha = 69^{\circ} 17',5$$
, $\varphi - \alpha = -13^{\circ} 15'$, woraus: $\alpha = 41^{\circ} 16' 20''$ und $\varphi = 28^{\circ} 1',25$.

Für die concentrirte Lösung von Kalium-Eisen-Cyanür ist also bei einer Dicke von 1 Decimeter der Absorptions-Coëfficient:

$$\mu = \left\{ \frac{\tan 41^{\circ} \ 16' \ 20''}{0.95 \cdot \tan (28^{\circ} \ 1'.25 + 16^{\circ})} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Der tabellarischen Zusammenstellung aller Beobachtungen schicke ich noch die folgenden Bemerkungen voraus.

In der zweiten Columne findet man die Temperatur angegeben, bei welcher die Lösung der verschiedenen Salze concentrirt wurde. Von ihr wich immer nur unerheblich die Temperatur ab, bei welcher die specifischen Gewichte, die die dritte Columne ausfüllen, bestimmt wurden. Nur bei dem essigsauren Eisenoxyd, dem Eisenchlorid und dem salpetersauren Nickeloxyd bezieht sich die angegebene Temperatur lediglich auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Bei dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak endlich ist die Temperatur angegeben,

bei welcher die concentrirte Lösung von Kupfervitriol hergestellt wurde, aus der ich durch hinreichenden Zusatz von Ammoniak und Wasser die untersuchte Lösung jenes Doppelsalzes erhielt. Bei der ersten Verdünnung (337) wurden zu einem Volumen der concentrirten Lösung von Kupfervitriol 359 Volume Ammoniak und Wasser zugesetzt. Durch Zusatz von weiteren 360 Volumen Wasser wurde die zweite Verdünnung (718) erhalten.

Der Grad der Verdünnung, welcher sich in der vierten Columne findet, ist durch einen Bruch ausgedrückt, dessen Zähler das Volumen der concentrirten Lösung und dessen Nenner das Volumen des zugesetzten Wassers augiebt.

Die fünfte Columne enthält die Angabe der bei dem einzelnen Versuche durchstrahlten Dicke in Decimetern ausgedrückt.

In der sechsten Columne findet man den Werth des im Obigen mit α bezeichneten Winkels; er wurde jedesmal aus 6 bis 20, in den verschiedenen oder in zwei gegenüber liegenden Quadranten des Limbus abgelesenen Werthen der Azimute $\varphi \pm \alpha$ abgeleitet; die hier angegebenen einzelnen Minuten und Theile der Minute sind durch Mittel-Nehmen erhalten worden. Der Limbus gestattet nur das Ablesen von 5 Minuten.

Die siebente und letzte Columne endlich giebt die den einzelnen Bestimmungen entsprechenden Werthe der Absorptions-Coëfficienten für die am wenigsten verdünnte Lösung, welche dem Versuche unterworfen wurde, sowie auch die Mittel aus jenen einzelnen Werthen. Bei der Berechnung der letzteren wurde für φ der Werth 28° 25' unterlegt, wie dieser sich aus sämmtlichen Beobachtungen, etwa 500 an der Zahl, ergiebt. Bei allen Versuchen wurden jedesmal zu Anfang die Lampen so regulirt, dass die beiden Hälften der Diaphragma-Oeffnung gleich hell erschienen, wenn der Index im Azimute — 16° lag.

			٠.					
Temp.	Spec. Ge- wicht.	Verdün- nung.	Durchstrahlt. Dicke.	Azimut α.	Absorptions - Coëf- ficient.			
Essigsaures Kupferoxyd.								
10° C. id. id. id. id.	1,037 id. id. id. id.	id. 19 id. id. 39	1 ^{dm} 1 2 1 1	1º 30' 40" 1 32 30 1 47 30 8 33 20 21 37 0	0,0282 0,0288 0,0335 0,0259 0,0344			
Schwefelsaures Kupferoxyd.								
13°,5 id. id.	1,192 id. id.	19 19 id.	1 2 1	3 28 10 3 23 0 13 48 10	0,0649 0,0633 0,0692 0,0658			
Kupfer - Chlorid.								
11° id. id.	1,531 id. id.	47 93 id.	1 2 1	4 51 20 4 55 40 15 23 20	0,0909 0,0923 0,0868 0,0868			
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.								
13° id. id.	• • •	3 } 9 7 † 9 id.	1 2 1	5 8 0 4 57 50 16 26 50	$ \begin{array}{c} 0,0962\\0,0930\\0,0999 \end{array} \} 0,0964$			
Schwefelsaures Nickeloxyd-Kali.								
13°,5 id. id.		10 13 id.	1 1 2	1 26 0 21 38 50 9 1 0	0,0268 0,0326 0,0289 0,0294			
Salpetersaures Nickeloxyd.								
12°,5 id.	1,518 id.	19 id.	1 2	9 49 20 1 45 0	$\left. \begin{array}{c} 0,1853 \\ 0,1809 \end{array} \right\} \ 0,1831$			
Chromalaun,								
13°,5 id. id. id. id. id.	1,112 id. id. id. id. id.	id. 17 id. id. id.	1 1 2 2 1 1	8 46 30 8 51 40 8 30 40 8 49 30 21 5 10 21 59 0	0,1653 0,1669 0,1602 0,1662 0,1704 0,1868 0,1868			
Essigsaures Eisenoxyd.								
10°,5 id. id. id. id. id.	1,137 id. id. id. id. id.	71 735 id. 51 id. 25 25	1 1 2 2 1 1	11 32 10 10 21 30 10 46 50 11 43 10 11 32 40 23 1 40	0,2185 0,1957 0,2039 0,2221 0,2187 0,2071			

Temp.	Spec. Ge- wicht,	Verdün- nung.	Durchstrahlt. Dicke.	Azimut α.	Absorptions - Coëf- ficient.				
Eisenchlorid.									
9°,3 C.	1,524	1 1	Idm	14° 24′ 10″	0,2749 0,2749				
Uranchlorid.									
13°,5 id.	1,9+x	id.	1 1	39 1 0 39 5 40	0,8676 0,8688				
Kaliumeisencyanid.									
12°,3 id.	1,172 id.	id.	1 2	16 2 50 5 40 0	0,3079 0,3169				
Kaliumeisencyanür,									
130,3	1,124	1 0	2	41 16 20	0,9694 0,9694				
Einfach-chromsaures Kali.									
110	1,366	1 0	2	35 51 40	0,8797 0,8797				
Zweifach-chromsaures Kali.									
14°,5	1,052	1/6	2	39 10 50	0,9342 0,9342				

IV. Nachtrag zur Untersuchung über die zehnjährige Periode, welche sich in der Größe der täglichen Bewegung der Magnetnadel darstellt; con Dr. Lamont.

In einem früheren Heste dieser Annalen') sindet sich ein Aussatz von mir, worin ich nachzuweisen gesucht habe, dass in der Größe der täglichen Declinationsbewegung eine zehnjährige Periode sich zeigt; am Schlusse des Aussatzes wird angedeutet, dass auch bei der Horizontal-Intensität ein ähnliches Gesetz zu vermuthen sey. Damals waren die Intensitäts-Beobachtungen des hiesigen magnetischen Observatoriums nicht so vollständig berechnet, dass 1) Bd. 84, S. 572.