Bemerkungen über die Einrichtung eines Dispersiometers

von

Alb. Mousson.

(Vorgetragen im Juli 1872.)

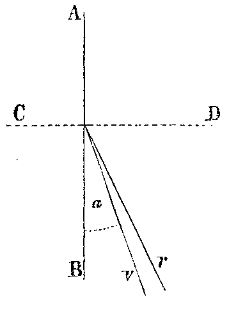
Die Spectralanalyse, welche durch ihre Anwendung auf die Chemie und Astronomie eine Wichtigkeit ersten Ranges gewonnen hat, setzt sich zur Aufgabe die elementare Zusammensetzung eines Stralencomplexes, der von einer beliebigen Lichtquelle ausgesandt wird, genauer zu erkennen. Man theilt zu dem Ende den verschiedenen Stralen, die man unterscheiden soll, durch ein angemessenes Mittel, das auf die verschiedenen Wellenlängen verschieden einwirkt, verschiedene Richtungen mit, so dass der complexe Stral fächerförmig und gesetzmässig seine Bestandtheile auseinanderlegt. Man kennt gegenwärtig zwei ganz abweichende Mittel ein Spectrum zu erzeugen, Mittel die man häufig als übereinstimmend annimmt, wiewohl sie auf ganz abweichenden Gesetzen beruhen und genau betrachtet auf ganz verschiedene Resultate führen. Diese beiden Mittel sind: Die Diffraction unter Anwendung sehr feiner Gitter und die Dispersion, wie sie von festen und flüssigen Prismen erhalten wird.

1. Das Diffractions-Spectrum.

Der Lichtstral falle in der Richtung AB auf das Gitter CD (Fig. 1), an welchem ein freier und bedeckter Theil zusammen eine Breite s einnehmen. Ein Stral, dessen

Wellenlänge λ_0 — der Versuch erfolge im Vacuum, — wird um einen Winkel α abgelenkt, der sich nach den Beugungsgesetzen bestimmt aus

Fig. 1.



$$\sin \alpha = i \frac{\lambda_0}{s}, \tag{1}$$

wo i eine beliebige ganze Zahl bezeichnet. Es bildet sich daher eine ganze Reihe von Spectren, nach einer Richtung ausgebreitet, welche zu den Gitterstäben rechtwinklig steht. Diese verschiedenen Spectren nehmen vom ersten an Ausdehnung zu, dagegen verändert sich ihre Intensität, wesshalb man meist nur das erste derselben benutzt.

Die Entstehung des Spectrums ist übrigens das Ergebniss einer grossen Zahl von Interferenzen, die eine Reihe gedrängter Maxima und Minima erzeugen, von denen, gemäss der sehr vollständigen Theorie dieser Erscheinungen, die Mehrzahl bis auf die von obiger Formel bezeichneten Maxima um so mehr verschwinden, als das Gitter feiner und vollkommener ist.

Beschränkt man sich auf das erste Spectrum, für welches $i = 1$, und vernachlässigt, mit Rücksicht auf die Entfernung des Lichtpunktes, die Veränderungen von $\cos \alpha$ in dem Umfang des Spectrums, so erhält man für zwei verschiedene Stralen bei erster Annäherung

$$\alpha - \alpha' = \frac{\lambda_0 - \lambda_0'}{s \cos \alpha'}. \tag{2}$$

Bezieht sich α', λ_0' auf eine bestimmte Stelle, z. B. eine bekannte Frauenhofer'sche Linie, nennt ferner im beobachteten Spectrum y die Entfernung $\alpha - \alpha'$ eines beliebigen

Punktes α von jener Linie, so berechnet sich die Wellenlänge λ_0 dieses Punktes durch

$$\lambda_0 = \lambda_0' + s \,.\, y \cos\alpha'$$

oder allgemeiner durch

$$\lambda_0 = A + By. \tag{3}$$

Die Constanten A, B bestimmen sich mittelst zweier Messungen für zwei Frauenhofer'sche Linien, deren λ_0 man kennt.

Man sieht daraus, dass das Diffractionsspectrum für jeden Punkt zu einer vollständigen Kenntniss des Strales, d. h. seiner Wellenlänge, führt, und zwar mittelst einer linearen Gleichung, die einzig von den geometrischen Verhältnissen des Gitters abhängt. Darum betrachtet man mit Recht das Diffractionsspectrum als das wahre Normalspectrum.

Da überdiess die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Stralen im Vacuo, — man nenne sie U_0, — als gleich angesehen werden darf, so erscheint die Wellenlänge λ_0 als einfach proportional der Schwingungszeit τ, Beide Grössen hängen durch die bekannte Gleichung

$$\lambda_0 = U_0 \tau \tag{4}$$

zusammen. Die Gleichung (3) zwischen zwei Werthen von λ_0 kann daher in eine entsprechende zwischen zwei Werthen von τ umgeschrieben werden. Uebrigens ist es die Oscillationsgeschwindigkeit τ, und nicht die mit dem Medium veränderliche Wellenlänge λ, welche einen homogenen Stral wirklich charakterisirt, denn sie bleibt unverändert, welchen Modificationen man auch die Richtung und Intensität desselben unterwirft.

2. Die Natur der Dispersion.

Anders verhält es sich mit dem prismatischen Spectrum. Die Richtung, welche ein Stral von der Wellenlänge λ_0 einschlägt, hängt nicht allein mehr von der charakteristischen Grösse τ und den geometrischen Grössen ab, die im Spiele sind, — dem brechenden Winkel und dem Einfallswinkel, — sondern überdiess von einem specifischen Einfluss der materiellen Theilchen auf die Fortleitung der kleinen Schwingungen. In der Beziehung

$$\lambda = U \,.\, \tau$$

die für jedes Medium gilt, variirt λ nicht allein mit τ, sondern ebenfalls mit U, einer Grösse die nicht mehr constant ist, sondern von τ oder λ_0 abhängt. Man hat also

$$\lambda = f(\lambda_0) \,.\, \tau = \frac{\lambda_0 f(\lambda_0)}{U_0}. \tag{5}$$

$U = f(\lambda_0)$ ist eine im Allgemeinen unbekannte Function, wie das für die meisten Functionen der Fall ist, welche die specifische oder auswählende Wirkung der Theilchen ausdrücken. Da das Brechungsverhältniss n eines Strales in einem bestimmten Mittel nichts anderes ausdrückt als das Verhältniss

$$n = \frac{U_0}{U} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \tag{6}$$

der Geschwindigkeiten oder der Wellenlängen im Vacuo und im Medium, so hat man auch

$$\frac{1}{n} = \frac{f(\lambda_0)}{U_0}. \tag{7}$$

Wie bekannt hat die Form dieser Function den Gegenstand zahlreicher und tiefer theoretischer Untersuchungen von Seiten des Hrn. Cauchy gebildet und er blieb definitiv bei dem Ausdrucke

$$\frac{1}{n^2} = a + \frac{b}{\lambda_0^2} + \frac{c}{\lambda_0^4} + \ldots \tag{8}$$

stehen, — ein Ausdruck, dessen man sich gewöhnlich bedient und meist unter Beschränkung auf die beiden ersten Glieder. Die genaue Prüfung, welche aber Hr. Ketteler hinsichtlich der Uebereinstimmung dieser Formel mit den vorhandenen Beobachtungen, die jetzt zahlreicher und manigfacher sind als zur Zeit Cauchy's, unternahm, macht es unzweifelhaft, dass dieselbe nicht genügt, selbst wenn man 4 und 5 Glieder in Rechnung zieht. Hr. Ketteler wählt daher einen andern Ausdruck, der sich den heutigen Daten näher anschliesst und an sehr verschiedenen Substanzen — Krystallen, Glasarten, Flüssigkeiten, Gase, — sich bewährt, nämlich denjenigen

$$\frac{1}{n^2} = \frac{a}{b - \lambda_0^2} - \frac{c}{d - \lambda_0^2}. \tag{9}$$

Er enthält 4 Constanten, die durch 4 Bestimmungen von ebenso vielen mit ihrem λ_0 bekannten Punkten, gefunden werden.

Wenn für den Augenblick auch die treuste Formel die man besitzt, kann dieselbe dennoch kaum für etwas anderes als für einen empirischen Ausdruck gelten, der nur für eine Classe von Substanzen, nämlich für die ganz klaren durchsichtigen Medien wirklich erwiesen ist, welche Medien die dem Auge zugänglichen Stralen vollständig durchlassen. Alle diese Substanzen theilen die Eigenschaft, die Ordnung der Farben nicht zu stören; stets tritt der violette als der meist, der rothe als der wenigst abgelenkte Stral auf, oder mit andern Worten, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird um so mehr erniedrigt als die Wellenlänge oder Schwingungszeit kürzer sind. Der einzige specifische Unterschied, den man zwischen den verschiedenen Körpern dieser Cathegorie wahrnimmt, beschränkt sich, abgesehen von der ganzen Ablenkung und der ganzen Ausdehnung des Spectrums, auf Verschiedenheiten der Dichtigkeit. Gewisse Stralenpartien erscheinen etwas zusammengerückt, andere auseinandergezogen, ohne dass die Ordnung der Farben dadurch betroffen wird. Diese Abweichungen bleiben gering, sind schwer zu bestimmen und sind daher wenig bekannt.

Wenn in den durchsichtigen farblosen Medien der Einfluss der materiellen Theilchen sich auf diess wenige beschränkt, verhält es sich gleichfalls so bei Substanzen, deren specifische Einwirkung stärker wird und soweit reicht gewisse Schwingungen ganz zu vernichten, während andere unberührt bleiben? Die Erfahrung hat bereits negativ entschieden, durch Entdeckung jener sonderbaren Umkehrungen der Farben, die man mit dem Namen der anomalen Zerstreuung bezeichnet hat. Diese Erscheinung wird nur an intensiv gefärbten Medien beobachtet, in welchen die Wirkungen der Absorption sich in bedeutendem Masse geltend machen. Sie bilden in dieser Hinsicht den Uebergang der klaren Medien zu den undurchsichtigen Metallen, welche, ausser in Gestalt ganz dünner Blättchen, alle Stralen absorbiren.

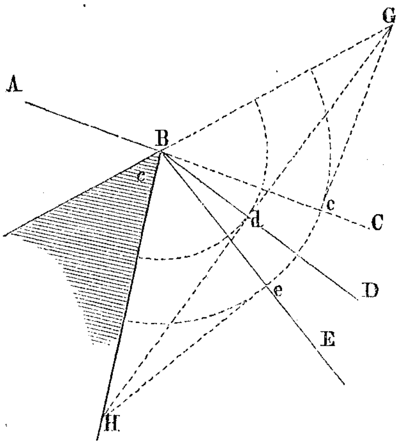
Vom theoretischen Standpunkte aus scheint die Vermuthung ziemlich natürlich, dass wenn ein Medium sich gewisser Schwingungen zu Gunsten seiner eigenen materiellen Theilchen bemächtigen kann, es auch auf die benachbarten nicht ausgelöschten Schwingungen, — ja auf das ganze Spectrum — einen Einfluss ausüben werde, der in einer Veränderung ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit bestünde. Unsere mathematischen Theorien über die Wechselwirkungen zwischen den materiellen Moleculen und Atomen und anderseits dem Aether genügen indessen nicht um anzugeben in welchem Sinne jener Einfluss geschieht. Auf die Beobachtung gestützt glaubt Kundt annehmen zu dürfen, dass in der Nähe eines stärkern Absorptionsstreifens die Mittheilung der schnellern und kürzern Schwingungen beschleunigt, diejenigen der langsamern und längern, auf der andern Seite des Streifens verzögert werde. Man darf nicht übersehen, dass in den festen und flüssigen Körpern, deren Theilchen, wie ihre continuirlichen Spectren beweisen, einer unendlichen Menge von Schwingungen fähig sind, die Absorption nicht auf scharfbegrenzte Stelle beschränkt ist, sondern sich abnehmend beiderseits auf unbegrenzte Entfernung erstreckt, ja bei etwas grosser Dicke der Schicht, auf das ganze Spectrum. So erscheint die Geschwindigkeit der farbigen Stralen nicht als eine isolirte Erscheinung, sondern als eine Veränderung, die vermuthlich mit der Absorption selbst in Beziehung steht.

Fasst man die oben bezeichneten Erscheinungen zusammen, erst die kleinen Dichtigkeitsänderungen des Spectrums in den klardurchsichtigen Körpern, dann die verschiedenen Störungsstufen der anomalen Dispersion, endlich die vollständige Absorption der Metalle, so kann man sich nicht des Gedankens erwehren, dass man hier eine Stufenfolge verwandter Wirkungen vor sich habe, hervorgebracht durch einen wachsenden Einfluss der materiellen Theilchen, dem Veränderungen in der Geschwindigkeit und der Intensität der Schwingungen zur Seite gehen.

3. Das Spectrum der Prismen.

Will man ein prismatisches Spectrum mit der Anordnung der Farben erzeugen, wie das Diffractionsspectrum Fig. 1 es aufweist, so muss das Prisma in die Stellung Fig. 2 gestellt werden. Der einfallende Stral erreiche das

Fig. 2.



Prisma sehr nahe der brechenden Kante B, — was gestattet, der Richtungsänderung unbeschadet, die beiden Brechungen des Ein- und Austrittes in einen Punkt zu vereinigen, — so wird seine Richtung durch die erste Brechung nach BD, durch die zweite nach BE verändert. Da, nach dem Brechungsgesetze

$$n = \frac{\cos GBC}{\cos GBD} = \frac{\cos EBH}{\cos DBH},$$

so bestimmt sich die letzte Richtung BE des Strales durch eine ganz einfache Construction. Von B als Mittelpunkt beschreibt man zwei Kreise mit den Radien 1 und $1/n$, das heisst U_0 und U; vom Punkte c, wo der verlängerte einfallende Stral den ersten Kreis schneidet, zieht man die Tangente cG; von G aus, auf der Verlängerung der ersten Prismenfläche, zieht man eine zweite Tangente GdH zum zweiten Kreis; endlich vom Punkte H aus, in der zweiten Prismenfläche liegend, eine dritte Tangente He wieder zum ersten Kreis, so bestimmt der Contactpunkt e die Richtung BE des austretenden Strales.

Bei dieser Construction, die nichts ist als eine Wiederholung der theoretischen Construction von Fresnel, bezeichnet die durch den zweiten Berührungspunkt d gezogene Linie BD die Richtung des Strales im Innern der Prisma.

Setzt man das letztere, wie es bei Spectralbeobachtungen der Fall ist, in die Stellung kleinster Ablenkung, so halbirt die Linie *BD* den Winkel *GBH*, Ergänzung des brechenden Winkels *c*. Der Winkel $HBE = \alpha$ wird sein

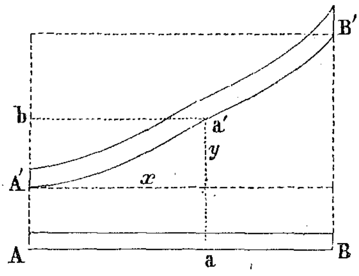
$$\cos\alpha = n \operatorname{Sin}\frac{c}{2} = \frac{U_0}{U}\operatorname{Sin}\frac{c}{2} = \frac{U_0}{f(\lambda_0)}\operatorname{Sin}\frac{c}{2}. \qquad (10)$$

Diese Formel tritt an die Stelle derjenigen (1) im Diffractionsspectrum. In der Unkenntniss in der man über die Gestalt von $f(\lambda_0)$ ist, lässt sie sich nicht benutzen, um λ_0 mit Hülfe von λ_0' und von $x = \lambda - \alpha'$ zu finden, wo α' und λ_0' sich auf einen bekannten Punkt des Spectrums beziehen. Man muss also λ_0 auf indirectem Wege durch die Beobachtung zu ermitteln trachten.

4. Gekreuzte Prismen.

Man erzeuge ein Spectrum im horizontalen Sinne, indem man eine Ritze von ganz geringer Höhe als Lichtquelle benutzt; es stellt sich als horizontales schmales Farbenband *AB* (Fig. 3) dar, das an den Stellen der Frauenhofer'schen Linien unterbrochen ist. Unterwirft man diess erste Spectrum der Wirkung eines zweiten Apparates, der vertical ausbreitend wirkt, so nimmt das farbige Band eine geneigte Richtung *A'B'*, und jeder Punkt *a* desselben wird durch zwei rechtwinklige Coordinaten *x*, *y* bestimmt, welche, von einem bestimmten Frauenhofer'schen Punkte aus gezählt, die beiden Deviationen der Apparate darstellen. Der Grundsatz der gekreuzten

Fig. 3.



Prismen wurde schon mehrfach zur Anwendung gebracht, namentlich von Stokes bei seinen Untersuchungen über Fluoreszenz und neuerdings von Kundt in seinen Studien über die anomale Dispersion. Es scheint mir indess, dass man zur genauern Prüfung der Dispersion noch grössern Nutzen daraus ziehen könne.

Das schiefe Lichtband, welches die Darstellung des complexen Spectrums ist, kann mit Schärfe beobachtet werden, sei es direct von Auge, sei es bei Anwendung einer achromatischen Linse objectiv auf einem Schirme. Benutzt man zwei feine gekreuzte Gitter, so folgt das schiefe Lichtband einer geraden Linie, für welche die von einem gleichen Punkte derselben gerechneten Coordinaten ein gleiches Verhältniss

$$y = Ax$$

zeigen. Ist der erste Apparat dagegen ein Prisma von unbekannter Zerstreuung, so wird y eine unbekannte Function der Abscisse x sein und die Linie eine Curve zeichnen, deren Aenderungen dem veränderlichen Verhältniss zwischen y und x entspricht. Ein einziger Blick gewährt dann eine Uebersicht über die Abweichungen zwischen der Ablenkung durch Dispersion und durch Diffraction. Wo eine Condensation oder eine Dilatation durch Wirkung des Prisma's statt hat, steigt die Linie stärker oder schwächer.

Unterwirft man dieser Prüfung die Prismen klarer durchsichtiger Substanzen, so zeigt das schiefe Farbenband nur höchst schwache Undulationen, entsprechend nur sehr kleinen Aenderungen in der Dichtigkeit des Spectrums. Hingegen zeigen alle diese Spectren ein stetiges beschleunigtes Ansteigen vom Violetten zum Rothen, so dass die Curve ihre Convexität mit wachsender Krümmung nach unten und aussen wendet. Es folgt daraus, dass in allen diesen Substanzen die Dichtigkeit der Stralen nach dem Rothen hin wächst, gleichen Differenzen von x immer grössere Zunahmen von λ_0 entsprechen.

Man kann aber noch weiter schliessen. Da das auf y bezügliche Diffractionsspectrum dem Frühern zufolge bekannt ist und für jeden Punkt y das zugehörende λ_0 bestimmen lässt, so bestimmt sich gleichfalls für irgend einen Punkt a', mit der Abscisse x, des unbekannten Spectrums, die vorhandene Wellenlänge, indem die Verticale $a'a$ und die Horizontale ab gezogen werden; der Punkt b des Diffractionsspectrums liefert die Wellenlänge λ_0 des Punktes a. Um also die Dispersion oder die Wellenlänge λ_0 eines beliebigen a zu finden, hat man die beiden Coordinaten x und y des bezüglichen Punktes der Curve zu messen, eine Bestimmung, welche am objectiven Spectrum direct mit dem Zirkel ausgeführt wird, am direct gesehenen Spectrum dagegen mittelst eines Fadenkreuzes, das mit zwei rechtwinkligen Micrometerbewegungen begabt ist.

5. Die Apparate.

Ein Dispersiometer, gemäss den ebenentwickelten Grundsätzen, würde bei grösster Vollständigkeit folgende Theile enthalten.

1) Eine Collimatorröhre, enthaltend eine Spalte von ganz geringer Höhe und einer Linse;

2) Das zu prüfende Prisma, das für die Flüssigkeiten horizontal gestellt, ein verticales Spectrum, dasjenige der x liefert;

3) Ein feines Gitter mit verticalen Stäben, das Licht horizontal ausbreitend und die y gebend;

4) Die zweite Sammellinse, das scharfe Bild erzeugend;

5) An der Stelle dieses Spectrums ein Fadenkreuz,

das mittelst zweier Micrometerschrauben von bekanntem Gange zwei rechtwinklige Bewegungen erhalten kann;

6) Endlich ein passendes Ocular zur Vergrösserung des Spectrums.

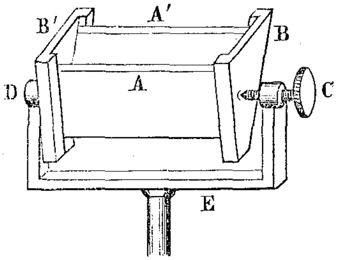
Die Theile 1) und 2) und die vereinigten 3) bis 6) vereinigt werden von 3 Stäben gehalten, die durch einen horizontalen Träger gehend, vertical gehoben und gesenkt werden können. Zudem bedürfen das Prisma 2) und die Röhre mit den Theilen 3) bis 6) einer drehenden Bewegung in der verticalen Ebene, um die je nach der Substanz geeignetste Stellung finden zu lassen.

Man stösst auf die grössten Schwierigkeiten, wenn es sich um die Prüfung der anomalen Dispersion bei starkgefärbten Flüssigkeiten handelt. Da die Substanz wenigstens an gewissen Stellen des Spectrums, dem Lösungsmittel entgegenwirkt, so beobachtet man in der Regel nur eine Differenzwirkung, in welcher das Lösungsmittel weit vorwaltet. Selbst wenn man die Wirkung des letztern, wie zuerst Soret gelehrt hat, durch ein gleiches umgekehrtes Prisma mit gleicher Flüssigkeit compensirt, erhält man zwar ein anomales Spectrum, aber keine reine Wirkung, da an Stelle der farbigen Theilchen des einen Prisma's, im andern Prisma Theile des Auflösungsmittels getreten sind. In Folge dessen erhält das anomale Spectrum stets eine sehr geringe Ausdehnung, welche genaue Messungen ausschliesst. Vermehrt man das Verhältniss des Farbstoffes, zur Verstärkung der anomalen Wirkung, so wird die Beobachtung durch die starke Absorption beeinträchtigt. Schliesslich sind als günstigste Bedingungen zu betrachten: 1) eine möglichste Concentration, so weit der Durchgang des Lichtes es gestattet, 2) ein Brechungswinkel von einer gewissen Grösse, 30—40°, weil die Stärke der Zerstreuung davon abhängt, 3) die möglichste Kürze der flüssigen

Strecke, was voraussetzt, dass die Beobachtung möglichst nahe der Prismenkante geschehe.

Es ist die letzte Bedingung, die am schwersten zu erfüllen ist, weil sich feste Farbtheilchen in dem letzten Kantenwinkel ansetzen, die durch Reinigen schwer ganz zu entfernen sind. In dieser Beziehung ist ein Prisma wünschbar, dessen Glaswände leicht ganz getrennt und wieder vereinigt werden können. Man benutzt dazu zwei genau plan-parallele gleichlange Glasplatten *A*, *A'* (Fig. 4), welche an der Kante mit der sie aneinanderliegen sollen, mathematisch gerade geschliffen werden. Diese Platten passen zwischen zwei Messingwände, die nach dem gewollten Querschnitt des Prisma auf halbe Dicke ausgearbeitet und in diesem Raume mit einer Cautschoukmembrane bekleidet sind.

Fig. 4.



Die so eingelegten Platten werden nach zwei Richtungen gepresst, erstens von oben nach unten in den Winkel der Messingwände, damit der Contakt längs der Geraden ein vollständiger werde, zweitens von der Seite her, mittelst eines Stützpunktes *D* auf der einen und einer Klemmschraube *C* auf der andern Seite. Jener Punkt *D* und die Mutter der Schraube *E* befinden sich in der Gabel *E*. Der Druck erfolgt gegen conische Vertiefungen, wodurch die Drehung des Prisma ermöglicht wird. Wird die Berührungskante der Glasplatten von Aussen mit ganz wenig Unschlitt bestrichen, so erhält man ein Prisma, das stundenlang die Flüssigkeit hält, zur Reinigung aber in wenig Augenblicken gelöst und wieder vereinigt werden kann.