

## IV. Ueber ein Doppeltrögrefractometer und Untersuchungen mit demselben an Lösungen von Bromcadmium, Zucker, Di- und Trichloressigsäure sowie deren Kaliumsalzen.

Von Wilhelm Hallwachs.

### § 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit habe ich eine Differentialmethode mit streifender Incidenz zur Bestimmung der Unterschiede der Lichtbrechungsverhältnisse von Lösungen beschrieben\*). Diese Methode eignet sich insbesondere für verdünnte Lösungen und gestattet Brechungsunterschiede bis zu etwa  $3 \times 10^{-4}$  hinab mit grosser Genauigkeit auszuwerthen, also in einem Gebiet zu arbeiten, welches sonst nur mit dem Interferentialrefractor zu erreichen ist. Sie füllt eine Lücke aus, zwischen dem mit letzterem ohne unbequem grosse Streifenzahlen oder zu dünnen Flüssigkeitsschichten zu durchmessenden Gebiet und demjenigen, welches mit den gewöhnlichen Prismen- oder totalrefractometrischen Methoden genügend grosse Ablenkungen ergibt.

Früher konnte ich die Methode nur durch wenige Versuche stützen. Inzwischen ist dieselbe von Herrn Tornøe in die technische Bieranalyse eingeführt worden\*\*). In letzter Zeit habe ich die Musse gefunden die Methode weiter zu verfolgen und durch Messungen damit völlig sicher zu stellen. Früher war l. c. das Umfüllverfahren angewendet worden, weil gerade nur zwei geeignete Planplatten zur Verfügung standen. Unter Anwendung von drei Planplatten lässt sich das Umfüllen vermeiden, indem statt dessen der Trog von entgegengesetzten Seiten her beobachtet wird.

\*) W. Hallwachs, Wied. Ann. 50, 1893, p. 577.

\*\*\*) W. Hallwachs, 68. Naturforschervers. 1896, II, 1, p. 54; H. Tornøe, Spectrometrisch-aräometrische Bieranalyse mit Hilfe des Differentialprisma's von Hallwachs. Zeitschr. für das gesammte Brauwesen (München, Oldenbourg) XX, 1897; E. Prior, Bayerisches Brauerjournal (Nürnberg, Tümmel) VII, 1897, p. 469; s. a. Pharmaceutische Centralhalle (Berlin, Springer) 38, 1897, p. 871. Herr Tornøe hat Tafeln berechnet, welche gestatten, direct aus den mittelst meiner Methode gewonnenen Ableesungen und dem aräometrisch bestimmten specifischen Gewicht der Biere Alkohol- und Extractgehalt zu entnehmen. Diese Tafeln sind im Verein mit einem von Herrn Tornøe zum vorliegenden Zweck möglichst einfach construirten Spectrometer und Doppeltrög von Schmidt & Haensch für 265 M. zu beziehen.

Dieses zweite Verfahren benutzte schon Herr Tornöe, der sich für seine Zwecke mit einem Trog aus Spiegelglas begnügen konnte. Die grösste Schärfe der Beobachtungen ergibt sich, wenn sowohl umgefüllt als auch bei jeder Füllart von entgegengesetzten Seiten beobachtet wird.

Das Folgende geht einerseits auf die Methode selbst weiter ein, giebt die Theorie des Umdrehverfahrens, Untersuchungen über den Genauigkeitsgrad, den Temperatureinfluss u. s. w., andererseits sucht es durch geeignete Wahl der Messobjecte eine Vervollständigung meiner früheren Untersuchungen über Lichtbrechung und Dichte zu liefern\*). Dieser Gegenstand erhielt in letzter Zeit weitere Förderung durch Arbeiten von Dijken\*\*) in derselben und solche von Leblanc und Rohland\*\*\*) in ähnlicher Richtung.

## § 2. Versuchsanordnung. †)

Die Glasplatten für den Doppeltrog lieferte Steinheil††). Während Stirn- und Rückplatte (B. u. C. Fig. 1), welche aus dickerem Glas bestehen können, so gut waren, dass ihr Keilwinkel unter 0,5'' blieb, dem kleinsten mit meinen Mitteln noch erkennbaren Betrag, hatte die nothwendigerweise dünnere Scheidewand einen solchen von 4''. Durch geeignetes Ausschneiden dieser Platte aus dem Ganzen wurde erstrebt, die brechende Kante möglichst horizontal zu stellen, was soweit gelang, dass in einem Horizontalschnitt der Keilwinkel nur noch 1,3'' betrug (s. p. 61). Das Zusammenkitten des Troges, dessen weitere, aus Spiegelglas bestehende Platten ebenfalls von Steinheil herrührten; besorgte ich selbst und verwendete dabei theilweise Asphalt, da das früher verwendete Wachs und Colophonium bei Temperaturänderungen zuweilen abspringt, was Aenderungen der Trogwinkel veranlasste. Hart gewordener Asphaltlack mit etwas Chloroform dickflüssig in der Wärme angerührt, kittete ausserordentlich constant. Der Winkel  $\gamma$  (Fig. 1) zwischen Stirn- und Rückplatte betrug z. B. Januar 1898 4' 2'', August 1898 wieder 4' 2''. Da der Nonius des Spectrometers†††) 20'' angab und 5'' im Allgemeinen zu schätzen gestattete, ist die Uebereinstimmung beider Werthe zum Theil Zufall.

Um die erforderliche Temperaturconstanz zu erhalten, befand sich das Spectrometer in einem fensterlosen Zimmer des Sockelgeschosses, welches, rings von anderen Zimmern umgeben, keine Aussenwand besass. Die Temperatur hielt sich viel constanter wie in den „Räumen für constante Temperatur“ im Keller, welche ich früher a. a. O. benutzte. Ueber Nachrichten nur Aenderungen von 0,1° ein. Durch Heizen der einen, Lüften der anderen umliegenden Zimmer und Oeffnen der geeigneten, vom Beobachtungsraum zu diesen führenden Thüren liess sich die Temperatur auch während des Arbeitens halten.

\*) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892, Nr. 9; Wied. Ann. 47, 1892, p. 380; 50, 1893, p. 577; 53, 1894, p. 1; 55, 1895, p. 282. †

\*\*) Dijken, De Moleculairerefractie van verdunde Zoutoplossingen. Diss. Groningen (Hoitsema) 1897; s. ferner Borgesius, Wied. Ann. 54, 1895, p. 221.

\*\*\*) Leblanc und Rohland, Zeitschr. f. phys. Chem. XIX, 2, 1896, p. 261; s. a. Leblanc, l. c. IV, 1889, p. 553.

†) S. a. Wied. Ann. 50, 1893, p. 580 und 581.

††) Tröge aus prima Glas wird derselbe zu ca. 90 M. incl. Kittung (Asphalt) liefern.

†††) Das Spectrometer hatte mir Herr A. Coepler die Freundlichkeit zu leihen, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausspreche.

Eine Nische von 120 cm Höhe ging nach einem der Nebenzimmer durch eine 60 cm starke Wand hindurch. Vom Beobachtungsraum schloss dieselbe ein Glasfenster, vom Nebenraum ein Holzladen ab. In der Nische befand sich oben eine Glühlampe, welche den Beobachtungsraum erleuchtete, und in der Höhe des Spectrometers die Natriumflamme für die Versuche. Letztere wurde mit Na Br gespeist, um auch bei sehr geringen Brechungsdifferenzen die genügende Lichtstärke zu erhalten.

Zur Reinigung des mit Klebwachs auf dem Spectrometer befestigten Troges dienten wie früher Schlauchpipetten, zum Umrühren kleine Federchen. Alle zu verwendenden Flüssigkeiten wurden vor der Einfüllung auf die Temperatur des Beobachtungsraumes gebracht, gewöhnlich dadurch, dass sie über Nacht darin standen.

Die Temperaturbestimmung der Flüssigkeiten geschah gewöhnlich mit einem in  $\frac{1}{10}$ , zuweilen mit einem in  $\frac{1}{50}$  Grad getheilten Thermometer. Im Allgemeinen lag ein Deckel auf dem Trog. Zwei am Rande des letzteren aufgehängte Blenden schlossen die eine Troghälfte vorn, die andere hinten gegen das Licht ab, z. B. im Fall der Fig. 1, bei Beobachtung von  $S_1$  aus die linke Hälfte von B und die rechte von C. Namentlich bei kleinen Brechungsdifferenzen ist der dadurch erzielte Schutz des Beobachters gegen Blendung unerlässlich. Bei den Nonienablesungen lieferte ein Glühlämpchen das Licht.

### § 3. Theorie des Umdrehungsverfahrens.

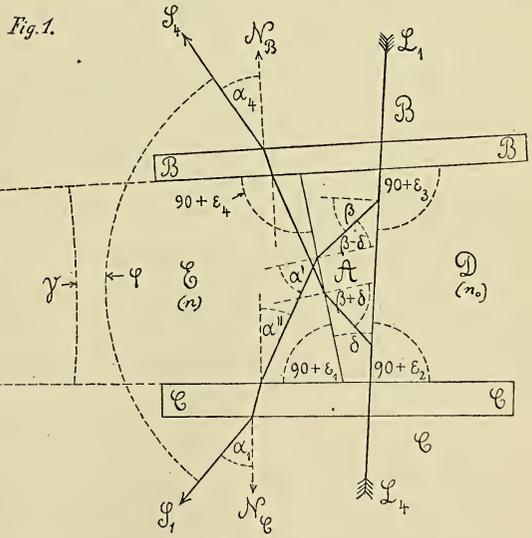
Der folgende Paragraph enthält die Herleitung der Beziehung zwischen den mittelst des „Umdrehungsverfahrens“ (s. nächster Absatz) beobachteten Winkeln und der Brechungs-

differenz der beiden Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der Unvollkommenheit des Parallelismus zwischen Stirn- und Rückplatte, sowie der Keilförmigkeit und der

Orientirungsfehler der Scheidewand. Auch der im Allgemeinen zu vernachlässigende Einfluss von Keilförmigkeit der Stirn- und Rückplatte gelangt zur Besprechung. Die an der Grundformel

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0}^*),$$

welche auch hier gilt, anzubringenden Correctionen fallen, wenn auch die Herleitung derselben nicht ganz kurz abgemacht werden kann, schliesslich doch sehr einfach aus.



\*) Wied. Ann. 50, 1893, p. 577.

Beim „Umdrehungsverfahren“ tritt zuerst das Licht von  $L_1$  aus (Fig. 1) in die mit Wasser (bezw. der Flüssigkeit mit  $n_0$ ) gefüllte Zelle D und dann in die Scheidewand A ein. Der letztere streifende Strahl ist in der Figur eingezeichnet. Das auf unendlich stehende Fernrohr wird zuerst auf die in der Richtung  $S_1$  auftretende Grenze zwischen hell und dunkel eingestellt und, nachdem sodann die Lichtquelle nach  $L_4$  verbracht ist, auf die in der Richtung  $S_4$  erscheinende Grenze. Statt die Lichtquelle zu verstellen, dreht man einfacher das ganze Spectrometer auf seinem Zapfen so herum, dass die Richtung  $L_4$  von der Lichtquelle bestrichen werden kann. Während dessen muss der Trog mit seinem Theilkreis bezw. seinen Nonien fest verbunden bleiben.

Es ist aufzusuchen die Beziehung des gemessenen  $\sphericalangle S_1 S_4$  zu den Winkeln  $\alpha_1$  und  $\alpha_4$ , welche diese Richtungen mit den Normalen  $N_B$  und  $N_C$  der Rück- und Stirnplatte machen, und der Zusammenhang von  $\alpha_1$  und  $\alpha_4$  mit dem Brechungsunterschied  $n - n_0$  der in E und D befindlichen Flüssigkeiten.

Es mögen bezeichnen (vergl. Fig. 1):

- $\gamma$  den sehr kleinen Winkel zwischen den möglichst parallel aufzukittenden Platten B und C; er ist positiv gerechnet, wenn seine Spitze nach der Zelle mit dem grösseren Brechungsindex  $n$  hin liegt (wie in der Figur gezeichnet), anderenfalls ist er negativ;
- $\delta$  den Keilwinkel der Scheidewand A; für denselben berücksichtigt die folgende Rechnung Werthe von  $1 - 5''$ . Feinste Planplatten haben zwar geringere Winkel, aber nur bei genügender Dicke, die für die Scheidewand des Temperaturlausgleichs halber nicht anwendbar ist;
- $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$  den Ueberschuss der Winkel, welchen die Scheidewand mit der Stirn- und Rückplatte bildet, über  $90^\circ$ ;
- $N$  den Brechungsindex der Scheidewand;
- $n, n_0$  den höheren bezw. den tieferen der Brechungsindizes der beiden Flüssigkeiten; in unserem Falle bezieht sich  $n_0$  auf Wasser;
- $\alpha_1$  und  $\alpha_4$  die Winkel, welche die Grenzstrahlen  $S_1$  und  $S_4$  mit der Normale  $N_C$  bezw.  $N_B$  bilden;
- $N'$  die Abkürzung für  $\sqrt{N^2 - n_0^2}$ ;
- $\varphi$  den  $\sphericalangle S_1 S_4$ .

Dann ist, wie früher hergeleitet\*)

$$1) \quad \sin \alpha_1 = \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{2}\right) \sqrt{n^2 - (n_0 - N' \delta)^2 + \varepsilon_1 (n_0 - N' \delta)}.$$

Mittelst entsprechender Herleitung würde sich finden:

$$2) \quad \sin \alpha_4 = \left(1 - \frac{\varepsilon_4^2}{2}\right) \sqrt{n^2 - (n_0 + N' \delta)^2 + \varepsilon_4 (n_0 + N' \delta)}.$$

Aus der Figur folgt:

$$3) \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_4 + \gamma = 0, \text{ sowie } \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \gamma = 0,$$

letzteres wird später gebraucht.

Indem wir die Summe der Gleichungen 1) und 2) bilden, vernachlässigen wir erstens das unter der Wurzel auftretende Glied von der

\*) Formel 7a in Wied. Ann. 50, 1893, p. 582.

Ordnung  $\delta^2$ , ferner das Glied  $N'\delta(\varepsilon_4 - \varepsilon_1)$ , welche bei einem  $\delta$  von selbst  $5''$  und Werthen  $\varepsilon$  von selbst  $10'$  zusammen nur einen Fehler liefern, der höchstens  $3,6 \times 10^{-6}$  des Ganzen beträgt, nämlich dann, wenn die geringsten zu messenden  $n - n_0$  (etwa 0,00027) vorliegen. Ebenso sind  $\frac{\varepsilon_1^2}{2}$

und  $\frac{\varepsilon_4^2}{2}$  gegen die 1 zu vernachlässigen, wodurch sich, für den Extremfall, dass die  $\varepsilon$  auf  $10'$  ansteigen,  $n - n_0$  erst um 8 Milliontel seines Werthes ändert. Die Erreichung einer solchen Genauigkeit würde verlangen, dass die Winkel auf  $0,1''$ , die Temperaturdifferenzen der Troghälften auf  $0,0015^0$  bekannt wären und zwar für mittlere Werthe von  $n - n_0$  z. B. 0,02. Für grössere  $n - n_0$  würde proportional damit die Genauigkeit der Winkelmessungen steigen müssen, die der Temperaturbestimmung fallen dürfen.

Mit diesen Vernachlässigungen erhalten wir durch Addition von 1) und 2) unter Berücksichtigung von 3):

$$\sin \alpha_1 + \sin \alpha_4 + n_0 \gamma = \sqrt{n^2 - n_0^2 + 2 n_0 \delta N'} + \sqrt{n^2 - n_0^2 - 2 n_0 \delta N'}.$$

Nach Einführung der halben Summe und Differenz der Winkel und Quadriren ergibt sich, wenn noch zur Abkürzung

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_4}{2} = \alpha; \quad \frac{\alpha_1 - \alpha_4}{2} = \zeta$$

gesetzt, und das Glied

$$n_0^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_4)^2 = n_0^2 \gamma^2$$

vernachlässigt wird:

$$4) \quad 4 \sin^2 \alpha \cos^2 \zeta + 4 n_0 \gamma \sin \alpha \cos \zeta = 2 (n^2 - n_0^2) \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{4 n_0^2 \delta^2 N'^2}{(n^2 - n_0^2)^2}} \right].$$

Hierin kann  $\cos \zeta$  im zweiten Glied gleich 1 gesetzt werden; ebenso  $\cos^2 \zeta$  des ersten Gliedes, denn nach Subtraction von 1) und 2) erhält man:

$$5) \quad \zeta = n_0 \left( \varepsilon_1 + \frac{\gamma}{2} \right) + n_0 N' \frac{\delta}{\sin \alpha}.$$

Danach nimmt  $\zeta^2$ , der Betrag, um welchen  $\cos^2 \zeta$  von der Einheit abweicht, z. B. bei einem guten Trog ( $\varepsilon_1 \leq 2'$ ;  $\frac{\gamma}{2} \leq 1'$ ;  $\delta \leq 1,5''$ ) Werthe zwischen  $0,08 \times 10^{-5}$  und  $0,2 \times 10^{-5}$ , bei einem schlechten Trog ( $\varepsilon_1 = 10'$ ;  $\gamma = 5'$ ;  $\delta = 5''$ ) Werthe von 2,5 bis  $3,5 \times 10^{-5}$  an. Der durch die Vernachlässigung bewirkte Fehler ist an sich schon sehr klein, wird aber überdies zum Theil noch durch die oben vorgenommene Vernachlässigung der Grössen  $\frac{\varepsilon^2}{2}$  compensirt.

Auf der rechten Seite der Gleichung 4) entsteht aus der Klammer nach dem Ausziehen der Wurzel der Ausdruck

$$2 \left[ 1 - \frac{n_0^2 \delta^2 N'^2}{(n^2 - n_0^2)^2} \right].$$

Bei einer schlechten Scheidewand,  $\delta = 5''$ , bewirkt die Vernachlässigung des Correctionsgliedes in dieser Klammer absolut genommen im Maximum, nämlich bei den verdünntesten der messbaren Lösungen, nur eine Aenderung

um 4—5 Einheiten der siebenten Decimale des Brechungsverhältnisses, bei einer guten Scheidewand,  $\delta = 1,5''$ , eine solche von 2—3 Einheiten der achten Decimale, so dass diese Vernachlässigung ebenfalls vorzunehmen ist.

Nach Einführung der erwähnten Vereinfachungen erhalten wir dann:

$$6a) \quad n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0} + \mu$$

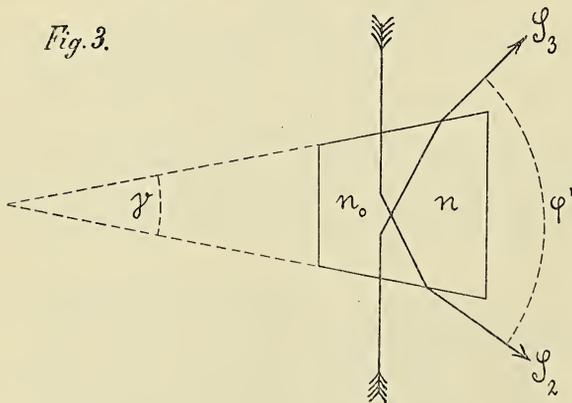
$$\mu = \frac{n_0}{n + n_0} \gamma \sin \alpha.$$

Diese Formel setzt voraus, dass sich die Flüssigkeit mit dem grösseren Brechungsindex  $n$  in der Troghälfte befindet, welche nach der Spitze des Winkels  $\gamma$  zu liegt (Fig. 2). Ist umgekehrt derartig eingefüllt, dass  $n$  nach der Oeffnung von  $\gamma$  liegt, so tritt eine Ablenkung  $\alpha'$  ein (Fig. 3), und  $\mu$  in der Formel 6a) erhält, da  $\gamma$  sein Zeichen wechselt, ebenfalls entgegengesetztes Zeichen. Es ergibt sich also:

$$6b) \quad n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha'}{n + n_0} - \mu.$$

Die Beobachtung liefert nun nicht direct  $\alpha$  und  $\alpha'$ , sondern den von  $S_1$  und  $S_4$  eingeschlossenen  $\angle \varphi$ , bzw. nach Umfüllung einen  $\angle \varphi'$ . Für diesen Winkel hat man (Fig. 1, 2 und 3):

Fig. 3.



$$7a) \quad 2\alpha = 180 - \varphi - \gamma$$

$$7b) \quad 2\alpha' = 180 - \varphi' + \gamma.$$

Da hiernach die beobachteten Winkel doch eine Correction erfordern, ist es bequemer auch die in 6) vorkommende Correction  $\mu$  statt am Resultat am abgelesenen Winkel anzubringen. Diese Correction des Winkels heisse  $\Delta\alpha$  bzw.  $\Delta\alpha'$ , dann ist nach 6)

$$8) \quad \Delta(n - n_0) = \frac{2 \sin \alpha \cos \alpha}{n + n_0} \Delta\alpha.$$

Es soll nun

$$\Delta(n - n_0) = \pm \mu = \pm \frac{n_0}{n + n_0} \gamma \sin \alpha$$

gemacht werden, wo sich das obere Vorzeichen auf Fall a (Fig. 2), das untere auf b (Fig. 3) bezieht. Dann findet sich:

$$\Delta\alpha = + \frac{n_0 \gamma}{2} \frac{1}{\cos \alpha}; \quad \Delta\alpha' = - \frac{n_0 \gamma}{2} \frac{1}{\cos \alpha}.$$

Nennen wir den wegen  $\mu$  corrigirten Winkel  $\alpha_{\text{corr}}$ , so ist

$$9) \quad \begin{cases} \alpha_{\text{corr}} = \alpha + \Delta\alpha = \frac{180 - \varphi}{2} + \frac{\gamma}{2} \left( \frac{n_0}{\cos \alpha} - 1 \right) \\ \alpha'_{\text{corr}} = \alpha' + \Delta\alpha' = \frac{180 - \varphi'}{2} - \frac{\gamma}{2} \left( \frac{n_0}{\cos \alpha} - 1 \right). \end{cases}$$

Für kleine Werthe von  $\alpha$  nimmt die Correction den einfachen Werth  $\pm \frac{n_0 - 1}{2} \gamma$ , speciell falls  $n_0$  sich auf Wasser bezieht  $\pm \frac{\gamma}{6}$  an, so dass in letzterem, häufigsten Fall

$$\alpha_{\text{corr}} = \frac{180 - \varphi}{2} + \frac{\gamma}{6}; \quad \alpha'_{\text{corr}} = \frac{180 - \varphi'}{2} - \frac{\gamma}{6}$$

ist.  $\alpha_{\text{corr}}$  und  $\alpha'_{\text{corr}}$  würden bei absolut richtiger Beobachtung einander gleich sein, ihr Unterschied liefert daher ein Urtheil über die Genauigkeit der Beobachtungen;  $\gamma$  lässt sich natürlich mit grosser Genauigkeit direct bestimmen.

Unter Einführung von  $\alpha_{\text{corr}}$  erhalten wir als Schlussformel

$$10) \quad \begin{aligned} n - n_0 &= \frac{\sin^2 \alpha_{\text{corr}}}{n + n_0} \\ \alpha_{\text{corr}} &= \frac{180 - \varphi}{2} \pm \frac{\gamma}{2} \left( \frac{n_0}{\cos \frac{180 - \varphi}{2}} - 1 \right), \end{aligned}$$

wo  $\varphi$  der beobachtete Winkel,  $\gamma$  der Trogwinkel ist (s. pag. 52), und das obere Vorzeichen gilt, falls die Flüssigkeit mit  $n$  nach der Spitze, das untere, falls sie nach der Oeffnung des  $\sphericalangle \gamma$  hin liegt (Fig. 2 und 3).

Genauigkeit der Formel. Die weitere Ueberrechnung der Fehler zeigt, dass sämtliche eingeführten Vernachlässigungen im Zusammenwirken das Resultat  $n - n_0$  nur um 1—2 Milliontel seines Werthes bei sehr guten Trögen ( $\varepsilon = 2'$ ;  $\gamma = 2'$ ;  $\delta = 1,5''$ ), um 1 bis  $2 \times 10^{-5}$  bei schlechteren Trögen ( $\varepsilon = 10'$ ;  $\gamma = 5'$ ;  $\delta = 5''$ ) beeinflussen. Zur Erzielung letzterer Genauigkeit müssten indess die Winkel auf einige Zehntelsekunden scharf beobachtet sein, was sich natürlich nicht erreichen lässt. Die einfache Schlussformel 10) berücksichtigt daher alle Correctionen, welche erforderlich sind, um keine den Beobachtungsfehlern gegenüber in Betracht kommenden Fehler in  $n - n_0$  zu veranlassen.

Wird für die nämlichen Flüssigkeiten auf beide Weisen, a und b, beobachtet, so liefert 6a) und 6b), da sich  $\mu$  weghebt:

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha + \sin^2 \alpha'}{2(n + n_0)}.$$

Berechnen wir abkürzend:

$$2\bar{\alpha} = \alpha + \alpha' = \frac{(180 - \varphi) + (180 - \varphi')}{2}$$

$$2\eta = \alpha - \alpha' = \frac{\varphi' - \varphi - 2\gamma}{2},$$

so ergibt sich durch Vereinigen der beiden Sinus, wenn der im Laufe der Rechnung bei  $\sin^2\bar{\alpha}$  auftretende Factor  $1 + \eta^2 \left( \frac{1}{\text{tg}^2\alpha} - 1 \right)$  gleich 1 gesetzt wird:

$$11) \quad n - n_0 = \frac{\sin^2\bar{\alpha}}{n + n_0}.$$

Die soeben eingeführte Vernachlässigung ist zulässig, wie nach Ausrechnung von  $\sin^2\alpha' - \sin^2\alpha$  aus 6a) und 6b), welches

$$\eta = -\frac{2}{3} \frac{\gamma}{\cos\bar{\alpha}}$$

liefert, leicht erhellt.

Einfluss der Keilförmigkeit von Stirn- und Rückplatte. Dieser Einfluss kann bei nicht zu starker Abweichung vom Planparallelismus immer vernachlässigt werden. Hat nämlich die Platte, durch welche der Strahl austritt, den Keilwinkel  $\delta'$ , so wird die beobachtete Ablenkung  $\alpha$  unrichtig um

$$\vartheta = \pm \delta' \sqrt{N^2 + \text{tg}^2\alpha (N^2 - 1)}.$$

Die Wurzel durchläuft von  $\alpha = 0$  bis  $\alpha = 45^\circ$  die Werthe von 1,5 bis 1,9, so dass also die beobachteten Winkel um 1,5 bis  $1,9 \times \delta'$  zu gross, bezw. bei umgekehrter Lage des Keils zu klein ausfallen.

a) Bei der Umfüllmethode fällt, falls nur die Flächen der Platten eben sind, der Fehler ganz heraus, weil nach Vertauschung der Flüssigkeiten der entgegengesetzt gleiche Fehler eintritt.

β) Bei dem Umdrehverfahren fällt unter derselben Voraussetzung der Fehler heraus, wenn noch Stirn- und Rückplatte denselben Keilwinkel haben und entgegengesetzt liegen. Sind im letzteren Fall die Keilwinkel verschieden ( $\delta'$  und  $\delta''$ ), so ist der Fehler 1,5 bis 1,9 ( $\delta' - \delta''$ ) und liegen selbst die Kanten nach derselben Seite, so wird der Fehler immer erst 1,5 bis 1,9 ( $\delta' + \delta''$ ). Da bei meinen Platten die  $\delta$  weniger als 0,5'' betragen, betrüge der Fehler nur 1,5'' in diesem ungünstigsten Fall.

Bei schlechteren Platten wird man die Ablenkung eines geeigneten Objectes (Spalt) beobachten, welche bei Zwischenschaltung des leeren Troges entsteht, sie giebt den Fehler bei β) für kleine  $\angle \alpha$  direct an, für grössere wäre sie mit den angegebenen Factoren zu berechnen, z. B. für  $\alpha = 45^\circ$  mit  $\frac{1,9}{1,5} = 1,27$ ; für  $30^\circ$  mit 1,09; für  $15^\circ$  mit 1,02 zu multipliciren.

#### § 4. Genauigkeit der Methode.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Methode diene eine Reihe von Bestimmungen mit verdünnten wässrigen Lösungen gegen Wasser, bei welchen alle vier Einstellungen  $S_1, S_2, S_3, S_4$  zur Aufnahme gelangten. Indem dann z. B. an  $S_1 S_4$  und  $S_2 S_3$  die Correctionen des vorigen Paragraphen

(s. Gleichung 9) angebracht wurden, ergab der Grad der Uebereinstimmung der beiden daraus erhaltenen Werthe  $\alpha_{\text{corr}}$  und  $\alpha'_{\text{corr}}$  einen Massstab für die Genauigkeit.

Der zur Correction erforderliche Winkel  $\gamma$  findet sich aus directer Messung mittelst gespiegeltem Fadenkreuz mit genügender Genauigkeit. Während beim Umdrehverfahren die Correction die Ordnung  $\gamma \sin \alpha$  hat, hat sie beim Umfüllverfahren die Ordnung  $\delta$  (ohne den Factor  $\sin \alpha$ ). Die directe Bestimmung des nur nach wenig Secunden zählenden Winkels  $\delta$  reicht deshalb, aussergewöhnlich feine Hilfsmittel ausgenommen, hier nicht aus. Man benutzt deshalb das Verfahren selbst zur Ermittlung von  $\delta$ , wobei sich unter Anwendung geeigneter, mittlerer Werthe von  $n - n_0$  leicht  $\delta$  in 50facher Vergrößerung einer scharfen Messung darbietet, so dass die Methode zur Bestimmung des Keilwinkels von Planplatten sehr gut ist.

Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Messungen wurden mit verdünnten Tri- und Dichloressigsäurelösungen gegen Wasser ausgeführt, sie finden später weitere Verwendung. Die beiden ersten Spalten enthalten die beobachteten Werthe  $\frac{180 - \varphi}{2}$  und  $\frac{180 - \varphi'}{2}$ , die dritte Spalte die nach 9) anzubringende Correction. Der darin vorkommende Winkel  $\gamma$  betrug  $4' 2''$  (s. § 2); für  $\alpha$  in der Correction dient natürlich der uncorrectirte Werth davon. Spalte 4 und 5 enthalten die mittelst Spalte 3 erhaltenen Werthe  $\alpha_{\text{corr}}$ , die sechste Spalte giebt die Differenzen der jeweils zusammengehörigen  $\alpha$ , in der letzten Spalte finden sich die zugehörigen Werthe  $n - n_0$ . Die Sicherheit der Einstellung auf die Grenze wächst mit Vergrößerung von  $n - n_0$ .

Tabelle I.

$\frac{180 - \varphi}{2}$	$\frac{180 - \varphi'}{2}$	$\frac{\gamma}{2} \left( \frac{n_0}{\cos \alpha} - 1 \right)$	$\alpha_{\text{corr}}$	$\alpha'_{\text{corr}}$	$\frac{\Delta \alpha =}{2} (\alpha_{\text{corr}} - \alpha'_{\text{corr}})$	$n - n_0$
1° 43' 3,5''	1° 44' 27''	40,4''	1° 13' 43,9''	1° 43' 46,6''	-1,4''	0,0003414
2° 25' 21''	2° 26' 48,5''	40,4''	2° 26' 1,4''	2° 26' 8,1''	-3,4''	6766
3° 25' 47,5''	3° 26' 52,3''	40,7''	3° 26' 28,2''	3° 26' 11,6''	+8,0''	13487
4° 49' 44,8''	4° 51' 2,2''	41,0''	4° 50' 25,8''	4° 50' 21,2''	+2,3''	2667
6° 49' 38,5''	6° 50' 53,2''	41,5''	6° 50' 20,0''	6° 50' 11,7''	+4,2''	5306
9° 37' 55,0''	9° 39' 0,6''	42,6''	9° 38' 37,6''	9° 38' 18,0''	+9,8''	10478
13° 36' 48,0''	13° 36' 13,6''	44,8''	13° 35' 32,8''	13° 35' 28,8''	+2,0''	0,020553
1° 32' 40,9''	1° 34' 2,3''	40,4''	1° 33' 21,3''	1° 33' 21,9''	-0,3''	0,0002765
2° 9' 20,8''	2° 10' 39,6''	40,4''	2° 10' 1,2''	2° 9' 59,2''	+1,0''	5359
3° 0' 52,5''	3° 0' 14,5''	40,6''	3° 0' 33,1''	3° 0' 33,9''	-0,4''	10446
5° 51' 38,0''	5° 52' 49,5''	41,2''	5° 52' 19,2''	5° 52' 8,3''	+5,4''	0,003918

Man wird bei Messungen nach dieser Methode gewöhnlich nur eine der beiden Bestimmungen,  $\alpha$  oder  $\alpha'$ , vornehmen. Die Abweichung eines dieser Werthe von ihrem Mittel giebt also ein Mass des für gewöhnlich zu erwartenden Fehlers, sie ist gleich  $\frac{\alpha_c - \alpha'_c}{2}$ , welcher Werth jetzt unter

$\Delta\alpha$  verstanden wird. Wir haben dann für den  $\Delta\alpha$  entsprechenden Fehler in  $(n-n_0)$ :

$$12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta(n-n_0) = \frac{\sin 2\alpha}{n+n_0} \Delta\alpha \text{ und} \\ \frac{\Delta(n-n_0)}{n-n_0} = \frac{2 \Delta\alpha}{\operatorname{tg} \alpha} \end{array} \right.$$

Damit ergibt sich aus der obigen Tabelle, dass  $\Delta(n-n_0)$  im Durchschnitt  $1,46 \times 10^{-6}$  beträgt, dass also der Brechungsexponent relativ zu Wasser bis auf etwa  $1 \times 10^{-6}$  seines Werthes gefunden wird. Diese Genauigkeit reicht nahe an diejenige heran, welche bei den schärfsten Dichtebestimmungen von Lösungen erreicht wurde\*), ausserdem überstreicht die Methode ein Intervall der  $n-n_0$ , welches einerseits in das Gebiet des Interferentialrefractors, andererseits in das der gewöhnlichen Prismen- und totalreflectometrischen Methoden eingreift.

Was andererseits die relative Genauigkeit betrifft, so beträgt dieselbe im Durchschnitt etwa  $4 \times 10^{-4}$ . Zur quantitativen Beurtheilung der Werthe  $\Delta\alpha$  der Tabelle I möge die Bemerkung dienen, dass in jedes  $\Delta\alpha$  sechs Spectrometereinstellungen eingehen: je zwei für  $\varphi$ ,  $\varphi'$  und  $\gamma$ . Da die directe Messung  $180 - \varphi$  und  $180 - \varphi'$ , d. h.  $2\alpha$  und  $2\alpha'$  giebt, während  $\Delta\alpha = \frac{\alpha' - \alpha}{2}$

ist, würden also, falls sich die einzelnen Einstellungsfehler im Zusammenwirken addiren,  $\Delta\alpha$  ein Viertel von vier Einstellungsfehlern haben, oder der Fehler von  $\Delta\alpha$  würde etwa dem einer Einstellung gleich kommen. Daran fügt sich dann noch der durch  $\gamma$  bewirkte Fehler, der aber sehr klein ist, da  $\gamma$  nur mit etwa seinem sechsten Theil auf das Resultat wirkt.

Nun gab der Nonius des Spectrometers direct  $20''$ , im Allgemeinen waren  $5''$  zu schätzen, aber ein Ablesefehler von  $10''$  ist wohl auch öfters unterlaufen, besonders auch weil an manchen Stellen der Theilung die letzte Schätzung von der Beleuchtungsweise der Theilung nicht ganz unabhängig war. Die Winkelwerthe gingen gewöhnlich aus 2—3, bei der zweiten und achten Bestimmung der obigen Tabelle aus 5 Einzeleinstellungen hervor. Nimmt man dies hinzu, so ergibt sich, dass die Werthe von  $\Delta\alpha$  etwa bis zu  $5''$  hin durch die Ablesefehler des Spectrometers erklärt werden könnten.

Hierzu kommen nun noch die Fehler beim Einstellen auf die Grenze und die Temperaturfehler, über letztere s. § 5. Berücksichtigt man dies, so erklären sich die Werthe  $\Delta\alpha$  der Tabelle nicht nur, sondern die Fehler bei kleinen Werthen von  $\Delta n$  erweisen sich als geringer wie wegen der ungenaueren Einstellung auf die Grenze bei verdünnteren Lösungen erwartet werden kann. Bei  $\Delta n$  unterhalb 0,003 würde ein feineres Spectrometer zwecklos sein, bei den concentrirteren Lösungen, bei denen die Grenzeinstellung äusserst scharf ist, würde dadurch an Genauigkeit noch gewonnen werden können. Der verhältnissmässig grosse Werth von  $\Delta\alpha$  in der sechsten Reihe der Tabelle beruht wohl auf einer kleinen Unschärfe der Theilstriche; im Beobachtungsjournal ist „Ablebungsschwierigkeit des Nonius“ notirt, der verhältnissmässig grosse Werth von  $\alpha$  aber erst bei der leider nur sehr viel später möglichen Ausrechnung bemerkt worden,

\*) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 53, 1894, p. 14.

als eine Wiederholung der Beobachtung nicht mehr möglich und auch für die anderen Zwecke der Beobachtungen (s. § 8) nicht erforderlich war.

Als Beleg für die Genauigkeit der Einzelbeobachtungen mögen zunächst die Einzelwerthe der Versuchsreihe, welche der ersten Beobachtung der Tabelle ( $\Delta n = 3,4 \times 10^{-4}$ ) entspricht, mitgetheilt werden, aus welchen zugleich der Gang der Beobachtungen ersichtlich ist.

Tabelle II.

$t_{H^2O}$	$t_{Lösung}$	Stellung	Nr. der Ablesung	Nonius I	Nonius II		
12,25°	12,25°	S <sub>2</sub>	1	85° 49' 10"	265° 48' 30"		
			2	49' 8"	48' 30"		
		S <sub>3</sub>	1	262° 19' 55"	82° 20' 27"		
			2	20' 10"	20' 45"		
		S <sub>2</sub>	1	85° 49' 25"	265° 48' 37"		
			2	49' 22"	48' 35"		
12,69°	12,71°	Umgefüllt					
		S <sub>1</sub>	1	82° 24' 5"	262° 23' 25"		
			2	23' 45"	23' 5"		
		S <sub>4</sub>	1	265° 49' 10"	85° 49' 38"		
			2	49' 20"	49' 48"		
		S <sub>1</sub>	1	82° 23' 45"	262° 22' 55"		
			2	23' 52"	23' 5"		
		12,51°	12,54°				

Daraus würde sich ein mittlerer Einstellungsfehler von etwa 9" ergeben. Ueber die Berücksichtigung der Temperatur siehe § 5.

Als zweites Beispiel diene die letzte Beobachtung von Tabelle I, wo  $\Delta n$  etwa den zehnfachen Werth wie im vorigen Falle hat, und die Einstellungen wegen der grösseren Lichtstärke viel schneller von statten gehen und wohl auch genauer sind. Die zusammengehörigen Paare von Minuten und Secunden anzugeben ist ausreichend. Man erhält:

19' 55"	19' 10"	33' 35"	34' 10"	35' 40"	35' 10"	18' 28"	19' 0"	6' 5"	6' 30"	49' 52"	49' 5"
48"	5"	30"	5"	40"	10"	25"	18' 50"	5"	40"	50"	0"

Je 4 Zahlen entsprechen derselben Trogstellung, der Verticalstrich dazwischen trennt die Werthe der beiden Nonien. Hier bleibt der mittlere Fehler einer Einstellung etwas unter 4". Genauere Abschätzung als auf 5", wie sie in den vorigen Angaben enthalten sind, haben nur untergeordneten Werth, da der Nonius direct 20" liefert.

Es ist erforderlich, für sehr helles Licht, namentlich bei den verdünntesten Lösungen, Sorge zu tragen, auch gelingt es erst nach einiger Uebung, die Einstellungen bis zu der aus den angegebenen Zahlen ersichtlichen Schärfe zu treiben. Bei den Vorversuchen waren die drei ersten Lösungen der Tabelle I zur Einübung schon einmal bestimmt worden. Dabei unterschieden sich die Einzelablesungen erheblich mehr. Es wird

indess zum Urtheil darüber, wie weit ein ungeübter Beobachter kommt, dienen, wenn die damals erhaltenen Werthe hier aufgeführt werden.

Vorversuche	Hauptversuche
1° 44' 0''	1° 43' 45''
2° 25' 54''	2° 26' 5''
3° 26' 25''	3° 26' 20''

Man sieht, dass es bereits zu Anfang, um den ungünstigsten Fall zu nehmen, kleine  $n - n_0$ , z. B.  $3,4 \times 10^{-4}$  so genau zu messen möglich war, dass die Differenz von dem schliesslich erhaltenen Werth nur  $\frac{1}{2}\%$  beträgt.

Es möge noch darauf hingewiesen werden, dass es besser ist, mit breitem als mit schmalem Licht zu arbeiten. Eine geeignete Drehung des ganzen Spectrometers bewirkt nämlich, dass sich das Licht auf einen beliebig schmalen Streif zusammenzieht, der auf der einen Seite von der Einstellungsgrenze und dem anschliessenden dunkeln Gebiet, auf der andern Seite von einem durch Ablendung verdunkelten Gebiet begrenzt wird. Das mit der Einstellungsgrenze endigende dunkle Gebiet erscheint dann zwar schwärzer, aber die Grenze ist, da auch der beleuchtete Theil dunkler ist, weniger scharf, wodurch die Einstellung unsicherer wird. Bei möglichst ausgebreitetem und hellem Licht diesseits der Grenze scheint zwar Anfangs infolge von Blendung die Grenze matter, indess ist sie schärfer und gestattet bessere Einstellung.

Die Bestimmung von  $\delta$ , auf welche zu Anfang dieses Paragraphen verwiesen wurde, möge jetzt erläutert werden. Gleichung 9) der früheren Arbeit\*) giebt:

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0} + \nu,$$

wo

$$\nu = -\delta \left[ 1 - \frac{3}{8} (n - n_0) \right] \left( N' - \frac{1}{2} \sin \alpha \right).$$

$\alpha$  bedeutet hier den halben Winkel, welchen  $S_1$  und  $S_2$  der Fig. 1 dieser hier vorliegenden Arbeit einschliessen. Analog würde man für den halben Winkel zwischen  $S_3$  und  $S_4$ , der mit  $\alpha'$  bezeichnet werden möge, erhalten

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha'}{n + n_0} - \nu.$$

Durch Subtraction beider Gleichungen findet sich durch eine einfache Rechnung

$$\nu = (\alpha - \alpha') \frac{\sin(\alpha + \alpha')}{2(n + n_0)},$$

oder wenn man den vorher angeführten Werth von  $\nu$  einsetzt:

$$13) \quad \delta = \frac{\alpha' - \alpha}{2} \frac{\sin(\alpha + \alpha')}{(n + n_0) \left( 1 - \frac{3}{8} (n - n_0) \right) \left( N' - \frac{1}{2} \sin \alpha \right)}.$$

Fällt  $\delta$  positiv aus, so liegt die Spitze des Keilwinkels nach derjenigen Platte zu, aus welcher die den  $\angle \alpha'$  bildenden Strahlen  $S_3$  und  $S_4$  aus-

\*) Wied. Ann. 50, 1893, p. 583.

treten (in Fig. Platte B), fällt  $\delta$  negativ aus, so liegt sie nach der andern Platte zu.

Die Formel zeigt, dass  $\alpha' - \alpha$  für stärkere Lösungen sehr klein wird, so dass die Ablesefehler erheblichen Einfluss gewinnen, für schwächere Lösungen sind zwar die Werthe  $\alpha' - \alpha$  grösser, aber die Einstellungsfehler auf die Grenze ebenfalls. Zur Bestimmung von  $\delta$  eignen sich daher mittlere Lösungen am besten, etwa solche, welche  $\frac{1}{2}$  Minute für  $\alpha' - \alpha$  geben. Dem entsprechend findet sich aus der dritten, vierten und zweit-letzten Bestimmung von Tabelle I (für die letzte Lösung wurden  $\varphi$  und  $\varphi'$  nicht unmittelbar hintereinander bestimmt, inzwischen war der Trog weggenommen gewesen, so dass  $\alpha$  und  $\alpha'$  nicht zu ermitteln sind), für  $\delta$  die Werthe  $1,34''$ ,  $1,35''$  und  $1,24''$ , im Mittel  $1,31''$ , bei der Verwerthung aller Bestimmungen der Tabelle I findet sich  $1,4''$  für den Mittelwerth.

Benutzt man diese Werthe von  $\delta$  zur Berechnung der Correction  $\nu$ , so finden sich die Abweichungen der berechneten Werthe  $\frac{\alpha' - \alpha}{2}$  von den beobachteten für die Bestimmungen unter Tabelle I (ohne die letzte Lösung) nach der dortigen Reihenfolge zu:

$-10,5''$ ;  $-11,8''$ ;  $+0,5''$ ;  $+1,1''$ ;  $+1,6''$ ;  $-0,8''$ ;  $+2,3''$ ;  $-0,8''$ ;  $-3,5''$ ;  $+3,0''$   
woraus der Genauigkeitsgrad von Neuem entnommen werden kann und eher noch etwas höher wie früher bewerthet würde.

### § 5. Temperatureinflüsse.

Zweierlei Temperaturcorrectionen sind zu erörtern, erstens die durch Unterschiede der Temperatur in den beiden Troghälften, zweitens die durch Aenderung der Gesamttemperatur veranlassten. Die ersteren bleiben meist sehr klein, um sie richtig zu messen, müsste eine thermoelektrische Temperaturmessung eingerichtet werden. Von der Erstrebung der damit zu erreichenden Vergrößerung der Genauigkeit konnte ich in den meisten Fällen bei meinen Versuchen absehen. Ist  $\beta$  der Temperaturcoefficient des Brechungsexponenten  $n_0$  (z. B. für Wasser bei  $12,5^0$ , meine Beobachtungstemperatur, gleich  $-6 \times 10^{-5}$ ) und  $t - t_0$  die Temperaturdifferenz der beiden Troghälften, so würde sich  $n_0$  bei der Verbringung der Flüssigkeit mit  $n_0$  auf die Temperatur  $t$  vermehren um  $\Delta n_0$ :

$$\Delta n_0 = \beta (t - t_0).$$

Die damit verknüpfte Aenderung von  $\alpha$  wäre (siehe auch p. 58 Formel 12):

$$14) \quad \Delta \alpha = - \frac{2 n_0 \beta}{\sin 2 \alpha} (t - t_0).$$

Für jedes  $0,01^0$ , um welches die Temperatur von Flüssigkeit  $n_0$  tiefer ist, wie die von  $n$ , ist daher  $\alpha$  um einen Betrag  $\Delta \alpha_{0,01}$  zu vermehren, bzw. bei höherer Temperatur zu vermindern, der sich für unser Temperaturintervall aus folgender Tabelle für verschiedene Werthe von  $\alpha$  ergibt:

$\alpha = 1,5^0$	3	6	12	24
$\Delta \alpha_{0,01} = 6,3''$	3,1	1,6	0,8	0,46.

Bei meinen Beobachtungen heben sich diese Correctionen im Mittelwerth von  $\alpha$  fast überall bis auf sehr kleine Beträge heraus. Bei den

verdünnteren Lösungen wurden sie indess angebracht, insbesondere für die Bildung der im vorigen Paragraph zur Beurtheilung der Genauigkeit angegebenen Werthe  $\frac{\alpha - \alpha'}{2}$ . Die Correctionen sind an jeder einzelnen Einstellung S nicht erst an den daraus resultirenden Winkeln ( $S_1 S_2$ ;  $180 - S_1 S_4$  u. s. w.) anzubringen, wobei etwas Vorsicht wegen des Vorzeichens nothwendig, zu berücksichtigen ist, dass die  $\alpha$  die  $\angle$  der S mit den Platten-normalen bedeuten.

Die Abnahme der Brechungs-differenz mit steigender Gesamttemperatur wurde für die untersuchten Substanzen beobachtet. Aus Gleichung 6a) und 7a) ergibt sich:

$$15) \quad -\alpha = \frac{1}{n - n_0} \frac{\delta(n - n_0)}{\delta t} = -\frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \frac{\delta \varphi}{\delta t},$$

wo  $\alpha$  die Bezeichnung für den Temperaturcoefficienten ist, und worin statt  $\varphi$  natürlich auch  $\varphi'$  genommen werden kann.

Die Bestimmung ist einfach auszuführen, indem man den mit Deckel versehenen Trog, nach Vornahme einer Messung nach dem Umdrehverfahren in einem Raum von tieferer Temperatur, in ein Zimmer von höherer Temperatur verbringt und, sobald er letztere angenommen, eine neue Bestimmung macht.

Auf diese Weise ergab sich ( $n_0$  bezieht sich immer auf Wasser) für

Trichloressigsäure, $v = 8$ ,	zwischen 12,4 und 17,6 <sup>0</sup> ( $\Delta\varphi = 3' 17''$ )	$2,18 \cdot 10^{-3}$
„ „ „ $v = 2$ ,	„ 12,6 „ 17,6 <sup>0</sup> ( $\Delta\varphi = 6' 3''$ )	$2,08 \cdot 10^{-3}$
Dichloressigsäure, $v = 0,2$ ,	bei 12,5 <sup>0</sup>	$2,69 \cdot 10^{-3}$
„ „ „ $v = 1,0$ ,	„ 12,5 <sup>0</sup>	$3,03 \cdot 10^{-3}$
Zucker, $v = 2,56$ ,	„ 17,8 <sup>0</sup>	$0,95 \cdot 10^{-3}$
Bromcadmium, $v = 0,52$ ,	„ 18,6 <sup>0</sup>	$1,30 \cdot 10^{-3}$

Alle Beobachtungen an den verschiedenen Lösungen eines Körpers sind mit diesen Temperaturcoefficienten auf dieselbe Temperatur reducirt worden. Dabei fanden die Correctionen wieder direct an den beobachteten Winkeln statt, welche um

$$\Delta\varphi = \alpha (t - t_N),$$

wo  $t$  die Beobachtungs-,  $t_N$  die Normaltemperatur, vergrößert wurden.

Während der Ausführung der verschiedenen Einstellungen an einer Lösung geht die Gesamttemperatur langsam etwas in die Höhe, etwa  $0,2 - 0,3^0$ , wodurch die Einstellungen, wie sich aus den vorstehend gegebenen Temperaturcoefficienten findet, Aenderungen von einigen Secunden, bei den concentrirtesten Lösungen etwas mehr (bis  $12''$  im Maximum) erleidet. In den meisten Fällen ist durch die Anordnung der Beobachtungen schon für die Elimination dieses Temperatureinflusses gesorgt, indem z. B. erst  $S_1$  dann  $S_4$ , dann nochmals  $S_1$  ermittelt wurde. Durch Anbringung der Temperaturcorrection an den einzelnen Beobachtungen ergab sich eine Controle, welche fast immer zeigte, dass die angegebene Anordnung genügte.

Im Uebrigen wurden nicht nur die an einem Flüssigkeitspaar gewonnenen  $\varphi$  und  $\varphi'$ , sondern wie erwähnt sämtliche der nämlichen Substanz zugehörigen Messungen auf eine gemeinsame Mitteltemperatur reducirt.

Vielleicht liesse sich die Genauigkeit durch Anwendung eines Bades noch etwas vergrößern.

## § 6. Ueber die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von Lösungen von der Concentration.

In einigen früheren Arbeiten habe ich mich mit der Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit in verdünnten, wässerigen Lösungen von deren Concentration beschäftigt. Es zeigte sich, dass die molecularen Brechungsdifferenzen  $v\Delta n$ , wo  $v$  die Verdünnung der Lösung,  $\Delta n$  die Brechungsexponentendifferenz bedeutet, auch bis in sehr grosse Verdünnungen hinein noch in vielen Fällen stark ansteigen\*).

Da die grössere oder geringere Stärke dieses Anstieges im Allgemeinen mit der Dissociation der Lösungen parallel lief (l. c. p. 394), lag es nahe, diese für die Erklärung heranzuziehen. Indess war auch der Verlauf des Molecularvolumens mit der Verdünnung zu beachten, welcher zunächst für so verdünnte Lösungen noch nicht hatte beobachtet werden können. Nachdem er bekannt geworden war\*\*), ergab sich das Resultat\*\*\*): „der Gang in den Werthen“ von  $v\Delta n$  ist „durch den Gang des sogenannten Molecularvolumens bedingt: die Dichtigkeit ist es im Wesentlichen, auf die sich constitutive Einflüsse (Dissociation) geltend machen, das Brechungsvermögen wird von ihnen nur sehr wenig berührt.“ Letzteres behielt nämlich noch einen Rest von Zunahme, der indess sehr klein war, etwa 1% bei Anwendung der R'-Formel. Es fragte sich, ob dieser Rest noch weiter erklärbar sein würde. Es konnte die mit der Verdünnung fortschreitende Dissociation einen Einfluss haben, aber es konnten auch andere Umstände einwirken, denn es ergaben z. B. auch Lösungen von Körpern, die sich nicht dissociiren, wie z. B. von Zucker, einen Anstieg, auch ist das Brechungsvermögen von Mischungen nicht aufeinander reagirender Flüssigkeiten aus dem Brechungsvermögen der Componenten nur annäherungsweise zu berechnen u. A. m. Es hat sich eben bei allen einschlägigen Untersuchungen gezeigt, dass das Brechungsvermögen, nach welcher der dafür aufgestellten Formeln es auch berechnet werden mag, zwar die Aenderungen der chemischen Natur widerspiegelt, aber doch nur als annäherndes Mass dafür betrachtet werden kann, da es eine nur annäherungsweise nicht vollständig von anderen Einflüssen befreite Grösse ist†). Jene nur auf etwa 1% bei den R', 2% bei den R-Werthen anwachsenden Reste des Anstieges vom Brechungsvermögen liessen nun irgend einen Schluss darauf, ob einer der erwähnten Ursachen in hervorragender Weise der Anstieg zuzuschreiben sei, nicht zu, somit war das Resultat jener Versuche, dass der Anstieg mit der Verdünnung „nahezu durch die Dichteänderungen erklärt“ werde, dass die letzteren die oben genannten Constitutionsänderungen“, des Dissociationsgrades, „widerspiegeln, während das Brechungsvermögen von ihnen einen Einfluss von sicher deutbarer Grösse nicht erleidet††).“

Dabei blieben es offene Fragen, ob die Dissociation vielleicht doch einen directen Einfluss hätte, der aber quantitativ zu gering wäre, um in den beobachteten Fällen erkennbar zu sein und wenn dies der Fall war,

\*) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892, Nr. 9; Wied. Ann. 47, 1892, p. 391.

\*\*) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1893, p. 350; Wied. Ann. 50, 1893, p. 118; 53, 1894, p. 14; F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56, 1895, p. 185.

\*\*\*) Wied. Ann. 50, 1893, p. 587.

†) s. a. p. 79 Anmerkung \*\*\*).

††) Wied. Ann. 53, 1894, p. 1 und 2.

ob es vielleicht einzelne Ionen gebe, welche beim Uebergang in den neutralen Zustand eine Aenderung des Brechungsvermögens von beträchtlicherer Grösse bewirkten. Ein Einfluss derselben auf den Gang des Brechungsvermögens bei fortschreitender Verdünnung konnte etwa erkennbar werden, wenn sich Lösungen damit bilden liessen, welche in dem Gebiet zwischen den mit den optischen Methoden erreichbaren grössten Verdünnungen und nicht allzu grossen Concentrationen, bei denen andere Complicationen in Aussicht standen, ihren Dissociationsgrad genügend änderten.

### § 7. Versuche von Herrn Dijken.

Eine grössere Anzahl von Beobachtungen der Brechungsdifferenz und des Molecularvolumens von Lösungen bis zu stärkeren Verdünnungen hinab, hat inzwischen Herr Dijken\*) veröfentlicht. Dieselben liefern das mit dem meinigen übereinstimmende Resultat, dass das Brechungsvermögen „bij verschillende graad van dissociatie bijna constant blijft“.

Die optischen Grössen hat Herr Dijken mittelst des Interferentialrefractors unter Anwendung eines Flüssigkeitscompensators bestimmt. Mit letzterem hatte schon vor einiger Zeit Herr Borgesius gearbeitet\*\*), aber, wie ich früher darlegte\*\*\*), keine zu weiteren Schlüssen genügend genaue Resultate erhalten. Herr Dijken hat eine sehr beträchtliche Fehlerquelle dabei nachgewiesen, nämlich dass Herr Borgesius das Wasser in dem Flüssigkeitstrog nicht regelmässig erneuerte. Herr Dijken zeigt p. 42 und 43 durch Versuche, dass dann zu kleine Werthe für  $n - n_0$  erhalten werden, da natürlich das Wasser Verunreinigungen sowohl vom Trog als von der Umgebung aufnimmt. Da der Gang in den Werthen für die moleculare Brechungsdifferenz bei Dijken ganz normal ist und mit dem früher von mir beobachteten gut übereinstimmt, dürfte der erwähnte Fehler in den meisten Fällen die Abweichung der Resultate des Herrn Borgesius grösstentheils erklären, so dass sich die Einwände gegen diese Methode vermindern und man im Allgemeinen sagen kann, dass Herr Dijken den Flüssigkeitscompensator brauchbar gemacht hat.

Es bleibt bestehen eine Vergrösserung der Fehler im Vergleich mit meinen früheren Beobachtungen, welche aus zu geringer Troglänge hervorgehen. Dijken vertauscht nur 35 mm lange Flüssigkeitsschichten, während ich 210 mm dazu benutzte, so dass er nur den sechsten Theil der Streifen erhält und das zu bearbeitende Gebiet nur bis zum sechsten Theil der Verdünnung hinab erstrecken kann. Es wird demgemäss angegeben (p. 26), dass für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  Lösung mit einem  $v = 128$  ( $n - n_0 = 0,76 \times 10^{-4}$ ) nur 4—5 Streifen am Fadenkreuz vorübergehen und die Messungen dadurch weniger genau sind, so dass dann grössere Tiefe der Flüssigkeit vorzuziehen ist. Da nun aber mit anderen Methoden (s. § 1—5 dieser Arbeit)

\*) D. Dijken, De Moleculairrefractie van verdunde Zoutoplossingen, Groningen, Hoitsema, 1897; s. a. Ztschr. phys. Chem. 24, 1897, p. 81, wo indess Theile der Arbeit nur im Auszug mitgetheilt sind, weshalb im Folgenden die Seiten der Originalabhandlung citirt werden. Beobachtet sind an je etwa 8 Concentrationen,  $v = 1$  bis  $v = 128$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KCl}$ ;  $\frac{1}{2}\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ ;  $\frac{1}{2}\text{MgCl}_2$ ;  $\frac{1}{2}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$ .

\*\*) Borgesius, Wied. Ann. 54, 1895, p. 221.

\*\*\*) Wied. Ann. 55, 1895, p. 282.

bis zu sehr grossen Verdünnungen (entsprechend etwa  $n - n_0 = 3 \times 10^{-4}$ ), die Brechungsdifferenzen viel einfacher und schneller wie mit dem Interferentialrefractor bestimmbar sind, wäre dieser gerade für die äussersten Verdünnungen auszubilden, also auf grössere Zellenlänge des Flüssigkeitscompensators hin zu arbeiten. Vielleicht möchten aber dann durch die Schwierigkeit, die Temperatur in dem ganzen Apparat constant zu halten, grössere Fehler entstehen. Wenigstens fand sich bei meiner früheren Anordnung eine grössere Rohrlänge als etwa 200 mm zwecklos\*). Hinsichtlich Temperatenausgleich und Constanz war diese aber dem Flüssigkeitscompensator überlegen, indem Wasser und Lösung nur durch eine dünne Platinwand, statt durch dicke Glasplatten und eine Flüssigkeitsschicht, getrennt waren und sich die Flüssigkeiten innerhalb einer geschlossenen Röhre mitten in einem grossen Wasserbad von 6 Liter Inhalt befanden, während der Trog des Compensators wohl nur etwa  $\frac{1}{5}$  Liter fasst. Dass man den Compensator auf 200 mm Länge zu bringen vermag, ist mir der Temperatureinflüsse halber daher zweifelhaft, wenigstens so lange nicht sehr umfangreiche Anordnungen getroffen werden.

Die früher hervorgehobene Schwierigkeit, dass bei sehr geringer Streifenzahl die Streifen breit und verwaschen werden, eliminirt Herr Dijken dadurch, dass er für Brechungsdifferenzen, die kleiner als  $6 \times 10^{-4}$  sind, die Phasendifferenz nicht durch Null hindurchschlägt, sondern durch Drehung der einen Refractorplatte einen anderen Theil des Streifensystems, wo dann die Streifen schärfer, wenn auch schmaler werden, ins Gesichtsfeld des Fernrohrs bringt. Die Einstellung ist dann genauer.

Ein Hauptvortheil des Flüssigkeitscompensators besteht darin, dass die Vertauschung der Flüssigkeiten ohne den Zeitverlust, welchen das Umfüllen mit sich bringt, geschieht, so dass sie öfters wiederholt und dadurch die Genauigkeit gesteigert werden kann.

Die Differenzen der Beobachtungstemperaturen bei den verschiedenen Concentrationen derselben Substanz sind bei Dijken sehr gross. Sie steigen auf nahezu 7 Grad an, während ich früher ihre Beschränkung auf einige Zehntel Grad für nöthig fand; dazu kommt, dass gerade wo die stärksten Temperaturdifferenzen eintreten, die Temperaturcoefficienten von  $n - n_0$  nicht bestimmt sind.

Wenn nun auch nicht überall die grösste Genauigkeit erreicht ist, so liefern doch die Beobachtungen des Herrn Dijken [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  vielleicht ausgenommen] ein sehr brauchbares Material.

Was  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  betrifft, so findet sich von  $v=1$  bis  $v=128$  eine Abnahme von R, dem Brechungsvermögen nach der  $\frac{n-1}{d}$  Formel, von nicht weniger als 8%, während alle anderen sowohl von Herrn Dijken als auch von mir ausgeführten Bestimmungen eine Zunahme liefern und zwar von etwa 2% im Maximum. Man darf wohl vermuthen, dass dies abnorme Resultat auf Fehlern in den Werthen des Molecularvolumens beruht. Denn bei den Sulfaten, sowohl nach F. Kohlrausch und mir, wie auch bei den Chloriden, nach Dijken, haben Zink und Magnesium einen ganz analogen Verlauf der Curven, welche die Molecularvolumina als Function der Concentration darstellen. Bei den Nitraten findet aber

\*) Wied. Ann. 47, 1892, p. 384.

Dijken einen durchaus verschiedenen Verlauf. Zugleich ist die Abnahme des Molecularvolumens im Intervall von  $v=1$  bis  $v=128$  grösser als die irgend eines der bisher in diesem Intervall beobachteten Körper und dazu haben sich die stärksten Aenderungen bisher bei den Säuren ergeben, während die Salze viel kleinere Aenderungen zeigen. Die Resultate mit  $\text{Mg}(\text{NO}^3)^2$  sind also sowohl hinsichtlich der R-Werthe, als auch hinsichtlich der Molecularvolumina ohne Vergleich. Bei der Beachtung, die ein so abweichendes Verhalten erforderte, wäre eine Wiederholung dieser Versuche sehr zu wünschen.

Hinsichtlich der Dichtebestimmungen ist noch auf eine Ungenauigkeit hinzuweisen. Die Einzeltemperaturen weichen von der Mitteltemperatur für die Lösungen einer Substanz um Beträge ab, die  $0,5-1^0$ , bei einer Substanz sogar mehr als  $2^0$  erreichen. F. Kohlrausch und ich haben es bei unseren Versuchen für nöthig gefunden, die Temperatur auf einige  $0,01^0$  constant zu halten. Der Einfluss der Temperaturschwankungen könnte durch eine grössere Anzahl von Ausdehnungscoefficientenbestimmungen corrigirt werden. Solche Bestimmungen hat nun Herr Dijken fast durchaus für ein beträchtlich höher liegendes Temperaturintervall, als dasjenige, über welches corrigirt werden muss, gemacht; ebenso werden die Reductionen des Gewichts des Glaskörpers in Wasser alle mit einem Mittelwerth des Ausdehnungscoefficienten ausgeführt, ohne Rücksicht auf die Lage des Correctionsintervalls. Dadurch treten beträchtliche Fehler auf. Zum Beispiel: Bei  $\text{Mg}(\text{NO}^3)^2$  ist das Gewicht in Wasser von  $15,13^0$  auf  $16,00^0$  zu reduciren. Dafür würde sich mit dem zugehörigen  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}=1,56 \times 10^{-4}$  und einem  $\alpha_{\text{Glas}}=0,26 \times 10^{-4}$  eine Correction von  $18,5^{\text{mg}}$  ergeben, während Dijken mit einem mittleren Temperaturcoefficienten  $20,1^{\text{mg}}$  berechnet, was volle  $1,6^{\text{mg}}$  Unterschied macht. Aehnlich wie bei diesem Beispiel mit Wasser ist es, wie es scheint, bei den Lösungen, deren Ausdehnungscoefficienten noch überdies immer nur an der concentrirtesten ermittelt wurden, was hier der grossen Temperaturintervalle wegen, über die corrigirt werden muss, nicht genügt. Dadurch entstehen beträchtliche Fehler für die Molecularvolumina; so würde z. B., wenn man die richtigen  $\alpha$  einsetzt, letzteres für die dritte  $\text{Mg}(\text{NO}^3)^2$  Lösung (p. 54) um eine Einheit anders ausfallen.

## § 8. Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Concentration bei wässerigen Lösungen von Bromcadmium, Zucker, Di- und Trichloressigsäure und deren Kaliumsalzen.

### A. Bromcadmium.

Bei den im ersten Theil erwähnten Untersuchungen wählte ich die Substanzen so, dass gleichzeitig die § 6 letzter Absatz erwähnte Frage nach dem eventuellen quantitativen Hervortreten einzelner Ionen geprüft werden konnte. Diese Wahl konnte nach vorhandenen Untersuchungen über die Aenderung des Brechungsvermögens bei der Neutralisation getroffen werden\*). Die Arbeit des Herrn Le Blanc hatte ich schon

\*) Ostwald, Journ. prakt. Chem. (NF) 18, 1878, p. 328; Le Blanc, Zeitschr. phys. Chem. 4, 1889, p. 553; Le Blanc und Rohland, Zeitschr. phys. Chem. 19, 1896, p. 261.

früher\*) erwähnt und auch seine Beobachtungen an  $H^2SO^4$  zum Vergleich herangezogen. In dieser Arbeit stiess ich bei einer Nachrechnung einiger Angaben wiederholt auf Fehler\*\*), so dass ich mich zunächst darauf beschränken musste, eine Revision des Zahlenmaterials von Herrn Le Blanc als wünschenswerth zu bezeichnen. Dies ist nun in dankenswerther Weise durch die Herren Le Blanc und Rohland l. c. geschehen, die meisten Bestimmungen wurden wiederholt, so dass man sich nur an die neue Arbeit zu halten hat\*\*\*). In dieser Arbeit werden die Differenzen der Aequivalentrefractionen von Säuren und ihrem Na-Salz, sowie von Salzen und anderen Salzen untersucht, wobei die Substanzen so gewählt sind, dass sie sehr verschiedenen Dissociationsgrad zeigen. Durch Vergleich jener Differenzen für sehr stark und sehr schwach dissociirte Substanzen kann dann ein directer Einfluss von Dissociation wahrscheinlich gemacht werden. Die Unterschiede dieser Differenzen sind im Allgemeinen klein, so dass wegen bestehender Nebeneinflüsse (s. p. 74, 75, 79) auf den Einfluss der Dissociation nicht mit voller Sicherheit geschlossen werden kann.

Nur in einem Falle kommt eine grössere Differenz vor, welche einen völlig einwandfreien Nachweis für die Einwirkung der Dissociation geben würde: einer Differenz der Aequivalentrefractionen stark dissociirter Bromide und Jodide von 11,4 steht nämlich gegenüber eine Differenz zwischen dem schwach dissociirten Brom- und Jodcadmium von nur

\*) Wied. Ann. 53, 1894, p. 11.

\*\*) So auch Herr Dijken l. c. p. 60.

\*\*\*) Le Blanc, Zeitschr. phys. Chem. 19, 1896, p. 262, Anmerk. „Alle in Betracht kommenden Daten kommen in dieser Arbeit vor, so dass auf die Tabellen meiner früheren Arbeit nicht mehr zurückgegriffen werden darf.“ In dieser Anmerkung sagt Herr Le Blanc auch, dass er die Gehalte der verschieden concentrirten Lösungen einer und derselben Substanz einzeln durch Titiren erhalten hat. Da die relative Richtigkeit der Concentrationen durch Verdünnen mit Messkolben und Pipette weit schärfer erhalten werden kann, wie durch Titration, werden durch die Einzeltitration vermeidbare Fehler in die Concentrationsverhältnisse eingeführt. Man sollte die relativen Verdünnungen daher für sich bestimmen und das Resultat der Titrationen zu einem Mittel vereinigen. Hätte ich aus der Arbeit des Herrn Le Blanc entnehmen können, dass dies nicht geschehen ist, so würde ich natürlich keine Muthmassungen über den Grund der gefundenen Irrthümer gemacht, insbesondere diese nicht in Fehlern der Dichtigkeitsbestimmungen gesucht haben. — Auf p. 268 l. c. werden meine Beobachtungen an  $H^2SO^4$ , HCl und Weinsäure mitgetheilt, aber nur die AR-Werthe angegeben, dazu wird eine Stelle aus einer früheren Arbeit von mir (Wied. Ann. 53, 1894, p. 13) citirt, welche sich auf die R'-Werthe bezieht. Da der im Original vorhandene Buchstabe R' im Citat irrthümlich weggeblieben ist, in den Zahlen hingegen, wie erwähnt, gerade umgekehrt die R'-Werthe weggeblieben sind, so erscheint meine Behauptung ganz ungereimt. Ferner ist innerhalb des citirten Satzes meiner früheren Arbeit eine Verweisung auf eine Anmerkung, welche besagt: „sollten sich diejenigen Substanzen des Herrn Le Blanc, welche ich nicht untersucht habe, anders verhalten, wie die untersuchten, so wären sie hier auszunehmen“. Ich hätte gewünscht, dass diese zu dem Satze gehörige Anmerkung mit ihm erwähnt worden wäre, weil aus ihr hervorgeht, dass ich die Eventualität von Substanzen mit anderem Verhalten anerkannte. — Herr Le Blanc macht mir sodann den Vorwurf, dass ich seine Resultate nicht versucht hätte mit den meinigen in Einklang zu bringen. Wie erwähnt, habe ich seine Versuche an  $H^2SO^4$ , die sich, bis auf die 22 1/2%ige Lösung, bei welcher ein Fehler vorliegen musste, zu meinem Zwecke, nämlich den Gang der molecularen Brechungsdifferenz bei Concentrationsänderungen auf seine Ursachen zurückzuführen, verwerthen liess, p. 12 l. c., aufgenommen. Sie ergaben dasselbe Resultat wie meine eigenen Beobachtungen. Auf die übrigen Versuche hatte ich auch die Absicht einzugehen, stiess aber, indem ich dies versuchte, sofort und wiederholt auf Irrthümer, so dass ich nicht weiter kam, und nur den Wunsch auf Revision der Beobachtungen aussprechen konnte. Diese ist nunmehr inzwischen erfolgt.

6,8 Einheiten. Die Differenz ist 4,6 bei ihrem Bestehen würden secundäre Einflüsse den Schluss auf Einwirkung der Dissociation nicht mehr stören. Die Herren Le Blanc und Rohland geben an (p. 281): „diese Salze, in sehr verschiedener Verdünnung untersucht, müssen (ebenso wie bei Dichlor-essigsäure) mit steigender Dissociation ihr Brechungsvermögen ändern“. Gelegentlich des ersten Theils dieser Arbeit habe ich das Brechungsvermögen von Bromcadmiumlösungen in Wasser für verschiedene Concentrationen untersucht, konnte aber die Versuche von Herren Le Blanc und Rohland an  $\text{Br}^2 \text{Cd}$  nicht bestätigen und gelangte schliesslich dazu zu vermuthen, dass sie auf einem Irrthum beruhen, der wohl darin besteht, dass der Procentgehalt an krystallisirtem statt an wasserfreiem Salz in die Rechnung eingesetzt wurde.

Zunächst theile ich meine eigenen Versuche mit. Das  $\text{Cd Br}^2$  war von Gehe & Co., frisch bezogen und zeigte keine Verwitterung. Unter Rücksicht auf 4 Molecüle Krystallwasser ergab sich aus der Herstellung, durch Abwägen von Substanz und Wasser, der Gehalt meiner Originallösung zu 35,84 %. Das spec. Gewicht derselben fand ich  $s \frac{19,4}{4} = 1,4231$ , den Ausdehnungscoefficienten  $\alpha = 4,6 \times 10^{-4}$ . Mit Hülfe dieser beiden letzten Daten erhält man aus den Angaben von Grotrian\*) einen Procentgehalt von 36,14, der mit dem obigen gut übereinstimmt. Nach den Angaben von Kremers\*\*) über specifisches Gewicht und Procentgehalt würde sich 36,7 finden, was bis auf 1,5% mit Grotrian übereinstimmt, wobei zu berücksichtigen, dass Kremers nur drei Decimalen giebt.

Bei den folgenden Resultaten habe ich den nach Grotrian erhaltenen Werth 36,1 zu Grunde gelegt, da seinen Angaben eine Analyse zu Grunde liegt, während ich mich darauf beschränkte, durch Abwägen von Substanz und Wasser eine Controle zu erhalten; überdies sind die specifischen Gewichte von Grotrian sehr zuverlässig.

Aus der Originallösung ergaben sich durch Verdünnen mittelst selbst nachgeaichter Pipetten und Messkolben vier verdünntere Lösungen, deren Brechungsdifferenz und deren Dichte beobachtet und zur Berechnung des Brechungsvermögens verwendet wurden.

Die Bestimmung von  $n - n_0$  erläutert § 1—5, hinsichtlich der Reduction auf gemeinsame Temperatur siehe speciell § 5, wo auch der Temperaturcoefficient von  $n - n_0$  angegeben ist. Die Bestimmung der specifischen Gewichte erfolgte in der früheren Weise\*\*\*) mit der Abänderung, dass als Aufhängefaden ein matter Platindraht von  $\frac{1}{30}$  mm Dicke zur Verwendung kam†). Das Volum des Glaskörpers betrug etwa 80 ccm, sein Gewicht in Wasser 3,2 bis 9,5 g, ersteres ohne, letzteres mit der grösseren von zwei Platinzulagen, welche die Bestimmung der concentrirteren Lösungen möglich machten.

Die Ausdehnungscoefficienten berechnete man aus dem oben angegebenen der Ausgangslösung unter der Annahme, dass  $\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  der Concentration proportional sei. Diese Annahme lieferte z. B. für die ver-

\*) Grotrian, Wied. Ann. 18, 1883, p. 190.

\*\*) Kremers, Pogg. Ann. 104, 1858, p. 162; Angaben und Citat nach Grotrian, l. c., p. 187.

\*\*\*) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Wied. Ann. 53, 1894, p. 14.

†) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56, 1895, p. 186.

dünnste Lösung bei  $18,1^{\circ}$  eine Gewichtszunahme des Glaskörpers in der Lösung von 13,2 mg pro Grad, während die directe Bestimmung 13,15 mg ergab.

Für die Verdünnung  $v$  der Originallösung [Liter auf Grammäquivalent  $\frac{1}{2}$  Cd Br<sup>2</sup>] folgt aus den p. 68 gegebenen Werthen nach Reduction auf  $18,50^{\circ}$   $v_{\text{orig}} = 0,26426$ . Aus dieser Zahl und den Inhalten der Kolben und Pipetten finden sich die in Tabelle III angegebenen Verdünnungen.

Die sich entsprechenden optischen und Dichtebestimmungen fanden immer an ein und derselben Lösung statt.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

$t_0, t$  die Mitteltemperatur und die Versuchstemperatur.

$\Delta\alpha_{\gamma} = \frac{\gamma}{2} \left( \frac{n_0}{\cos \alpha} - 1 \right)$  siehe Gleichung 9) p. 55, Trogcorrection.

$\Delta\alpha_t = \frac{\alpha}{2} \operatorname{tg} \alpha \Delta t$  siehe Gleichung 15) und 7a), Temperaturcorrection.

$\alpha_{\text{corr}}$  den mit beiden Correctionen versehenen in Gleichung 10) einzuführenden Winkel.

$v, n - n_0$  Verdünnung bezw. Brechungsdifferenz gegen Wasser,  $\varphi$  siehe p. 52.

Tabelle III.

$\frac{1}{2}$  Cd Br<sup>2</sup>;  $t_0 = 18,50^{\circ}$ .

$v_{18,5^{\circ}}$	$t$	$\frac{180 - \varphi}{2}$	$\Delta\alpha_{\gamma}$	$\Delta\alpha_t$	$\alpha_{\text{corr}}$ 18,50°	$n - n_0$
1,0590	18,21 <sup>0</sup> 19,08 <sup>0</sup>	11° 58' 46,0'' 58' 21,2''	+ 43,9''	— 8,5''	11° 59' 21''	0,016082
4,2438	18,41 <sup>0</sup>	6° 1' 0,0''	+ 41,2''	— 1,3''	6° 1' 40''	0,004128
17,008	18,44 <sup>0</sup>	3° 1' 6,0''	+ 40,6''	— 0,4''	3° 1' 46''	0,0010470
34,059	18,46 <sup>0</sup>	2° 8' 20,8''	+ 40,4''	— 0,2''	2° 9' 1''	0,0005277

Die nächste Tabelle giebt die specifischen Gewichte: T ist die Beobachtungstemperatur, g das Gewicht in Flüssigkeit,  $g_{\text{corr}}$  das auf  $18,500^{\circ}$  corrigirte Gewicht,  $s_{\frac{18,5}{18,5}}$  das specifische Gewicht bei  $18,5^{\circ}$  bezogen auf Wasser gleicher Temperatur,  $\varphi$  das Molecularvolumen

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000 v (s - 1)^*,$$

wo A das Aequivalentgewicht, Q die Dichtigkeit des Wassers bedeutet.

\*) Wied. Ann. 53, 1894, p. 3 und 37.

Tabelle IV.

$$\frac{1}{2} \text{Br}^2 \text{Cd} = 135,96; \frac{A}{Q} = 136,16; t_0 = 18,50^\circ.$$

$v_{18,5^\circ}$	T	g	$g_{\text{corr}}$ 18,5° (bez. 17,66°)	$s \frac{18,5}{18,5} - 1^*$ (bez. 17,66°)	1000 $v(s-1)$	$\varphi_{18,5^\circ}$
Glaskörper in H <sup>2</sup> O	17,656 <sup>0</sup>	3,28572	3,29625	—	—	—
Glask. + Pt- Zulage in H <sup>2</sup> O	17,656 <sup>0</sup>	9,31594	9,32565	—	—	—
34,059	17,767 <sup>0</sup>	3,00996	3,00811 (17,656°)	0,0034219** (17,656°)	116,51	19,65
—	18,516 <sup>0</sup>	3,01982	3,01915	0,0034219		
17,008	18,648 <sup>0</sup>	2,74433	2,74191	0,0068455	116,42	19,74
4,2438	18,504 <sup>0</sup>	1,08717	1,08695	0,027283	115,78	20,38
1,0590	18,316 <sup>0</sup>	0,53775	0,54137	0,108078	114,45	21,71
0,26426	19,40 <sup>0</sup>	$s \frac{19,4}{19,4} = 1,4254$		0,4260	112,57	23,59

Aus den Werthen vorstehender beider Tabellen ergibt sich nun die Aequivalentrefraction AR nach der Gleichung

$$AR = 1000 v (n - n_0) + \frac{1}{3} \varphi^{***},$$

und AR' nach der am gerade citirten Ort p. 4 gegebenen Formel.  $\alpha$  bedeutet den Dissociationsgrad. Alle einzelnen Werthe sind auf 18,50° reducirt.

Tabelle V.

$v$	1000 $v(n - n_0)$	$\frac{1}{3} \varphi$	AR	AR'	$\alpha$
1,0590	17,030	7,237	24,267	13,966	0,16
4,2438	17,520	6,793	24,313	14,003	0,29
17,008	17,806	6,580	24,39	14,04	0,46
34,059	17,973	6,543	24,52	14,11	0,54

Die Vergrößerung von AR mit steigender Concentration beträgt 1 % und ist etwa von derselben Grössenordnung, wie in den früher beobachteten

\*) VQ d. h. Volum des Glaskörpers  $\times$  Wasserdichte bei 18,5° ist bei Versuch 7) 81,2791 g; bei Versuch 6) 5) und 4) 80,9790 g; bei Versuch 3) für 17,656° 80,990 g.

\*\*) Die obere Zahl gilt für 17,656°, die untere ist daraus durch Reduction auf 18,5° mittelst  $\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \times 10^{-6}$  entstanden. Für  $g_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde  $3,28572 - 0,47 = 3,28525$  benutzt, da allgemein die Gewichtsstücke auf luftleeren Raum reducirt sind.

\*\*\*) Wied. Ann. 53, 1894, p. 3.

Fällen. Bei Zuckerlösung von gleichem Procentgehalt wächst AR absolut genommen um 0,50, also um mehr als Cd Br<sup>2</sup>, procentisch um 0,4%, also weniger. Im Allgemeinen müsste man annehmen, dass sich ein Einfluss der Dissociation darin zeigt, dass AR um einen bestimmten numerischen Betrag geändert wird, so dass die absoluten Beträge zu vergleichen wären. Aber auch beim Vergleich der relativen wird man bei der Kleinheit der Unterschiede zwischen Zucker und Bromcadmium einen Schluss auf directen Einfluss der Dissociation auf AR nicht wagen können.

Vergleichen wir nun mit den angegebenen Werthen die von Le Blanc und Rohland l. c. p. 282. Sie finden für AR 28,33 und 28,66, für AR' 16,68 und 16,86, welche Werthe sich um 17% von den meinigen unterscheiden, ganz abgesehen davon, dass die zwei Angaben, welche für Lösungen von noch nicht 20% verschiedener Concentration gelten, untereinander um mehr als einen Procent abweichen.

Um die Ursache davon aufzuklären, mögen in folgender Tabelle die von Le Blanc und Rohland für Cd Cl<sup>2</sup>, Cd Br<sup>2</sup> und Cd J<sup>2</sup> Lösungen beobachteten specifischen Gewichte und Procentgehalte zusammengestellt werden mit den aus denselben specifischen Gewichten nach Grotrian und Kremers folgenden Gehalten:

Tabelle VI.

Substanz	s <sup>20</sup> <sub>20</sub>	Zu s <sup>20</sup> <sub>20</sub> gehörige % Gehalt nach		
		(Le Blanc)	Le Blanc	Grotrian
Cd Cl <sup>2</sup>	1,0982	8,91	7,78	8,0
Cd Br <sup>2</sup>	1,1378	18,06	14,67	14,6
„	1,1666	21,39	17,41	17,3
Cd J <sup>2</sup>	1,0982	10,97	10,88	11,1
„	1,1562	16,53	16,58	16,8

Die Interpolation dieser Gehalte aus den Angaben von Grotrian geschah so, dass seine  $s \frac{18}{4}$  auf  $s \frac{18}{18}$  und dann mit dem genügend genau bekannten Ausdehnungscoefficienten gegen Wasser ( $\alpha - \alpha_{H_2O}$ ) auf die von Le Blanc angegebenen  $s \frac{20}{20}$  umgerechnet wurden. Aus diesen ergab sich die wegen ihrer geringen Aenderungen mit der Concentration zum Interpoliren geeignetste Grösse  $\lg \frac{s-1}{p s}$ , welche mittelst der aus Le Blanc's

Beobachtungen folgenden Werthe von  $\frac{s-1}{s}$  dann p lieferten (p = Procentgehalt). Diese Interpolirform ist sehr scharf, so dass sie bei den Gehalten Fehler von auch nur einer Einheit der dritten Decimale nicht veranlasst.

Aus der Tabelle ergibt sich: erstens stimmen Grotrian und Kremers miteinander durchgängig überein, auch hinsichtlich meiner Originallösung war dies der Fall und der für diese von mir durch Abwägen von Substanz und Wasser ermittelte Controlwerth stimmte ebenfalls damit; zweitens: die Werthe von Le Blanc und Rohland weichen für die beiden ersten Sub-

\*) Da Kremers nur drei Decimalen giebt, haben die Gehalte eine Stelle weniger.

stanzen weit ab, um 14 % bei  $\text{Cd Cl}^2$ , um 23 % bei  $\text{Cd Br}^2$ , sie stimmen indess bei  $\text{Cd J}^2$  vollkommen mit denen der anderen Beobachter überein.

Dies Ergebniss liefert den Fingerzeig zur Erklärung der Abweichungen:  $\text{J}^2 \text{Cd}$  enthält kein Krystallwasser,  $\text{Br}^2 \text{Cd}$  und  $\text{Cl}^2 \text{Cd}$  thun dies. Offenbar ist dies von Herren Le Blanc und Rohland übersehen und in die Rechnung der Gehalt an krystallisirtem Salz eingesetzt worden. Denn multiplicirt man die von ihnen angegebenen Procentgehalte mit

$$\frac{\text{Br}^2 \text{Cd}}{\text{Br}^2 \text{Cd} + 4\text{H}^2 \text{O}} = \frac{272,0}{344,1} = 0,7906,$$

so ergeben sich die Zahlen 14,28 und 16,91, wodurch Uebereinstimmung bis auf 2,3 bezw. 2,6 % mit Grotrian und Kremers erreicht ist. Für  $\text{Cl}^2 \text{Cd}$  würde sich unter der Annahme von 2 Molecülen Krystallwasser 7,45 Procent ergeben, was ebenfalls mit Grotrian und Kremers viel besser übereinstimmt\*).

Da der Grund des Irrthums wohl klar liegt, sind im Folgenden die Werthe an  $\text{Cd Br}^2$  in der Weise umgerechnet, dass man die von Le Blanc und Rohland angegebenen Procentgehalte  $p'$  auf Gehalte an wasserfreiem Salz  $p$  durch Multiplication mit 0,7906 umrechnet. Dann ergiebt sich

#### Bromcadmium.

$(n - n_0)_{20}^0$	$p'$	$p$	$v$	$\frac{1000}{v \left( s_{20}^{20} - 1 \right)}$	$\rho$	$\frac{1000}{v(n - n_0)}$	AR
0,0203	18,06	14,28	0,838	115,6	20,6	17,0	23,9
0,0250	21,39	16,91	0,691	115,0	21,2	17,3	24,3

Ein Vergleich mit Tabelle V zeigt, dass die Werthe AR nunmehr mit den von mir gefundenen genügend übereinstimmen, so dass also die Annahme, der Krystallwassergehalt sei übersehen worden, zu allseitiger Uebereinstimmung sowohl hinsichtlich der Dichten mit Grotrian und Kremers als auch hinsichtlich der optischen Beobachtungen mit mir führt.

Auf p. 67, 68 wurde nun erwähnt, dass das quantitativ hervorstechendste Resultat von Herren Le Blanc und Rohland darin besteht, dass sie für die Differenz der AR-Werthe von Jod- und Bromcadmium den Werth **6,8** finden, während sie für stark dissociirte Salze **11,4** erhalten, so dass also ein Unterschied von nicht weniger als 4,6 Einheiten bestünde. Dieser Unterschied fällt nun nach der vorstehend erläuterten Berichtigung der Procentgehalte weg, an die Stelle von **6,8** tritt  $35,3_3 - 24,1_3 = 11,2_0$ , was mit dem für stark dissociirte Salze gefundenen Werthe so gut übereinstimmt, wie nur irgend gefordert werden kann. Für  $\text{Cd J}^2$  ist hier der Werth von Le Blanc und Rohland direct eingesetzt, da derselbe nach p. 71 und 72 keine stärkeren Fehler vermuthen lässt.

Legt man bei den  $\text{Cd Cl}^2$  Werthen die Dichten von Le Blanc und Rohland zu Grund und berechnet daraus den Procentgehalt, so findet sich daraus  $\text{AR} = 18,7$ . Die Differenz der AR-Werthe für  $\text{Cd Cl}^2$  und  $\text{Cd J}^2$ , welche

\*) Die Angaben für den Krystallwassergehalt von  $\text{Cd Cl}^2$  schwanken in der Litteratur.

jene Verfasser zu 15,56 angeben, würde sich dadurch auf 16,6 erhöhen, dem für stark dissociirte Werthe nach Le Blanc und Rohland 17,4 zu vergleichen ist. Die Differenz dieser beiden Werthe ist zu klein, als dass man unter Rücksicht auf die Genauigkeit der Beobachtungen und die Unsicherheit im Wassergehalt des Ausgangsmaterials etwas daraus schliessen könnte. Hätte sich die oben angegebene Differenz von 4,6 Einheiten für die Bromid-Jodid Differenz der Cadmium- und der sehr stark dissociirten Salze andererseits bewahrheitet, so wäre zwingend zu schliessen gewesen, dass die Cd-Ionen beim Uebergang aus dem neutralen in den dissociirten Zustand ihre Refraction ändern. Mit dem Verschwinden der Differenz fällt auch das Resultat weg.

Die für die übrigen schwach dissociirten Salze gefundenen Differenzen in den Differenzen von AR gegenüber stark dissociirten Salzen l. c. p. 282 sind zu klein, als dass man, besonders wegen der weiter unten\*) zu besprechenden Fehlerquellen (Concentrationseinfluss, Differenzen der Differenzen von Differenzen), weitere Schlüsse ziehen könnte.

## B. Zuckerlösungen.

Da die in dieser Arbeit verwendeten Lösungen im Allgemeinen eine etwas grössere Concentration besaßen, wie die früher untersuchten, fanden zur Orientirung, wie gross etwa der Anstieg von AR bei einem Nicht-elektrolyten sein möchte, wieder Beobachtungen an analog concentrirten Zuckerlösungen statt.

Die Concentration der Originallösung wurde aus ihrem specifischen Gewicht nach den früheren Bestimmungen von F. Kohlrausch und mir unter Berücksichtigung der Zahlen von Gerlach ermittelt und das Molecularvolumen der übrigen Lösungen ebenfalls diesen früheren Versuchen entnommen.

Die folgende Tabelle enthält zunächst das Ergebniss der optischen Versuche (über die Bezeichnung s. p. 69), sodann die aus der genannten Quelle stammenden Werthe von  $\varphi/3$ , ferner die moleculare Brechungsdifferenz und die Aequivalentrefraction. Die  $\Delta\alpha_\gamma$  sind mit dem § 5 gegebenen  $\alpha$  berechnet.

Tabelle VII.

Zucker;  $t_0 = 17,78^\circ$ .

$\nu$ 17,78°	t	$\frac{180 - \varphi}{2}$	$\Delta\alpha_\gamma$	$\Delta\alpha_t$	$\alpha_{\text{corr}} (17,70^\circ)$	$n - n_0$	$\varphi/3$	1000 $\nu (n - n_0)$	AR
2,5647	17,70°	13° 5' 28,8''	+ 44,5''	− 1,8''	13° 16' 12''	0,019137	70,12	49,01	119,19
10,288	17,66°	6° 28' 51,2''	+ 41,4''	− 1,4''	6° 29' 31''	0,004786	69,94	49,23	119,17
41,387	17,64°	3° 13' 43,4''	+ 40,6''	− 0,8''	3° 13' 23''	0,0011971	69,88	49,55	119,43
83,012	17,78,0°	2° 16' 52,5''	+ 40,4''	±	2° 17' 33''	0,0005999	69,87	49,82	119,69

Meine früheren Beobachtungen über Zuckerlösungen\*\*) ergeben unter Benutzung meiner optischen Werthe und der Ausdehnungscoefficienten

\*) S. p. 80.

\*\*) Wied. Ann. 53, 1894, p. 9.

von Marignac, wenn man für die beiden concentrirteren und die beiden verdünnteren Lösungen je das Mittel nimmt, bei  $v=24$   $AR=119,30$  und bei  $v=580$   $AR=119,56$ . Diese Werthe reihen sich in die der Tabelle genügend ein. Die Tabelle zeigt, dass die Aequivalentrefraction beim Uebergang von einer nahezu 13% Lösung zu einer von 0,4% um etwa 0,5 Einheiten steigt. Dies giebt einen Anhaltspunkt für die Grössenordnung des Betrags, um welchen die Aequivalentrefraction einer Lösung aus anderen Gründen als wegen Dissociation ansteigen mag.

Einen directen Einfluss der Dissociation auf die Aequivalentrefraction durch den Anstieg der letzteren zu begründen, liegt also gegenwärtig die Möglichkeit nicht vor, wenn bei wachsender Verdünnung in den angegebenen Grenzen der Anstieg nur von der Grössenordnung von 0,5 Einheiten ist. Die etwa 20 von mir und von Herrn Dijken untersuchten Körper in wässriger Lösung zeigen keinen grösseren Anstieg, so dass sich also bei diesen ein erkennbarer Einfluss der Dissociation auf das Brechungsvermögen nicht ergibt\*).

Herr Le Blanc hat Versuche gemacht, aus welchen in gleicher Weise folgt, dass die nicht durch Dissociation erklärbaren Einflüsse auf die Aequivalentrefraction noch grössere Beträge erreichen können, diese bis zu zwei Einheiten zu ändern vermögen. So ergab z. B.  $CdJ^2$  in Aceton eine um eine Einheit,  $KJ$  in Aceton eine um zwei Einheiten grössere Aequivalentrefraction wie in Wasser. Dabei ist noch besonders bemerkenswerth, dass die dissociirte wässrige Lösung den kleineren Werth liefert, während doch nach den übrigen Versuchen des Herrn Le Blanc der directe Einfluss der Dissociation eine Vergrösserung bewirkt. Unter diesen Umständen wird man zu keinem anderen Schluss gelangen können, als dass sowohl die Anstiege der Aequivalentrefraction bei wachsender Verdünnung als auch die bei der Neutralisation mit verschiedenen dissociirten Säuren auftretenden Differenzen nur mit grösster Vorsicht zu weiteren Schlüssen über den Einfluss der Dissociation benutzt werden können.

### C. Di- und Trichloressigsäure sowie deren Kaliumsalze.

Das einzige Jon, welches, nach den bisherigen Untersuchungen zu schliessen, beim Uebergang aus dem neutralen in den dissociirten Zustand seine Refraction etwas beträchtlicher ändert, scheint der Wasserstoff zu sein. 13 Säuren sind von Herrn Le Blanc und Rohland l. c. untersucht auf die Differenz ihrer Aequivalentrefraction mit derjenigen ihres Natriumsalzes und ergeben einen Anstieg dieser Differenz um etwa zwei Einheiten, wenn man sie in umgekehrter Reihenfolge des für halbnormale Lösungen gültigen Dissociationsgrades der Säure durchläuft.

Es tritt die Frage auf, ob sich in dem bei der Verdünnung eintretenden Anstieg des molecularen Brechungsvermögens, der, wie wir sahen, im Allgemeinen durch den Verlauf des Molecularvolumens erklärt wird, vielleicht wenigstens beim H-Jon ein Einfluss der Dissociation noch erkennen lasse, ob dort etwa nach Berücksichtigung der Aenderung des Molecularvolumens noch eine genügend grosse Aenderung des molecularen

\*) S. auch Anmerkung \*\*\*) p. 79.

Brechungsvermögens bestehen bliebe, um trotz des Vorhandenseins des erwähnten Nebeneinflusses, den wir kurz Concentrationseinfluss nennen wollen, noch einen einwandfreien Schluss zuzulassen.

Zur Beantwortung dieser Frage können die bereits in den ersten Paragraphen zum Theil verwendeten Versuche an Trichlor- und Dichlor-essigsäure dienen. Darauf, dass gerade die letztere hier die meiste Aussicht bietet, hat schon Herr Le Blanc hingewiesen.

Zunächst mögen die Versuche an den genannten Körpern mitgetheilt werden. Ich habe dieselben bis zu grossen Concentrationen fortgesetzt, obwohl bei diesen Concentrationseinflüssen auf die Aequivalentrefraction im Allgemeinen stärker wirken werden, so dass es nicht möglich ist, den Einfluss der Dissociation daneben einigermaßen sicher zu bestimmen. Diese concentrirteren Lösungen sollten dann beim Vergleich mit den verdünnteren einen Anhaltspunkt für den Concentrationseinfluss liefern.

Die folgenden, die Resultate der Messungen enthaltenden Tabellen sind im Allgemeinen ebenso angeordnet, wie die § 8 für  $\text{Cd Br}^2$  gegebenen. Da bei Di- und Trichloressigsäure alle vier Einstellungen genommen, nicht nur  $\alpha$ , sondern auch  $\alpha'$  (siehe p. 54) beobachtet worden war, ergaben sich die  $\alpha_{\text{corr}}$  einfach als deren Mittel. Die Reduction auf  $12,5^{\circ}$  war hier bereits an den Einzelbeobachtungen bewirkt worden.

Tabelle VIII.

## Trichloressigsäure, Dichtebeobachtungen.

$$t_0 = 12,50^{\circ}; \text{CCl}^3\text{CO}^2\text{H} = 163,35; Q = 0,99948; A/Q = 163,44.$$

$v_{12,5}^0$	T	g	$g_{\text{corr}}$	$s_{12,5}^{12,5} - 1$	$\frac{1000}{v(s-1)}$	$\rho_{12,5}^0$
$\infty$	12,636 <sup>0</sup>	3,23610	3,23457	—	—	—
62,96	12,792 <sup>0</sup>	3,13108	3,12833	0,001311	82,5	80,9
$\infty$ *)	12,560 <sup>0</sup>	3,23517	3,23422	—	—	—
31,49	12,529 <sup>0</sup>	3,02487	3,02419	0,002592	81,60	81,84
15,725	12,530 <sup>0</sup>	2,81639	2,81572	0,005164	81,21	82,23
7,873	12,529 <sup>0</sup>	2,40113	2,40051	0,010288	80,99	82,45
3,930	12,501 <sup>0</sup>	1,57121	1,57096	0,020524	80,66	82,78
Pt Zulage**) in $\text{H}^2\text{O}$	12,50 <sup>0</sup>	1,59108	1,59084	—	—	—
1,9681	12,464 <sup>0</sup>	1,51776	1,51800	0,040767	80,23	83,21
0,9814	12,70 <sup>0</sup>	$s = 1,08092$		0,08094	79,43	84,01
0,19676	12,60 <sup>0</sup>	$s = 1,36124$		0,36133	71,10	92,34

\*) Ein Stückchen Platindraht war verloren. Ausserdem befand sich von hier ab von zwei durch sehr dünnen Pt Draht, der durch die Flüssigkeitsoberfläche ging, verbundenen Platinringen, in deren einen der Glaskörper, in deren anderen der zur Wagschale führende Draht eingehängt war, der andere wie beim ersten Versuch innerhalb der Flüssigkeit. Deshalb neue Wägung in  $\text{H}^2\text{O}$ .

\*\*) Glaskörper erhielt eine Platinbeschwerung, so dass das Gewicht in Wasser von  $12,50^{\circ}$  nun  $3,23422 + 1,59084 = 4,82506$  wurde.

Tabelle IX.

Trichloressigsäure, Optische Beobachtungen; 12,50°.

$v_{12,5^0}$	$\alpha_{\text{corr } 12,5^0}$	$n - n_0$	$\frac{1000}{v(n-n_0)}$	$g/3$	AR	AR'	$\alpha$
62,96	1° 43' 50'' <sup>*)</sup>	0,0003419	21,53	26,97	48,50	28,72	0,96
31,49	2° 26' 0''	0,0006758	21,27 <sub>8</sub>	27,28 <sub>0</sub>	48,56	28,77	0,93
15,725	3° 26' 22''	0,0013490	21,21 <sub>4</sub>	27,41 <sub>0</sub>	48,62	28,81	0,91
7,873	4° 50' 24''	0,0002667	20,99 <sub>7</sub>	27,48 <sub>3</sub>	48,48	28,73	0,88
3,930	6° 50' 16''	0,0005306	20,85 <sub>1</sub>	27,59 <sub>3</sub>	48,44	28,71	0,81
1,9681	9° 38' 28''	0,0010478	20,62 <sub>2</sub>	27,73 <sub>7</sub>	48,36	28,65	0,71
0,9814	13° 35' 23''	0,0020547	20,16 <sub>4</sub>	28,00	48,16	28,52	0,54
0,19676	28° 55' 59''	0,85059	16,73 <sub>6</sub>	30,78	47,52	28,14	0,06

Von den benutzten Lösungen wurde gelegentlich auch das Leitvermögen  $k$  für die hier benutzten tiefen Temperaturen bestimmt. Aus den Curven für das moleculare Leitvermögen  $\lambda$  ergab sich unter Mitbenutzung der Curven, welche nach Ostwald's für 25° gültigen Werthen construirt wurden,  $\lambda_{\infty; 12,5^0} = 292$ . Damit sind die Dissociationsgrade  $\alpha$  berechnet. Die Bestimmungen der Leitvermögen mögen hier Platz finden.

Tabelle X.

Trichloressigsäure, Leitvermögen, 12,50°.

$v_{12,5^0}$	$n_0^{1/3}$	$t$	$10^7 k$	$\frac{10^7 k}{12,5^0}$	$\frac{\lambda}{12,5^0}$	$\alpha$
62,96	0,2514	12,45 <sup>0</sup>	4,405	4,415	277,4	0,955
31,49	0,3167	12,31	8,62	8,646	272,3	0,933
15,725	0,3991	12,71	16,97	16,92	266,1	0,911
3,930	0,6337	12,79	60,52	60,25	236,9	0,811
1,968	0,7980	12,57	105,4	105,3	207,4	0,711
0,9814	1,006	12,52	161,7	161,6	158,6	0,545
0,1968	1,719	12,55	87,5	87,4	17,21	0,056

Tabelle XI.

Dichloressigsäure, Dichtebeobachtungen.

 $t_0 = 12,50^0$ ;  $A = CCl_2HCO_2H = 128,91$ ;  $\frac{A}{Q} = 128,98$ ;  $Q = 0,99948$ .

$v_{12,5^0}$	T	g	$g_{\text{corr}}$	$s \frac{12,5}{12,5} - 1$	$\frac{1000}{v(s-1)}$	$g_{12,5^0}$
$\infty^{**})$	12,560 <sup>0</sup>	3 <sup>5</sup> 23517	3,23422	—	—	—
64,4	12,515	3,15608	3,15550	0,000971	62,6	66,4
32,18	12,539	3,07913	3,07837	0,001923	61,89	67,09
16,068	12,497	2,92904	2,92862	0,003771	60,59	68,39
4,017	12,580	2,05283	2,05176	0,014593	58,62	70,36
1,0054 <sup>***)</sup>	12,528	0,25589	0,25537	0,056333	56,63 <sub>5</sub>	72,34
0,20110	13,42	1 = 1,25321	0,25389	52,90	76,08	

\*) Die Werthe sind der Tabelle auf p. 57 entnommen, in einigen Fällen, wo zwei Versuchsreihen ausgeführt worden waren, siehe p. 60, wurde deren Mittel benützt, wodurch sich die in der 7., bezw. bei der  $v=1$  Lösung in der 6. Decimale eintretenden kleinen Aenderungen erklären.

\*\*\*) Siehe Tabelle VIII und p. 75 Anmerkung \*).

\*\*\*\*) Glaskörper mit Pt-Zulage gebraucht, siehe p. 75 Anmerkung \*\*).

Tabelle XII.

Dichloressigsäure, Optische Beobachtungen; 12,50°.

$v_{12,5^{\circ}}$	$\alpha_{\text{corr } 12,5^{\circ}}$	$n - n_0$	$\frac{1000}{v(n-n_0)}$	$\varphi/3$	AR	AR'	$\alpha$
64,40	1° 33' 22"*)	0,0002765	17,74	22,14	39,88	23,62	0,81
32,18	2° 10' 13"	0,0005377	17,30	22,36	39,67	23,50	0,77
16,068	3° 1' 34"	0,0010446	16,785	22,797	39,58	23,48	0,69
4,017	5° 52' 15"	0,003918	15,738	23,453	39,19	23,30	0,43
1,0054	11° 26' 14"	0,014664	14,743	24,113	38,86	23,12	0,23
0,20110	24° 50' 7"	0,064589	12,987	25,360	38,35	22,80	0,025

Tabelle XIII.

Dichloressigsäure, Leitvermögen; 12,50°

$v_{12,5^{\circ}}$	$m^{1/2}$	t	$10^7 k$	$10^7 k_{12,5^{\circ}}$	$\lambda_{12,5^{\circ}}$	$\alpha$
1284	0,0920	12,39	0,2160	0,2164	277,3	0,934
64,40	0,2495	12,38	3,773	3,780	243,4	0,813
4,017	0,6290	12,54	31,80	31,78	127,6	0,431
2,011	0,7923	12,71	48,15	48,01	96,5	0,330
1,005	0,9982	12,43	65,91	65,98	66,3	0,229
0,2011	1,707	12,58	37,71	37,67	7,57	0,025

Analog wie oben für  $C Cl^3 CO^2 H$  angegeben ist, fand sich  $\lambda_{\infty, 12,5^{\circ}} = 297$ .

Tabelle XIV.

Kaliumsalze der beiden Säuren.

	$v_{12,5^{\circ}}$	T	g <sub>Fl</sub>	g <sub>H<sup>2</sup>O, T</sub>	$s \frac{T}{T} - 1$	$\frac{1000}{v(s-1)}$	$\frac{A}{Q}$	$\varphi_T$
$C Cl^3 CO^2 K$	7,852	12,640°	2,08444	3,23577	0,014205	111,54	201,59	90,05
$C Cl^2 H CO^2 K$	7,921	,554	2,28149	3,23512	0,011766	93,22	167,13	73,91

	t	$\frac{180 - \varphi}{2}$	$\Delta\alpha_{\gamma}$	$\Delta\alpha_i$	$\alpha_{\text{corr}}$	$n - n_0$	$\frac{1000}{v(n-n_0)}$	AR	AR'
$C Cl^3 CO^2 K$	12,64°	5° 4' 33"	+41,0"	+3,3"	5° 5' 17"	0,002946	23,130	53,15	31,49
$C Cl^2 H CO^2 K$	,55	4° 42' 25"	+41,0	+1,2"	4° 43' 7"	0,002535	20,085	44,72	26,46

Der Gehalt der Lösungen beruht auf Titrierung mit 0,1 KOH Lösung. Bei  $C Cl^3 CO^2 H$  ergab letztere bei etwa  $\frac{1}{16}$  normalen Säurelösung  $v_{12^{\circ}} = 15,724$ , bei einer etwa  $\frac{1}{4}$  normalen Lösung  $v_{12^{\circ}} = 3,9353$ . Berechnet man aus diesen Werthen den Gehalt der Originallösung, aus welcher alle anderen durch Verdünnen mit Pipette und Messkolben hervorgingen, so findet sich dafür  $v_{12^{\circ}} = 5,082$  bzw. 5,076. Die Werthe stimmen bis auf 1,2  $\frac{0}{100}$  überein; der erstere derselben wurde, da er auf umfangreicheren Beobachtungen beruht, zu Grund gelegt. Aus dem Gewicht der zur Originallösung verwendeten Substanz (Kahlbaum) und dem Lösungsvolumen fand sich  $v_{12^{\circ}} = 5,054$ , was in guter Uebereinstimmung mit dem obigen ist.

\*) Siehe p. 76 Anmerkung \*).

Für  $\text{C Cl}^3\text{H CO}^2\text{H}$  ergab die Titirung der etwa  $\frac{1}{10}$  Lösung für die Originallösung  $v_{13,0} = 0,2012$ , während aus der Herstellung 0,2005 folgt. Der erstere Werth war in den Tabellen anzuwenden.

Den Gehalt der K-Salzlösungen lieferte deren Herstellung. Eine der Säurelösungen wurde mit KOH scharf neutralisirt, der Haltbarkeit wegen eine Spur Säure zugesetzt und dann auf gemessenes Volum aufgefüllt.

Den Temperaturreduktionen der optischen Beobachtungen liegen die  $\alpha$  des § 5 zu Grunde. Die für die Dichtereductionen erforderlichen Ausdehnungscoefficienten wurden bestimmt und ergaben:

Tabelle XV.

	$v$	$10^4\alpha$	$t$
$\text{C Cl}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,197	7,47	12,6 <sup>0</sup>
„	3,93	1,47	12,6 <sup>0</sup>
„	63,0	1,17	12,6 <sup>0</sup>
$\text{C Cl}^2\text{H CO}^2\text{H}$	0,201	7,1	12,5 <sup>0</sup>
„	4,02	1,46	12,5 <sup>0</sup>
$\text{C Cl}^3\text{CO}^2\text{K}$	7,85	1,51	12,4 <sup>0</sup>
$\text{C Cl}^2\text{H CO}^2\text{K}$	7,92	1,50	12,5 <sup>0</sup>

Was den Vergleich mit meinen früheren Beobachtungen betrifft, so ist zu berücksichtigen, dass jetzt ein viel grösseres Concentrationsintervall benutzt ist. Dadurch wird, wie sich aus dem Folgenden ergibt, schon wegen des Concentrationseinflusses ein Ansteigen der Aequivalentrefraction bewirkt. Beschränkt man sich auf das früher benutzte Intervall, so ist der Anstieg von R, procentisch genommen, etwa so gross, wie früher bei Schwefelsäure, indess bleibt er jetzt aber auch in den R'-Werthen bestehen. Absolut genommen, ist er etwa so gross, wie früher bei Zucker, bei dem jedoch der Grösse der Molecularrefraction wegen der absolute Betrag der Aenderung nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Um etwas darüber schliessen zu können, inwieweit der aus den Tabellen ersichtliche Anstieg der Refraction mit der Verdünnung von der Dissociation abhängt, mögen zunächst die Refractionsunterschiede zwischen Salz und Säure für gleich dissociirte Lösungen von Salzsäure, Di- und Trichlor-essigsäure zusammengestellt werden. Der erste Absatz der Tabelle enthält die von Herrn Le Blanc und Rohland gegebenen Werthe, die folgenden wesentlich auf meinen Bestimmungen beruhende. Die Bezeichnungen sind die oben gebrauchten.

Tabelle XVI.

	$\alpha$		AR		Diffe- renz	AR'		Diffe- renz
	Säure	Na-Salz	Säure	Na-Salz		Säure	Na-Salz	
H Cl*)	0,65	0,66	14,5	15,9	1,4	8,48	9,23	0,75
$\text{C Cl}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,65	0,74	48,1	50,2	2,1	28,52	29,68	1,17
$\text{C Cl}^2\text{H CO}^2\text{H}$	0,13	0,66	38,8	41,6	2,8	23,11	24,50	1,39

\*) Dieser erste Theil der Tabelle nach Le Blanc und Rohland.

	$\alpha$		AR		Diffe- renz	AR'		Diffe- renz
	Säure	K - Salz	Säure	K - Salz		Säure	K - Salz	
C Cl <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> H	0,056	0,81	47,52	53,14	<b>5,62</b>	28,14	31,49	3,35
C Cl <sup>2</sup> H CO <sup>2</sup> H	"	"	38,42	44,78	<b>6,36</b>	22,84	26,46	3,62
H Cl*)	0,21	0,81	14,26	19,04	<b>4,78</b>	8,30	11,18	2,88
C Cl <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> H	"	"	47,72	53,14	<b>5,42</b>	28,27	31,49	3,22
C Cl <sup>2</sup> H CO <sup>2</sup> H	"	"	38,82	44,78	<b>5,96</b>	23,12	26,46	3,34
H Cl	0,65	0,81	14,5	19,04	<b>4,54</b>	8,48	11,18	2,70
C Cl <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> H	"	"	48,29	53,14	<b>4,85</b>	28,62	31,49	2,87
C Cl <sup>2</sup> H CO <sup>2</sup> H	"	"	39,5	44,78	<b>5,28</b>	23,49	26,46	2,97
H Cl	0,81	0,81	14,44	19,04	<b>4,60</b>	8,43	11,18	2,75
C Cl <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> H	"	"	48,44	53,14	<b>4,70</b>	28,71	31,49	2,78
C Cl <sup>2</sup> H CO <sup>2</sup> H	"	"	39,88	44,78	<b>4,90</b>	23,62	26,46	2,84
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> **)	0,75	"	11,64	16,39	<b>4,75</b>	9,60	6,74	2,86

Aus der Tabelle sind die für eine Reihe gleicher Dissociationsgrade bestehenden Refraktionsdifferenzen der drei Säuren gegen ihr Kaliumsalz zu ersehen. Sie sind bei sehr grosser Dissociation (grosser Verdünnung) für die verschiedenen Säuren einander fast gleich, werden aber mit abnehmender Concentration immer ungleicher. Bei 20% Dissociation unterscheiden sie sich für Salz- und Dichloressigsäure um 1,2 Einheiten. Daraus ergibt sich wieder eine quantitative Schätzung des Concentrationseinflusses\*\*\*), derselbe ist, falls bei andern Substanzen ähnliche Aenderungen eintreten, wie bei den obigen drei Säuren, von gleicher Grössenordnung wie ein wahrscheinlich bestehender Einfluss der Dissociation.

Dass der letztere besteht, dass er zur Erklärung eines Theiles des Anstieges der Aequivalentrefraction jedenfalls bei der Dichloressigsäure sehr wahrscheinlich herangezogen werden muss, ist ebenfalls aus der Zusammenstellung ersichtlich. Wenn darüber wegen des verhältnissmässig grossen Concentrationseinflusses noch Zweifel zurückbleiben könnten, so heben sich diese bei einer Vergleichung mit den für Essigsäure früher gefundenen Werthen, bei denen innerhalb der Verdünnungen von 1 bis 100 eine Constanz der 21,45 betragenden Aequivalentrefraction bis auf 0,02 Einheiten nachgewiesen werden konnte. Von solchen Einflüssen, welche

\*) Die Werthe für H Cl nach Le Blanc, die für K Cl nach Dijken.

\*\*) Für H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> aus eigenen Werthen für diese Säure, und Werthen von Herrn Dijken für 1/2 (NH<sub>4</sub>)<sup>2</sup>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl und KCl berechnet.

\*\*\*) Den Umstand, dass auf die Werthe AR bzw. AR' noch unbekannte Einflüsse, hier Concentrationseinflüsse genannt, wirken, hielt ich beim Abfassen früherer Arbeiten für allgemein bekannt und beschränkte mich deshalb auf die Untersuchung möglichst verdünnter Lösungen. Ich wies auf denselben (z. B. Wied. Ann. 53, 1894, p. 11) mit den Worten hin: . . . „andererseits ist ja die Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens auch sonst nur annäherungsweise vorhanden und zu erwarten.“ Zu diesen Worten fügt Herr Dijken nicht in seiner Dissertation, aber in dem Auszug derselben in Ztschr. phys. Chem. l. c. die Bemerkung, dass sie ihm nicht klar seien. Aus dem Obigen ist ersichtlich, was ich damit gemeint habe. Uebrigens möchte ich hinzufügen, dass Herr Dijken meine Schlüsse in seiner Dissertation zwar genügend vollständig citirt, dass dieselben in dem erwähnten Auszug aber infolge des Zusammenstreichens meine Anschauung nicht mehr genügend wiedergeben.

mit der Dissociation weder direct noch indirect zusammenhängen, dürfte aber bei der Essigsäure auch noch etwas constatirbar sein müssen, wenn sie bei ihren Chlorsubstitutionsproducten eine grössere Rolle spielen würden.

Wenn sich also die Schlüsse der Herren Le Blanc und Rohland in einem der beiden von ihnen angegebenen Fällen, beim Bromcadmium, als irrthümlich erwiesen haben, so erhalten wir in dem anderen, bei Dichloressigsäure, durch den Verlauf der Aequivalentrefraction bei Veränderung der Concentration eher eine Bestätigung derselben. Der H nimmt sehr wahrscheinlicher Weise eine quantitative Ausnahmestellung in der Richtung ein, dass bei ihm die Dissociation genügend grossen Einfluss auf die Aequivalentrefraction hat, um auch trotz sich überlagernder anderer Einwirkungen wahrgenommen werden zu können.

Hinsichtlich der Frage, von welcher Art der „Concentrationseinfluss“ ist, folgt zunächst aus den Beobachtungen mit Zucker, dass er jedenfalls zum Theil mit der Dissociation auch indirect nicht zusammenhängt, zum Theil könnte er aber auch von der Dissociation mit veranlasst sein, indem beispielsweise eine von der Concentration abhängige Wechselwirkung zwischen Jonen und Lösung, welche einen Einfluss auf die Aequivalentrefraction hätte, bestehen könnte.

Was die Quantität des Einflusses der Dissociation auf das Brechungsvermögen des H betrifft, so lässt sich darüber weder aus den hier angegebenen Versuchen noch aus denen der Herren Le Blanc und Rohland etwas schliessen, da über den Concentrationseinfluss genügende, quantitative Annahmen nicht gemacht werden können. Die Messungen an den Essigsäuren würden für den Uebergang vom undissociirten in den vollständig dissociirten Zustand etwa 0,8 Einheiten ergeben (für AR'). Bei Salzsäure kann ein ähnlicher Vergleich, wie der mit Essigsäure, nicht herangezogen werden. Wenn man aber die Werthe für Salzsäure überblickt und mit denen für Essigsäure vergleicht, so sieht man sich zu der im vorigen Absatz angegebenen Folgerung gedrängt, so dass für die Dissociirung des H ein von der Substanz, in welcher er enthalten ist, unabhängiger Werth der Steigerung der Aequivalentrefraction, vielleicht gar nicht zu erhalten ist (d. h. experimentell könnte ein constanter und ein variabler Theil untrennbar sein), was ja mit der Dissociationstheorie keinen Widerspruch bildet.

Bei weiteren Versuchen etwa die verschiedenen Einflüsse zu trennen, dürfte es angezeigt sein zu berücksichtigen, dass die Schlussweise des Herrn Le Blanc auf Werthen beruht, welche Differenzen von Differenzen von Differenzen sind. Es handelt sich ja um die Unterschiede der Aequivalentrefractedifferenzen von Säure und zugehörigem Salz. Die Aequivalentrefractionen bilden aber selbst, wie aus der p. 70 citirten Formel ersichtlich ist, die Summe zweier Differenzen, nämlich der molecularen Brechungsdifferenz und des Molecularvolumens, welch' letzteres die Differenz des Volumens von Lösung und darin befindlichem Wasser darstellt. Daraus folgt, dass für weitere Bestimmungen die schärfsten Methoden, insbesondere auch für die optischen Bestimmungen, Differentialmethoden, anzuwenden sind. Ferner wäre zu berücksichtigen, dass der Schlussweise des Herrn Le Blanc wesentlich durch die systematische Folge der untersuchten Verbindungen Wahrscheinlichkeit verliehen wird, so dass es erwünscht ist, die Zahl der untersuchten Säuren zu vermehren.

Schliesslich möge noch darauf hingewiesen werden, dass die Durchsicht der Tab. XVI zeigt, dass die R'-Werthe den Concentrationseinfluss besser eliminiren wie die R-Werthe\*).

Zusammenstellung der Resultate. Es ist die Theorie des Umdrehverfahrens bei der Differentialmethode mit streifender Incidenz des Verfassers gegeben und zwar unter Berücksichtigung der Winkelfehler des Trogs und der Abweichungen der Platte vom Planparallelismus. Die Genauigkeit der Methode ist experimentell nachgewiesen, die Brechungs-differenzen lassen sich bis auf etwa 1,5 Einheiten der sechsten Decimale bestimmen. Die untere Grenze der erreichbaren  $n - n_0$  ist etwa  $3 \times 10^{-4}$ , wobei man noch über  $\frac{1}{2} \%$  Genauigkeit hat. Der Einfluss der Temperatur auf die Beobachtungen und die daraus entspringenden Temperaturcorrectionen sind dargelegt.

Die Frage nach der Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Concentration, insbesondere, ob sich dabei ein Einfluss der Dissociation zeigt, ist dahin zu beantworten, dass ein solcher Einfluss von sicher deutbarer Grösse im Allgemeinen nicht vorhanden ist, dass etwa bestehende Aenderungen zu klein sind, um sicher gedeutet werden zu können. Die Zunahme der Brechungs-differenz mit wachsender Verdünnung findet im Allgemeinen eine Erklärung durch den Gang der Dichte. Dass der H wahrscheinlicher Weise hiervon eine Ausnahme bildet, worauf Herr Le Blanc geschlossen hat, wurde bestätigt. Ueber die Grösse des Einflusses lässt sich nichts Sicheres aussagen, da der sich überlagernde Concentrationseinfluss von derselben Grössenordnung ist. Der bei Bromcadmium von Herren Le Blanc und Rohland gefundene grosse Einfluss der Dissociation, der einzige Fall, in dem der Concentrationseinfluss gegenüber dem anderen verschwindet, und der somit einen einwandfreien Schluss gestattet hätte, beruht auf einem Irrthum.

---

\*) S. auch Wied. Ann. 53, 1894, p. 11.

December 1898.

Technische Hochschule Dresden.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis in Dresden](#)

Jahr/Year: 1898

Band/Volume: [1898](#)

Autor(en)/Author(s): Hallwachs Wilhelm

Artikel/Article: [IV. Ueber ein Doppeltrogrefractometer und Untersuchungen mit demselben an Lösungen von Bromcadmium, Zucker, Di- und Trichloressigsäure sowie deren Kaliumsalzen 1049-1081](#)