

Ueber die Molecularrefraction einiger gebromter Aethane und Aethylene und über den gegenwärtigen Stand der Landolt-Brühl'schen Theorie.

Von
Dr. Rudolf Weegmann.

I. Einleitung.

Die Landolt-Brühl'sche Theorie.

Wenn der Chemiker einen Stoff untersucht, so zerlegt er denselben, oder er lässt andere Körper auf ihn wirken; in jedem Falle aber verändert er die Natur des Objekts. Die physikalische Untersuchung hat den Vorzug, dass sie die Beziehungen der Atome zu einander im Molekül ungeändert lässt, und daher ist sie vielleicht in manchen Fällen mehr geeignet, über diese Beziehungen Aufschluss zu geben.

Im Lauf der Zeit haben sich Physik und Chemie so weit getrennt, dass jede der beiden Wissenschaften ganz unabhängig von der andern ihren Weg verfolgt hat. Erst in neuerer Zeit fand wieder eine Annäherung statt, als Hermann Kopp ein vergleichendes Studium physikalischer Eigenschaften der Stoffe zur Ermittlung ihrer chemischen Constitution in Angriff nahm, indem er die Gesetzmässigkeiten der specifischen Raumerfüllung und der Siedepunktdifferenzen untersuchte. Nachdem so einmal der Anfang gemacht war, wurden bald auch andere physikalische Eigenschaften chemischen Interessen dienstbar gemacht, und heute sehen wir ausser den genannten noch Brennbarkeit, Verbrennungswärme, specifische Wärme, Drehung der Polarisationssebene, magnetische Rotation, Transpirationszeit, electricisches Leitungsvermögen und andere mehr in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Als eine der fruchtbarsten hat sich bis jetzt eine von Newton aufgestellte und von Berthelot¹⁾ mit der Chemie in Verbindung gesetzte Beziehung zwischen Lichtbrechung und Dichtigkeit erwiesen; und das Verhältniss dieser

¹⁾ Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 48. p. 342. 1856.

und ähnlicher Beziehungen zur chemischen Constitution ist es, welches man gegenwärtig als die Landolt-Brühl'sche Theorie bezeichnet.

Eine genaue Darstellung ihres Entwicklungsganges findet sich bei Brühl¹⁾, so dass es hier genügen wird, nach Erklärung der Entstehung der verschiedenen Ausdrücke die wichtigsten Sätze der Theorie zusammenzustellen.

Newton hatte aus seiner Emmissionstheorie gefolgert, dass als Mass der lichtbrechenden Kraft der Substanzen das um 1 verminderte Quadrat des Brechungsindex zu betrachten sei; da nun die Energie, mit welcher die Körper das Licht ablenken, vor allem von ihrer Dichtigkeit abhängt, so bezeichnete er $\frac{n^2-1}{d}$ als das spezifische Brechungsvermögen. Laplace²⁾ zog aus der Emmissionstheorie den weiteren Schluss, dass die auf gleiche Dichte reducierte lichtbrechende Kraft für ein- und dasselbe Medium constant sein müsse.

Im Jahre 1803 wiesen Biot³⁾ und Arago in der That nach, dass bei den für diese Frage zunächst in Betracht kommenden Gasen der Wert: n^2-1 sich proportional der Dichte ändere, dass also $\frac{n^2-1}{d}$ von Druck und Temperatur unabhängig sei. Auch zeigten sie, dass sich das Brechungsvermögen eines Gasgemenges nach der Mischungsregel aus dem Brechungsvermögen der Bestandteile berechnen lasse. In ausgedehnterer Weise führten Dulong⁴⁾, Le Roux⁵⁾, Ketteler⁶⁾, Lorenz⁷⁾, Prytz⁸⁾ und Mascart⁹⁾ Messungen der Brechungsexponenten von Gasen

1) Brühl, Ann. d. Chem. 200. p. 139. 1880.

2) Laplace, Mécanique céleste. 4. livre 10. p. 237. 1805.

3) Biot et Arago, Mém. de l'Acad. de France 7. p. 301. 1806.

4) Dulong, Ann. de Chim. et de Phys. 31. p. 154. 1826. — Pogg. Ann. 6. p. 393. 1826.

5) Le Roux, Compt. rend. 51. Nr. 5. 1861.

6) Ketteler, Beobacht. über d. Farbenzerstr. der Gase. Bonn 1865.

7) Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

8) Prytz, Wied. Ann. 11. p. 104. 1880.

9) Mascart, Compt. rend. 78. p. 617. 679. 1874.

und Dämpfen aus und bestätigten das von Biot und Arago gefundene Resultat.

Beer¹⁾ setzte in die Formel, welche mit dem Aufgeben der Emmissionstheorie ohnehin ihre theoretische Bedeutung verloren hatte, n statt n^2 ein, wodurch die bisherige Constanz auch für die Form:

$$(1) \dots \dots \dots \frac{n-1}{d} = \text{Const.}$$

bestehen blieb. Denn es unterscheiden sich die Brechungsindices der gasförmigen Körper von der Einheit so wenig, dass man setzen kann:

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{(n-1)}{d}(n+1) = 2\frac{n-1}{d}.$$

Für Luft unter den Normalverhältnissen ist beispielsweise: $n = 1,000\,294$, also

$$\frac{1,000\,294-1}{d}(1+1,000\,294) = \frac{0,000\,294}{d}(2+0,000\,294),$$

demnach der Unterschied zwischen den beiden Ausdrücken $= \frac{0,000\,294^2}{d}$.

Eine Verbesserung brachte diese Abänderung der Formel bei den specifischen Brechungen der Flüssigkeiten und festen Körper hervor, wie Gladstone und Dale²⁾, Landolt³⁾ und Wüllner⁴⁾ nachwiesen, so dass sich nun die Constanz bis zu einem gewissen Grade über alle drei Aggregatzustände erstreckte.

Neben diesen empirischen Ausdruck trat 1880 ein theoretischer, der von L. Lorenz⁵⁾ in Kopenhagen und zugleich von H. A. Lorentz⁶⁾ in Leyden auf Grund verschiedener theoretischer Annahmen abgeleitet wurde:

$$(2) \dots \dots \dots \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = \text{Const.}$$

Für Gase kann man auch diesen Ausdruck wieder annähe-

1) Beer, Einleit. in die höhere Optik. p. 35. Braunschw. 1853.

2) Gladstone u. Dale, Philos. Trans. 148. p. 887. 1858.

3) Landolt, Pogg. Ann. 123. p. 595. 1864.

4) Wüllner, Pogg. Ann. 133. p. 1. 1868.

5) Lorenz L., Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

6) Lorentz H. A., Wied. Ann. 9. p. 641. 1880.

rend proportional dem vorigen annehmen, wenn man setzt:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{2(n-1)}{1+2} \frac{1}{d} = \frac{2}{3} \frac{(n-1)}{d}.$$

Lorenz, Prytz¹⁾ und Bleekrode²⁾ zeigten, dass das in dieser Weise dargestellte specifische Brechungsvermögen im flüssigen Zustand dem Wert im Gaszustand erheblich näher steht, als bei den älteren Annahmen.

Was die festen Körper betrifft, so sind von diesen erst Phosphor, Eis und einige wenige andere untersucht; dieselben verhalten sich wie die Flüssigkeiten. Bei einigen und zwar vorwiegend krystallinischen hat man eine Abnahme des Brechungsexponenten mit zunehmender Temperatur constatirt; dagegen zeigen wieder andere, namentlich die meisten Glassorten, eine Zunahme des Brechungsindex, eine Erscheinung, die dem Satz von der Proportionalität der brechenden Kraft und der Dichtigkeit der Körper direkt widerspricht³⁾. Es ist freilich zu bemerken, dass diese Glaskörper keine chemischen Individuen sind.

Lösungen aber von festen Körpern (Salzen) und Mischungen von Flüssigkeiten, wie solche besonders von Wüllner, Landolt und Kanonnikow⁴⁾ untersucht worden sind, folgen wiederum den Gesetzen. Landolt⁵⁾ erhielt für sie die besseren Resultate bei Anwendung der alten Formel (1), während Brühl⁶⁾, der mit Damien⁷⁾ und Nasini und Bernheimer⁸⁾ die neue Formel (2) an-

1) Prytz, Wied. Ann. **11**. p. 104. 1880.

2) Bleekrode, Proc. R. Soc. Lond. **233**. 1884. — Journ. d. phys. **4**. p. 109. 1885.

3) Vgl. Rudberg, Pogg. Ann. **26**. p. 291. 1832. — Fizeau, Ann. de Chim. et de Phys. **66**. p. 429. 1862; **2**. p. 143. 1864. — Stefan, Wien. Ber. **63**. II. p. 223, 1871. — Arzruni, Zeitschr. f. Krystallographie **1**. p. 165. 1877. — Hastings, Sill. Journ. (3) **15**. p. 269. 1878. Müller, Public. des astrophysikal. Observat. zu Potsdam Nr. 16. **4**. 3. Stück. p. 151. 1885.

4) Kanonnikow, J. f. prakt. Chem. **31**. p. 321. 1885; **32**. p. 497. 1885.

5) Landolt, Ann. d. Chem. **213**. p. 75. 1882.

6) Brühl, Ann. d. Chem. **235**. p. 1. 1886.

7) Damien, Ann. de l'École norm. **10**. p. 233. 1881.

8) Nasini u. Bernheimer, R. Accad. dei Lincei (3^a). Memorie **18**. 1884.

wandte, für diese einen entschiedenen Vorzug behauptete, besonders bei stärker dispergierenden Körpern.

Schrauf¹⁾ war der erste, welcher für Flüssigkeiten in die ältere spezifische Brechungsformel an Stelle eines willkürlichen Exponenten n gleichsam einen Grenzwert einzuführen suchte, einen Brechungsexponenten, wie er ohne Farbenzerstreuung auftreten würde, indem er statt n das von der Wellenlänge unabhängige Glied A der Cauchy'schen Dispersionsformel (vergl. pag. 69)

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

in dieselbe einsetzte.

Das gleiche thaten späterhin die andern Beobachter für die n - und die neuere n^2 -Formel, wodurch zwar keineswegs der Einfluss der Dispersion beseitigt, aber doch immerhin wesentlich verringert wurde.

Nichts hindert übrigens, mit den neueren Dispersions-theorien an der Idee eines Grenzbrechungsindex $A = n_{\infty}$ für $\lambda = \infty$ auch dann noch festzuhalten, wenn sich auch die Cauchy'sche Formel als nicht mehr stichhaltig herausgestellt hat.

Wenn man früher hoffen durfte, dass man wenigstens bei den Gasen von diesem störenden Einfluss befreit sein würde, so wurde diese Hoffnung zu nichte, als man auch für diesen Aggregatzustand eine Farbenzerstreuung nachwies. Doch stellte Ketteler²⁾, von dem auch die ersten genauen Messungen der Dispersion der Gase stammen, den Satz auf, dass das Dispersionsvermögen der Gase constant sei; so dass also für zwei Fraunhofer'sche Linien α und β die Beziehung bestände:

$$\frac{n_{\alpha} - n_{\beta}}{n_{\alpha} - 1} = \text{Const.}$$

Bringt man dieselbe auf die Form:

$$\frac{n^2_{\alpha} - n^2_{\beta}}{n^2_{\alpha} - 1} = C,$$

so zeigt sich ferner nach den übereinstimmenden Messun-

1) Schrauf, Pogg. Ann. 116. p. 193. 1862.

2) Ketteler, Theoret. Optik. p. 103. 461. 1885.

gen von Ketteler, Lorenz und Prytz der Wert von C selbst beim Uebergange vom gasförmigen zum flüssigen Zustand noch als völlig constant.

Wenn nun spezifische Brechung und Dispersion von Temperatur und Druck unabhängig sind, dann können sie nur noch von der chemischen Natur der Medien abhängen. So kam man dazu, diese physikalischen Beziehungen für chemische Zwecke näher zu untersuchen. Während aber die Constanz der Dispersion, mangels eines genauen Maasses der Dispersionskraft, bisher noch nicht zu praktischen Resultaten geführt hat¹⁾, führte die Constanz des specifischen Brechungsvermögens, nachdem Berthelot²⁾ sie dadurch mit der Chemie in Verbindung setzte, dass er das Brechungsvermögen auf chemisch vergleichbare Massen, auf das Molekulargewicht P bezog, zu einer für die Chemie höchst bedeutsamen Theorie. Diese ist es, welche, wie schon erwähnt, nach ihren Hauptförderern die Landolt-Brühl'sche Theorie genannt wird.

Nachdem der die Newton'sche lichtbrechende Kraft enthaltende Ausdruck verlassen ist, giebt es jetzt für die „Molecularrefraction“ genannte Grösse vier Ausdrücke, welche noch sämtlich nebeneinander gebraucht werden:

$$(n-1)\frac{P}{d}; \quad (A-1)\frac{P}{d}; \quad \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}; \quad \left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right)\frac{P}{d}.$$

Als die Hauptsätze der Landolt-Brühl'schen Theorie lassen sich die folgenden bezeichnen:

- I. Bei Körpern, deren C-Atome sämtlich durch eine Valenz vereinigt sind und welche ferner die O-Atome in gleicher Weise gebunden enthalten, übt die übrige Verschiedenheit in der Atomgruppierung keinen bestimmt nachweisbaren Einfluss aus; dieselbe ist bei isomeren und metameren Substanzen dieser Art übereinstimmend. Isomere von verschiedener chemischer Constitution können dagegen erhebliche Differenzen in der Molecularrefraction zeigen (Landolt).
- II. Gleichen Differenzen in den empirischen chemischen

1) Vgl. Schrauf, Wied. Ann. 27. p. 300. 1886.

2) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 48. p. 342. 1856.

Formeln gesättigter Körper entsprechen constante Unterschiede im Refractionsäquivalent (Landolt).

Diese beiden Gesetze¹⁾ ermöglichten es Landolt, durch passende Zusammenstellung verschiedener Substanzen aus den Molecularrefractionen die Atomrefractionen der Elemente abzuleiten. Er verglich z. B. Verbindungen mit einander, deren Zusammensetzung sich um 1 C unterschied; die Differenz der Molecularrefractionen ergab dann den Einfluss des Kohlenstoffs oder die Atomrefraction von einem C-Atom.

III. Die Molecularrefraction einer gesättigten Kohlenstoffverbindung ergibt sich mit Zugrundelegung ihrer chemischen Formel durch Summierung der Atomrefractionen (Landolt).

Bei ungesättigten Verbindungen, in welchen mehrfache Bindungen auftreten, zeigten sich Ueberschüsse der „beobachteten“, d. h. der aus den experimentellen Daten d , n , P zusammengesetzten Molecularrefractionen über die aus den Atomrefractionen berechneten, und aus diesen Abweichungen gelangte Brühl²⁾ zu dem weiteren Satz:

IV. Die Atomrefraction des Kohlenstoffs variiert, je nachdem eine oder mehrere seiner Valenzen zur Bindung eines benachbarten Atoms benutzt werden. Dasselbe ist für den Sauerstoff nachgewiesen und gilt wahrscheinlich für alle polyvalenten Elemente. Einwertige Grundstoffe, deren Verbindungsvermögen stets voll verbraucht wird, müssen demnach eine constante Refraction besitzen (Gladstone, Brühl).

Diese Gesetze geben somit ein Mittel an die Hand, aus physikalisch bestimmbareren Daten einen Schluss auf die chemische Constitution zu ziehen und besonders über Fragen in betreff der Art und Anzahl mehrfacher Bindungen eine Entscheidung zu treffen.

Indessen so gut bei vielen Körpern beobachtete und berechnete Molecularrefraction stimmten, so zeigten doch wieder andere Substanzen Abweichungen, welche die mög-

¹⁾ Landolt, Ann. d. Chem. 213. p. 86—88. 1882.

²⁾ Brühl, Ann. d. Chem. 203. p. 35. 51. 1880.

lichen Beobachtungsfehler weit überstiegen, besonders solche Substanzen, welche drei und mehr Doppel-(Aethylen-)Bindungen besitzen. Brühl¹⁾ constatirte, dass allen diesen vom Gesetz abweichenden Körpern ein grosses Farbenzerstreuungsvermögen eigen ist, indem die Abweichungen mit diesem wachsen; er erblickt daher den Grund der mangelnden Uebereinstimmung in dieser Dispersion, deren Zusammenhang mit Lichtbrechung und chemischer Natur des Körpers bis jetzt noch unaufgeklärt sei.

Was die Einwendungen gegen die Landolt-Brühlsche Theorie betrifft, so sind als die hauptsächlichsten zu erwähnen zunächst die Beobachtungen von Nasini²⁾, nach denen der Schwefel keine constante, sondern eine mit wachsender Anzahl der Schwefelatome im Molekül etwas zunehmende Atomrefraction besitzt, Beobachtungen, die von E. Wiedemann³⁾ bestätigt wurden. Es bleiben für diese Erscheinung, die den Erfahrungen bei andern Elementen widerspricht, weitere Untersuchungen abzuwarten. Auch erschien Nasini die Molecularrefraction als Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution deswegen zweifelhaft, weil die beiden Ausdrücke, der empirische und der theoretische, für die Molecularrefraction nicht zu denselben Resultaten führten. Indessen ist es klar, dass die Resultate verschieden sein müssen, wenn die Formeln in verschiedenem Grade dem wahren in der Natur herrschenden Gesetze nahe kommen.

Einen Einwurf, der im Grunde genommen gegen die ganze Theorie gerichtet war, machte Julius Thomsen⁴⁾, indem er sich die Aufgabe stellte, „zu untersuchen, ob nicht die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe sich mit hinlänglicher Genauigkeit ohne Berücksichtigung der Bindungsart der Kohlenstoffatome ableiten lässt, also unter der Annahme, dass der Einfluss der Bindungen gleich Null sei.“ Die Ansicht, nach welcher die Molecularrefraction nur von

1) Brühl, Ann. d. Chem. 235. p. 104. 1886.

2) Nasini, Gazz. Chim. Ital. 13. p. 296. 1883. — R. Acc. d. Lincei 2. p. 623. 1886.

3) Wiedemann E., Wied. Ann. 17. p. 577. 1882.

4) Thomsen Jul., Deutsch. chem. Ges. 19. p. 2837. 1886.

der procentischen Zusammensetzung, nicht aber von der Constitution der Körper abhängig wäre, konnte Brühl¹⁾ einfach durch den Hinweis auf die Verschiedenheit der Molecularrefractionen isomerer Körper von verschiedener Sättigung widerlegen.

Die gegenwärtige theoretische Optik vermag über den Einfluss der Bindungsart auf die spezifische Brechung noch gar keinen Aufschluss zu geben; um so mehr möge hier schliesslich darauf hingewiesen werden, dass nach den Untersuchungen von Mascart²⁾ das Aethylen C_2H_4 und das Acetylen C_2H_2 im gasförmigen Zustand den obigen Gesetzen folgen, also die Molecularrefraction durch die doppelte resp. dreifache Bindung um Grössen erhöht wird, welche den entsprechenden Werten im flüssigen Zustand sehr nahe stehen, dass aber eine leider noch alleinstehende neuere Beobachtung von Bleekrode³⁾ zu dem entgegengesetzten Ergebnis führt, indem nach dieser im Aethylen C_2H_4 keine doppelte Bindung anzunehmen, vielmehr die Molecularrefraction einfach gleich der Summe der Atomrefractionen von 2C und 4H wäre.

Es ist bereits zur Ableitung resp. Bestätigung der Gesetze eine grosse Anzahl von Substanzen im flüssigen Zustand, besonders auch von homologen Reihen, untersucht worden. Es schien aber dennoch wünschenswert, die Theorie einmal an einer Gruppe von Körpern von unzweifelhaft festgestellter Structur zu prüfen, welche sich in chemischer Hinsicht durch Einfachheit des Aufbau's, in physikalischer Beziehung durch ein ungewöhnliches Lichtbrechungsvermögen und hohes spezifisches Gewicht auszeichnen und ausserdem noch nach verschiedenen Richtungen hin eine Vergleichung gestatten. Es sind dies einige gebromte Aethane und Aethylene, deren Darstellung teilweise erst Anschütz⁴⁾ gelehrt hat.

1) Brühl, Deutsch. chem. Ges. 19. p. 3103. 1886.

2) Mascart, Ann. de l'École norm. 6. p. 9. 1877. — Compt. rend. 86. p. 1182. 1878.

3) Bleekrode, Proc. R. Soc. Lond. 37. p. 339. 362. 1884.

4) Anschütz, Ann. d. Chem. 221. p. 133. 1883.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Anschütz unternahm ich daher, die im folgenden genannten grösstenteils unter seiner Leitung von Herrn cand. chem. Hohmann in der organischen Abteilung des chemischen Instituts in Bonn dargestellten Substanzen zu untersuchen. Ich benutze diese Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. Anschütz, sowie auch Herrn Prof. Dr. Ketteler für ihr freundliches Interesse an meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

II. Das Material.

Die Präparate sind nach bekannten Methoden dargestellt und zeigten folgende Siedepunkte:

Nr.	Substanz.	Sp.	Druck
1.	Aethylen-chlorid	86°—90°	Atm.
2.	Aethyliden-chlorid	58°	„
3.	Aethylen-bromid	131°,5	„
4.	Aethyliden-bromid	108°	„
5.	Acetylen-tetrabromid	119°	17mm
6.	Acetyliden-tetrabromid	104°	16mm
7.	Acetylen-dibromid	108°	Atm.
8.	Tribrom-aethylen	63°	17mm
9.	Vinyl-tribromid	80°	15mm
10.	Aethyl-bromid	38°,5	Atm.
11.	Anilin	183°	Atm.
12.	Benzol	80°	„

Nro. 1 ist bezogen aus der chemischen Fabrik von Marquart in Bonn, Nro. 2, 11 und 12 von Kahlbaum in Berlin.

III. Die Beobachtungsmethode.

Da die Brom-Substanzen zum Teil vom Licht zersetzt werden, vor allem aber äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit sind, so musste mit besonderer Vorsicht mit ihnen gearbeitet werden. Möglichst bald nach ihrer Herstellung wurden sie in Untersuchung gezogen, bis zu ihrer Benutzung aber in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

1. Das spezifische Gewicht der Körper wurde mittels eines feinen Sprengel'schen Pyknometers, welches 7,2 ccm fasste, bestimmt. Das eingeschmolzene Thermometer war in Fünftel-Grade geteilt, doch war die Teilung gross genug, um bei Benutzung einer grossen Lupe noch $0^{\circ},05$ mit Sicherheit schätzen zu können. Die Füllung geschah mit einem von der Luftpumpe evacuierten Glaskolben. Nach der Füllung wurde das Pyknometer in ein grosses Wasserbad getaucht, dessen Temperatur constant gehalten wurde, nach ca. 10 Minuten herausgenommen, sorgfältig getrocknet und das Gewicht auf einer feinen Staudinger Wage, welche Zehntel-Milligramm zu wägen gestattete, bestimmt. Solche Bestimmungen wurden für 5 bis 6 verschiedene Temperaturen ausgeführt.

Da trotz der die Capillaren des Instruments verschliessenden Hütchen, wegen der starken Flüchtigkeit der Substanzen eine solche Verdunstung statt fand, dass das Gewicht auf der Wage zusehends abnahm, so wählte ich später zur Beobachtung bestimmte um 3° von einander abstehende Temperaturen, 15° , 18° , 21° u. s. w. (was auch die Rechnung etwas erleichtert) und konnte dann, nachdem ich zwei Vorbestimmungen gemacht, das annähernde Gewicht im voraus auf die Wagschale legen, so dass die eigentliche Wägung nur noch in kleinen Verbesserungen bestand und schnell von statten ging.

Aus den Wägungen wurden die Dichtigkeiten berechnet und auf Wasser von $+4^{\circ}$ C. und den leeren Raum bezogen.

2. Die Brechungsexponenten wurden mit einem grossen Meyerstein'schen Spectrometer¹⁾ gemessen, dessen Teilkreis direct 6' ablesen und dessen am Mikroskop angebrachte Trommel noch auf 2" einstellen liess. Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente ein von Steinheil in München gefertigtes Hohlprisma; die Enden der Durchbohrung waren durch plan-parallele mit Hausenblase ange kittete Glasplatten verschlossen. Behufs Reinigung des Prismas wurden diese letzteren gewöhnlich nach jeder Substanz abgenommen und neu aufgesetzt, wodurch sich der brechende Winkel etwas änderte; derselbe schwankte zwischen 60° 10' 10" und 60° 10' 50". Ein merkbarer Einfluss der Temperatur auf den brechenden Winkel innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen war nicht vorhanden.

Durch die in der oberen Basis befindliche Oeffnung des Prismas tauchte in die Mitte der Flüssigkeit das Quecksilbergfäss eines in Fünftel-Grade getheilten Thermometers hinab, welches ebenfalls mit einem starken Vergrösserungsglase abgelesen wurde. Um die Verdunstung und Feuchtigkeitsanziehung möglichst zu verhindern, war die obere Oeffnung durch ein dicht das Thermometer umgebendes Stück Carton verschlossen.

Als Lichtquelle diente der durch den Inductionsfunken zum Glühen gebrachte Wasserstoff einer Geissler'schen Longitudinalröhre; für die Helligkeit der drei H-Linien zeigte sich die Stellung des Neef'schen Hammers von Wichtigkeit. Zwei weitere Quellen homogenen Lichtes bildeten die Natrium- und Kaliumflamme. Letztere verursachte wegen ihrer geringen Helligkeit viele Mühe, bis ich endlich dadurch eine sehr schöne Linie bekam, dass ich in einem Porcellantiegel durch untergestellten Bunsen'schen Brenner chloresaurer Kali zum Schmelzen brachte und in die Flüssigkeit einen Asbestpfropf tauchte, der,

¹⁾ Es ist dasselbe Instrument, welches Herr Knops benutzte bei seinen Untersuchungen „Über die Molecularrefraction der Isomeren Fumar-Maleinsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure u. des Thio-phen“. Diese Verhandlungen 44. p. 17.

wie ein Docht wirkend, die flüssige Masse aufzog und an seinem hervorragenden Ende durch einen zweiten Bunsenschen Brenner in Brand gehalten wurde. Der sich stark entwickelnde Sauerstoff erhöhte noch die Intensität der schön violett gefärbten Flamme.

Um eine recht genaue Interpolationsformel aufstellen zu können, wurde eine grössere Anzahl von Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Zu diesem Zweck wurde das Prisma mit dem Tischchen, auf dem es mit etwas Wachs festgekittet war, so lange auf eine erhitzte Metallplatte gestellt, bis das Thermometer in der Flüssigkeit auf etwa 45° gestiegen war, dann abgenommen, an seinen Platz auf dem Spectrometer gebracht und, sobald die Abkühlung eine gleichmässige geworden, was sich durch eine scharfe Begrenzung der Ränder der Spectrallinien anzeigt, mit den Beobachtungen begonnen. Die Messung der Brechungsindices geschah nach der Methode der kleinsten Ablenkung.

Da die Untersuchung der Mehrzahl der Substanzen gerade in die heisseste Zeit des Sommers 1886 fiel, so musste ich, um nur einigermaassen niedrige Temperaturen zu erhalten, mit der Temperatur-Aenderung auch die entgegengesetzte Richtung einschlagen. Das Prisma wurde vorher abgekühlt, indem es mit dem Tischchen in ein von einer Kältemischung umgebenes Glasgefäss gestellt wurde, und dann fand die Untersuchung statt bei steigender Temperatur, die durch Erwärmen des ganzen Beobachtungsraumes bewirkt wurde. Nur bei Aethylidenbromid und Aethylbromid, die im Winter untersucht wurden, konnte die Abkühlung tief genug getrieben werden, um nur bei fallender Temperatur beobachten zu müssen.

Da so im Ganzen vier Beobachtungsreihen anzustellen waren, indem einerseits die drei *H*-Linien, andererseits die *K*- und *Na*-Linien zusammen bei steigender und sinkender Temperatur zu messen waren, so erforderte jede Substanz durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Tage für die spectrometrische Untersuchung. Die Nacht über wurde das Thermometer aus dem Prisma herausgenommen, und die Oeffnung durch ein ringsum dicht mit Wachs verkittetes Glasplättchen ver-

schlossen. Um das Unverändertsein der Substanz festzustellen, wiederholte ich meistens am zweiten Tag eine Beobachtung des ersten; nur einmal, beim Tribromaethylen, war eine geringe Veränderung zu constatieren; die Substanz war zwar klar geblieben, aber an den Wänden des Hohlcylinders am Glase eine schwach braune Färbung bemerkbar; es wurde daher die Brechung für K- und Na-Licht mit neu zusammengesetztem Prisma und neuer Substanz wiederholt.

IV. Die Fehlergrenzen.

Ehe wir auf die Beobachtungen selbst näher eingehen, wird es gut sein, die Fehlergrenzen festzustellen, innerhalb welcher sich Dichtigkeiten und Brechungsindices und die aus ihnen abgeleiteten Zahlen bewegen. Wir machen dabei die bei uns sehr nahe erfüllten Voraussetzungen, dass die Thermometer des Spectrometers und des Pyknometers richtig, also genau unter einander übereinstimmend sind und dass das Spectrometer fehlerfrei ist. Dann können Fehler entstehen:

1. Bei Bestimmung der Dichtigkeit:
 - a) bei den Temperaturbestimmungen,
 - b) bei den Wägungen,
 - c) durch die Mangelhaftigkeit der Dichtigkeitsformel.

Die Fehler a) und b) werden als Beobachtungsfehler bald positiv, bald negativ sein, sie treten daher zu Tage in den Differenzen zwischen beobachteten und berechneten specifischen Gewichten. Der aus diesen Differenzen in den Dichtigkeitstabellen berechnete wahrscheinliche Fehler des Resultats, d. h. des Wertes d_4^{20} , beträgt für Acetylentetrambromid und Aethylenchlorid (grösste und kleinste Dichte) 0,000 024 resp. 0,000 112; das doppelte desselben 0,000 05 resp. 0,000 025 sei der mögliche Fehler.

Was den Fehler c) angeht, so ist zur Berechnung der Dichte die bekannte Formel¹⁾ benutzt:

¹⁾ Kohlrausch, Leitfaden f. prakt. Physik. 5. Aufl. Lpz. 1884.

$$(1) \quad \dots \dots \dots d_4^t = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda,$$

wo m das Gewicht der Flüssigkeit in der Luft bei der Temperatur t^0 , w das Gewicht des Wassers von der Dichtigkeit Q bei derselben Temperatur, λ die mittlere Dichte der Luft bedeuten.

Zu grösseren Ungenauigkeiten können w und λ Anlass geben.

Das Gewicht w des Wassers von der Temperatur t und Dichte Q wird berechnet aus dem Gewicht w_0 des Wassers von einer beliebigen anderen Temperatur t_0 und Dichte Q_0 nach der Formel:

$$(2) \quad \dots \dots \dots w = w_0 + w_0[3\beta(t - t_0) + Q - Q_0],$$

worin 3β der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases

$\left(3\beta = \frac{1}{40000}\right)$ bedeutet. Aus den beiden aus zwei ver-

schiedenen w_0 berechneten w wurde der Mittelwert genommen. Nehmen wir aber die volle Differenz der sich ergebenden Werte als möglichen Fehler für w , so bringt dieser für d_4^t in Formel (1) eine Abweichung hervor:

{ bei Acetylentetrabromid von 0,00004

{ bei Aethylenchlorid von 0,00001.

Dieser Fehler ist eigentlich nur für die absoluten Werte von Interesse, da er alle Dichten in ähnlicher, einseitiger Weise beeinflusst.

Für λ ist der Mittelwert: $\lambda = 0,0012$ genommen. Es beträgt aber nach der von Kohlrausch angegebenen Tabelle die Dichtigkeit der trockenen atmosphärischen Luft bezogen auf Wasser von 4^0 :

{ bei 15^0 und 765^{mm} Druck $\lambda = 0,001234$

{ „ 25^0 „ 750^{mm} „ „ $\lambda = 0,001169$.

Diese beiden extremen Werte benutzt, geben Werte für d_4^t , welche differieren

{ bei Acetylentetrabromid um 0,00006

{ bei Aethylenchlorid um 0,00001.

Nehmen wir diese ganzen Differenzen, welche λ hervorbringt, als möglichen Fehler und addieren die beiden constanten Fehler 0,00004 und 0,00006 zu obigem variablen 0,00005 (resp. 0,00001 und 0,00001 zu 0,000025), so

erhalten wir als möglichen Gesamtfehler der Dichtebestimmung:

{für Acetylentetrabromid 0,00015
 {für Aethylenchlorid 0,00005.

2. Bei Bestimmung des Brechungsexponenten werden Fehler entstehen:

- a) bei Messung der Temperatur,
- b) bei Ablesung der entsprechenden Ablenkung,
- c) bei Ablesung der geraden Durchsicht,
- d) bei Messung des brechenden Winkels.

Da zwischen Einstellung und Ablesung des Thermometers kaum zwei Sekunden vergehen, so kann man die abgelesene Temperatur als die im Moment der Einstellung vorhandene ansehen. Dann können wir wieder die Fehler a) und b) als Beobachtungsfehler betrachten, die ebenso häufig einen zu grossen als einen zu kleinen Wert ergeben, und daher ihren Einfluss auf das Resultat aus den Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Brechungsexponenten ableiten.

Legen wir die Brechungsindices der K-Linie bei Acetylentetrabromid zu Grunde, bei welcher Beobachtungsreihe die geringste überhaupt vorkommende Anzahl von Messungen gemacht wurde, so folgt für den aus allen Werten berechneten Brechungsexponenten für 20° ein möglicher Fehler von 0,000010 (= 2mal dem wahrscheinlichen Fehler).

Die Fehler c) und d) sind, als für dieselbe Beobachtungsreihe constante Fehler, wieder von grösserem Einfluss. Die gerade Durchsicht, welche mit der Richtung des gebrochenen Strahles den Ablenkungswinkel δ giebt, wurde als Mittel von 3 bis 4 Beobachtungen vor und nach jeder Untersuchungsreihe genommen; ebenso viele Messungen zur Bestimmung des brechenden Winkels φ fanden statt. Nehmen wir die grössten Differenzen der zusammengehörigen Messungen als möglichen Fehler an, 5'' für φ und 10'' für δ , so bekommen wir den ungünstigsten Fall, wenn wir diese Fehler mit entgegengesetzten Vorzeichen in die Formel für n einsetzen:

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \varphi}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}}$$

Es macht, gleichgültig ob n grösser oder kleiner ist, eine Abweichung von 0,000048 aus; diese addiert zu obigem Fehler giebt 0,000060.

Jetzt erübrigt uns noch, die Wirkungen zu verfolgen, welche diese grösstmöglichen Fehler:

$$\begin{cases} \Delta d = 0,00015 \\ \Delta n = 0,000060 \end{cases}$$

auf die spezifische Brechung und die Molecularrefraction ausüben.

Die folgende Tabelle zeigt in den drei letzten Reihen der Columnen 2, 2' und 4, 4' den Einfluss auf $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n-1}{d}P$, wenn man in diesen Ausdrücken erst den Fehler $+\Delta n$, dann $+\Delta d$ und zuletzt $+\Delta n$ und $-\Delta d$ zugleich wirken lässt.

1	Acetylen-tetrabromid $P=346$				Aethylen-chlorid $P=99$			
	2	3	4	5	2'	3'	4'	5'
Für:	$\frac{n-1}{d}$	Δ	$\frac{n-1}{d}P$	Δ	$\frac{n-1}{d}$	Δ	$\frac{n-1}{d}P$	Δ
$n; d$	0,21320	—	73,768	—	0,35359	—	35,006	—
$n + \Delta n; d$	0,21322	-2	73,775	-7	0,35364	-5	35,010	-4
$n; d + \Delta d$	0,21319	+1	73,764	+4	0,35354	+5	35,001	+5
$n + \Delta n; d - \Delta d$	0,21323	-3	73,779	-11	0,35368	-9	35,014	-8

Wir sehen, dass der mögliche Fehler Δn auf spezifische Brechung und Molecularrefraction bei Aethylenchlorid ungefähr den gleichen, bei Acetylentetrabromid aber nahezu den doppelt so grossen Einfluss ausübt, wie Δd . Daraus geht hervor, dass man, um Bestimmungen für Dichte und Brechungsexponent zu erhalten, welche für die spezifische Brechung gleichwertig sind, die Brechungsindices in grösserem Masse sicher zu stellen, also in weit grösserer An-

zahl zu bestimmen hat. Die Abweichungen in den specifischen Brechungen sind um so kleiner, je kleiner die Zahlenwerte dieser selbst sind, daher auch die Differenzen bei der n^2 -Formel ungefähr halb so gross sein würden.

Die Abweichungen in der Molekularrefraction vergrössern sich proportional dem Moleculargewicht; doch obgleich unsere beiden Substanzen sehr verschiedenes P haben, liegen die Differenzen dennoch nahe zusammen. Was die Ungenauigkeit der Molecular- resp. der Atomgewichte angeht, so nimmt man z. B. als Atomgewicht des Broms 80 statt 79,7; dadurch wird auch die aus der Molekularrefraction berechnete Atomrefraction des Broms immer etwas zu gross. Dieser geringe Fehler kann aber, so lange die specifischen Brechungen von ähnlicher Grösse sind, überhaupt nicht sichtbar werden; bei ungleich grossen specifischen Brechungen ist er auch nur von verschwindend kleinem Einfluss.

Wir können somit schliessen, dass der Fehler der specifischen Brechung eine Einheit der 4. Stelle und der Molekularrefraction zwei Einheiten der 2. Stelle nicht erreicht.

Wenn wir nun noch die Differenzen bilden, welche die Aenderung der Temperatur um $0,01$ in den Werten für n und d (bei Acetylentetrabromid) hervorruft:

$\mu_{\alpha}^{20} = 1,662489$	$d_4^{20} = 2,96725$
$\mu_{\alpha}^{20,1} = 1,662435$	$d_4^{20,1} = 2,96702$
Diff. = 0,000054	Diff. = 0,00023,

so lernen wir aus deren Grösse gegenüber der Grösse aller anderen Fehler, dass man in erster Linie auf möglichst genaue und feine Thermometer zu achten hat.

Als die Fehlergrenzen für unsere Bestimmungen nehmen wir nach dem Gesagten an:

Für die Dichte	0,00015	}
„ den Brechungsindex	0,00006	
„ die specifische Brechung	0,0001	
„ die Molekularrefraction	0,02	

Sehen wir nun zu, wie es sich in Wirklichkeit mit der Uebereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtern und Präparaten verhält, so bieten sich als geeignete Vergleichungsobjecte die bereits von Kanonnikow¹⁾, Brühl²⁾ und Knops³⁾ untersuchten Substanzen Anilin und Benzol dar. Beim Anilin sind aus den Zahlen dieser Beobachter specifische Brechung und Molecularrefraction um eine Stelle weiter ausgerechnet werden.

Benzol.

Beobachter.	d_4^{20}	μ_α^{20}	μ_D^{20}	μ_β^{20}	μ_γ^{20}	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d} P$
Kanonnikow	0,880 4	1,496 90	1,501 65	1,513 24	—	0,564 4	44,02
Brühl	0,879 9	1,496 68	1,501 37	1,513 39	1,523 77	0,564 5	44,03
Knops	0,880 1	1,496 46	1,501 11	1,513 23	1,523 80	0,564 1	44,00
Weegmann	0,879 1	1,496 63	1,501 44	1,513 27	1,523 61	0,565 0	44,07

Anilin.

Brühl	1,021 6	1,579 48	1,586 29	1,604 34	1,620 74	0,567 23	52,752
Knops ⁴⁾	1,021 7	1,579 04	—	1,603 80	1,620 23	0,566 75	52,707
Weegmann	1,022 0	1,579 26	1,586 32	1,604 11	1,620 36	0,566 77	52,710

Was zunächst das Anilin betrifft, so ist mein Wert für die Dichtigkeit grösser, während meine Werte für die Brechungsexponenten zwischen denen der beiden andern Beobachter liegen; dagegen stimmen die specifischen Brechungen bei Knops und mir vollständig überein; die Zahl von Brühl ist um 0,000 5 grösser. Wie die Dichtigkeit, so sind auch dem entsprechend die Brechungsindices grösser bei mir als bei Knops; obgleich aber die Differenzen die oben für meine Beobachtungen festgestellten Grenzen überschreiten, so liegen die Abweichungen zwischen den Wer-

1) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chem. 32. p. 497. 1885.

2) Brühl, Ann. d. Chem. 203. Tabellen. 1880.

3) Knops, a. a. O. p. 43.

4) Corrigierter Wert von d_4^{20} .

ten der specifischen Brechungen und Molecularrefractionen wieder innerhalb derselben.

Jene Differenzen müssen durch Verschiedenheit der Substanzen erklärt werden, welche, wie schon mehrfach von Andern betont ist, das bedeutendste Moment für die Genauigkeit der Zahlen ist, gegen welches die übrigen Fehler verschwindend werden. Die geringste Verunreinigung oder Beimischung verursacht beträchtliche Aenderungen von n und d .

Hiervon bietet das Benzol ein gutes Beispiel. Wie man sieht, liegen meine Werte für die Brechungsexponenten zwischen denen der andern Beobachter, und zwar in der Nähe der Brühl'schen Zahlen; dagegen ist das specifische Gewicht bei mir auffällig viel geringer. Ich fand endlich die wahrscheinlich richtige Erklärung darin, dass das von jenen untersuchte Benzol, wie gewöhnlich das im Handel vorkommende, Thiophen-haltig war. Berechnet man nämlich aus meiner Dichte für Thiophen-freies Benzol und aus der von Knops¹⁾ bestimmten Dichte des Thiophens, wie viel % von letzterer Substanz im Benzol enthalten sein müssen, um die Dichte 0,8800, den Mittelwert der Benzol-Dichten von Brühl und Knops, zu bekommen, so findet man 0,5 %, und das ist die Zahl, welche V. Meyer²⁾, der das Thiophen 1882 im Benzol nachwies, als die gewöhnliche Beimischung angiebt.

Somit dürften meine Bestimmungen die ersten mit reinem Benzol angestellten sein.

Einige der von mir untersuchten Substanzen sind bereits früher von Andern optisch untersucht worden, Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid von Brühl³⁾ (1880), Aethylenbromid⁴⁾ und Aethylbromid von Haagen⁵⁾ (1867), die

¹⁾ Knops, a. a. O. p. 50.

²⁾ Victor Meyer, Deutsch. chem. Ges. 15. p. 2893. 1882. — 16. p. 1465. 1883.

³⁾ Brühl, Ann. d. Chem. 203. p. 1. 1880. Tabellen.

⁴⁾ Aethylenbromid und Aethylidenbromid auch von Kanonnikow untersucht; J. f. prakt. Chem. 32. p. 497. 1885; die Bestimmungen beziehen sich aber auf willkürlich gewählte Temperaturen und sind daher zur Vergleichung nicht geeignet.

⁵⁾ Haagen, Pogg. Ann. 131. p. 117. 1867.

beiden letzten nur in Bezug auf die alte empirische n -Formel. Doch war eine Wiederholung wünschenswert, da die früheren Messungen nur bei einer Temperatur ausgeführt sind, während ich mir die Aufgabe gestellt hatte, für Brechung und Dichte möglichst genaue Interpolationsformeln aufzustellen. Die übrigen Substanzen sind überhaupt noch nicht optisch untersucht. Die oben genannten Körper können zur weiteren Vergleichung dienen. Ich stelle die Beobachtungen unter einander; B =Brühl, H =Haagen, W =Weegmann.

Aethylen-chlorid.

Be obachter.	d_4^{20}	μ_α^{20}	μ_D^{20}	μ_β^{20}	μ_γ^{20}	$\frac{\mu_\alpha-1}{d}$	$\frac{\mu_\alpha-1}{d}P$
B.	1,252 1	1,441 89	1,444 32	1,450 24	1,455 28	0,352 9	34,94
W.	1,250 1	1,442 04	1,444 39	1,450 34	1,455 32	0,353 6	35,01

Aethyliden-chlorid.

B.	1,174 3	1,414 23	1,416 55	1,422 26	1,426 71	0,352 7	34,92
W	1,175 0	1,414 57	1,416 78	1,422 45	1,427 06	0,352 8	34,93

Aethylen-bromid.

H.	2,177 5	1,533 89	1,538 06	1,548 11	1,556 58	0,245 2	46,09
W.	2,176 8	1,533 96	1,537 89	1,547 93	1,556 24	0,245 3	46,12

Aethyl-bromid

H.	1,456 9	1,421 32	1,424 06	1,430 74	1,436 29	0,289 2	31,52
W.	1,455 5	1,421 13	1,423 86	1,430 46	1,435 95	0,289 3	31,54

Beim Aethylenchlorid ist mein Wert für das spezifische Gewicht beträchtlich kleiner, für die Brechung aber noch etwas grösser als bei Brühl, daher weichen spezifische Brechung und Molecularrefraction stark von einander ab. Die übrigen Substanzen dagegen zeigen, trotz der Unterschiede bei n und d eine sehr gute Uebereinstimmung bei den spezifischen Brechungen, und daher stimmen auch die Molecularrefractionen bis auf 0,03 im Maximum.

So viel geht jedenfalls aus Allem hervor, dass man die spezifische Brechung bis auf wenige Einheiten der 4., die Molecularrefraction bis auf einige Einheiten der 2. Stelle als zuverlässig ansehen kann.

In Bezug auf die Reinheit der Substanzen war ich dadurch günstig gestellt, dass stets eine grössere Menge Substanz¹⁾ dargestellt wurde, was ein mehrfaches Fractionieren und eine genaue Bestimmung des Siedepunktes zur Controlle der Reinheit gestattete.

V. Ergebnisse der Beobachtungen.

1. Brechungsexponent und Dichte.

Die Tabellen I. bis V. enthalten die aus den Beobachtungen sich ergebenden Werte für die Dichten und die Brechungsexponenten in der Art, dass bei vier Substanzen sämtliche Messungen angegeben sind, während von den acht übrigen nur die Interpolationsformeln angeführt werden. In der ersten Columne der Dichtigkeitstabelle stehen die Temperaturen, in der zweiten beobachtete, in der dritten die aus der dreiconstantigen Formel berechneten Dichten, in der vierten die Differenzen. Die zweite und dritte Constante der unterstehenden Interpolationsformel sind aus dem ersten, mittleren und letzten beobachteten Wert, die erste mit Berücksichtigung aller Werte bestimmt. In gleicher Weise sind die Tabellen für die Brechungsexponenten²⁾ eingerichtet. Ein Strich trennt

¹⁾ Es war ursprünglich meine Absicht, auch die specifischen Wärmen zu bestimmen, wozu grössere Quantitäten Substanz erforderlich waren. Inzwischen war aber bereits von anderer Seite (Robert Schiff u. a.) die specifische Wärme zur Ermittlung der chemischen Constitution herangezogen worden, und da die Abkühlungsmethode keine befriedigend genauen Werte lieferte, so liess ich diese Untersuchung fallen.

²⁾ Einige Messungen, bei denen die Temperatur noch auf 0^o,05 geschätzt war, sind auf das nächst höhere 0,01 reduciert. Einige wenige sichtlich mit grobem Beobachtungsfehler behaftete Bestimmungen sind ausgelassen.

die bei fallender von den bei steigender Temperatur angestellten Beobachtungen. Die fünf Linien des Spectrums $K, \alpha, D, \beta, \gamma$ folgen nach Ordnung der Wellenlänge. Die zweiconstantige Brechungsformel ist nach dem Vorgang von (Wüllner und) Knops mit Benutzung sämtlicher Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die hierdurch erreichte grössere Genauigkeit der Endformel scheint allerdings gegenüber den möglichen Gesamtfehlern nicht von Belang, so dass eine weniger umständliche Rechnungsweise auch zum Ziele geführt haben würde.

Die Werte d_4^{20} finden sich in Tab. VIII. Col. 4; die Werte n_λ^{20} für die fünf Linien in Tab. VII. Col. 2 bis 6 unter „beobachtet“.

In der folgenden Tabelle VI. sind der Uebersichtlichkeit halber die Constanten der Interpolationsformeln für d_4 und n_α^t zusammengestellt. Die dritte Constante c der Dichtigkeitsformel ist nur bei Acetylidentetrabromid und Aethylbromid gleich Null, in den übrigen Fällen bald positiv, bald negativ. Die vorletzte Columne enthält als ungefähres Mass dafür, um den wievielten Teil der ganzen Dichte sich diese ändert bei einer Temperatur-Aenderung von 1° den Quotienten $\frac{d_4^{20} - d_4^{30}}{10 \cdot d_4^{20}}$. Die zweite Constante b' der Brechungsformel, welche direct die Aenderung für 1° angiebt (drittletzte Col.), hat sehr verschiedene Werte; dieselben gehen von 0,000 494 bis 0,000 632. Vergleicht man diese Constanten b' für die fünf Linien einer Substanz miteinander, wie sie in den Tab. I. bis V. enthalten sind, so zeigt sich eine Zunahme derselben mit abnehmender Wellenlänge, so dass also b' am kleinsten bei μ_K und am grössten bei μ_γ ist. Daraus ergibt sich, dass mit steigender Temperatur nicht nur die Brechungsindices, sondern auch die Dispersion abnimmt. Als verhältnismässige Brechungsänderung ist in der letzten Columne der Quotient $\frac{b'}{a'}$ angegeben; derselbe ist um so grösser, je grösser die verhältnismässige Dichtigkeitsänderung ist. Von den drei Paaren von Isomeren Aethylen- und Aethylidenchlorid,

Aethylen- und Aethylidenbromid, Acetylen- und Acetylidentetrbromid haben die zweiten, die unsymmetrisch gebauten und specifisch leichteren Körper die grössere Dichtigkeitsänderung und entsprechend die grössere Brechungsänderung.

2. Die Dispersion.

Die Dispersion ist die Verschiedenheit der Ablenkung von Strahlen verschiedener Wellenlänge. Für verschiedene Körper ist die Dispersion eine andere, so dass, wenn auch z. B. die abgelenkten *D*-Linien zusammenfallen, die α - und γ -Linien sich nicht zu decken brauchen. Es ist daher ein Brechungsexponent, dem ein Strahl bestimmter Wellenlänge zu Grunde liegt, kein strenges Vergleichungsmaass für das Lichtbrechungsvermögen der Körper. Die Frage, ob ein Brechungsindex, frei von dem Einfluss der Wellenlänge, überhaupt existiert, resp. welchen man als solchen zu nehmen habe, wurde für die Landolt-Brühl'sche Theorie von erhöhter Bedeutung, als nachgewiesen wurde¹⁾, dass der Mangel an Uebereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Molecularrefraction besonders bei stark dispergierenden Substanzen auftritt.

Als einen solchen idealen Brechungsexponenten hatte, wie schon erwähnt, Schrauf das von der Wellenlänge λ unabhängige Glied *A* der Cauchy'schen Dispersionsformel:

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

in die Theorie eingeführt. Obgleich mit der Entdeckung der anomalen Dispersion die Cauchy'sche Formel durchaus haltlos geworden war, so hat dieses *A* dennoch, ähnlich dem theoretisch ebenfalls nicht begründeten Ausdruck für die specifische Brechung $\frac{n-1}{d}$, bis heute sein Dasein gefristet. Da indessen dieses *A* immerhin von dem störenden Einfluss der Dispersion freier ist, und da es in der That zu etwas besseren Resultaten geführt hat, als der rohe Brechungsindex, so habe auch ich für ihn die Molecularrefraction späterhin berechnet, wie dies bisher in allen

¹⁾ Brühl, Ann. d. Chem. 235. p. 1. 1886.

derartigen Untersuchungen geschehen ist. Es ist A auf bekannte Weise mit Beschränkung auf die beiden ersten Glieder aus der obigen Gleichung für μ_α und μ_γ berechnet, wobei für die Wellenlängen die auch von Brühl und Knops¹⁾ benutzten Werte gedient haben. Die Werte von A und B finden sich in Col. 5 und 6 der Tabelle VIII.

Mit welcher Genauigkeit resp. Ungenauigkeit die Constanten A und B die Brechungsexponenten μ_K , μ_D , μ_β wiedergeben²⁾, zeigen die Col. 2 bis 4 der Tabelle VII. Ein Blick auf dieselben lehrt, dass die Differenzen Δ zwischen beobachteten und berechneten Indices fast überall von einer alle möglichen Beobachtungsfehler so weit übersteigenden Höhe sind, dass hier von einer Wiedergabe der Exponenten durch die zweigliederige Cauchy'sche Formel nicht die Rede sein kann. Am grössten sind die Abweichungen bei den Tetrabromiden, am kleinsten bei den Chloriden, entsprechend den grossen resp. kleinen Werten des B dieser Substanzen.

Man pflegt gewöhnlich als Maass der Dispersionskraft ohne weiteres die Constante B anzusehen. Es ist aber klar, dass nächst den Bindungsverhältnissen, welche bekanntlich vor allem für die Dispersion von Bedeutung sind, die Dichtigkeit auf die Farbenzerstreuung den grössten Einfluss hat. Um sie von diesem zu befreien, müssen wir die Grössen B auf gleiche Dichte reducieren, d. h. die Quotienten $\frac{B}{d}$ bilden. Betrachten wir diese Werte in Tab. VIII. 7, so sehen wir, dass dieselben bei den isomeren Chloriden sowohl, als auch bei den zwei ersten isomeren Bromiden identisch sind. Von den isomeren Tetrabromiden hat der zweite unsymmetrisch gebaute Körper einen

¹⁾ Knops, a. a. O. p. 49.

²⁾ Tribromaethylen ist hierbei ausgelassen; die Interpolationsformeln für die fünf Brechungsindices (Tab. V.) zeigen schon, dass die Beobachtungsreihen (α , β , γ) und (K , D) nicht streng vergleichbar sind. Dieselben sind mit verschiedenen Substanzen angestellt. (Vgl. p. 59). Besonders ist die zweite Constante in der Formel für μ_α auffällig klein, gegen die entsprechenden Werte der übrigen Linien; wir werden daher später bei Betrachtung der Constanz μ_D statt μ_α benutzen.

etwas grösseren Wert. Bei den zwei darauf folgenden Substanzen, welche je eine Doppelbindung enthalten, ist dieser modifizierte Dispersionscoefficient etwas grösser als bei den übrigen Körpern; die beiden letzten Brom-Substanzen haben wieder Werte ähnlich denen der drei Isomeriepaare. Es zeigt sich also das überraschende Resultat, dass, während vorher der Wert B von 0,42 bis 1,02 schwankte, der Wert $\frac{B}{d}$ bei den eine Aethylenbindung ($C=C$) enthaltenden Körpern in der Nähe von 0,40, bei den übrigen zwischen 0,34 und 0,36 liegt, also nahezu für die verschiedenen Substanzen gleich ist.

Anilin und Benzol dagegen, welche drei doppelte Bindungen und aus diesem Grunde ein starkes Farbenzerstreuungsvermögen besitzen, haben ihren grossen Dispersionscoefficienten behalten. — Wie anders jetzt die Dispersionsverhältnisse erscheinen, tritt am deutlichsten zu Tage, wenn man Acetylidentetrabromid und Benzol vergleicht: früher der schwächer dispergierende Körper, hat jetzt das Benzol einen beinahe dreimal so grossen Dispersionscoefficienten, wie das Tetrabromid.

Kehren wir noch einmal zu den Differenzen Δ zwischen beobachteten und mittelst A und B berechneten Brechungsexponenten (Tab. VII.) zurück, so haben dieselben bei μ_K sämtlich ein positives, bei μ_D und μ_β ein negatives Vorzeichen. Das zeigt also an, dass der Brechungsexponent als Funktion der Wellenlänge eine Curve ist, welche durch die zweiconstantige Dispersionsformel nicht dargestellt wird.

Nach dem, was oben über den Wert der Cauchy'schen Formel gesagt ist, hat das Hinzuziehen eines dritten Gliedes kein Interesse.

Wir gehen daher zu einer Formel der neueren Dispersionstheorien über und wollen als solche die Ketteler'sche vierconstantige Formel¹⁾ wählen in der für die Rechnung einfachsten Form:

¹⁾ Ketteler, Theoret. Optik. p. 559. Braunschweig 1885. — Vgl. Brühl, Ann. d. Chem. 236. p. 233. 1887 und Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 299. 1887.

$$n_{\lambda}^2 = -k\lambda^2 + n_{\infty}^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4},$$

worin k , n_{∞} , M und N Constante sind. Von dem ersten Gliede: $-k\lambda^2$ hat Ketteler in einer neueren kleinen Abhandlung¹⁾ wahrscheinlich gemacht, dass dasselbe auf die Absorption der strahlenden Wärme zurückzuführen ist. Es wird dieses Glied erst im ultraroten, ebenso wie das letzte erst im ultravioletten Teil des Spectrums von Bedeutung. Da das sichtbare Spectrum nur etwa $1/15$ tel des ganzen der Messung bisher zugänglich gewesenen Spectrums ist, so sind diese Glieder, nur aus dem sichtbaren Teil berechnet, sehr unsicher, und die vier Constanten je nach den zu ihrer Berechnung gewählten Linien grosser Verschiebungen fähig²⁾.

Diese Formel umfasst eine ganze Reihe anderer Dispersionsformeln³⁾. Setzt man die erste und letzte, resp. die erste Constante allein $= 0$, so erhält man die zwei- resp. dreiconstantige Cauchy'sche Gleichung, das letzte Glied $= 0$, giebt die Redtenbacher'sche, die beiden letzten $= 0$ die „calorische“ Dispersionsformel.

Berechnen wir die Constanten k , n_{∞}^2 , M und N (in Tab. VIII, 8—11) aus μ_K , μ_D , μ_{β} , μ_{γ} , so bleibt zur Prüfung der Genauigkeit, mit welcher diese Constanten eine weitere Spectrallinie wiedergeben, μ_{α} übrig. Die so berechneten Werte sind in Tab. VII. 6 neben die beobachteten gestellt.

Die Uebereinstimmung kann in den meisten Fällen als eine recht gute bezeichnet werden, nur das Anilin zeigt eine auffällige Differenz, die sich daraus erklärt, dass die Beobachtungen in zwei getrennten Sätzen (K , D) und (α , β , γ) gemacht sind. Eine graphische Darstellung meiner Brechungsindices als Funktion der Wellenlänge zeigte, dass die Werte für (α , β , γ) im Verhältnis zu (K , D) bei mir etwas kleiner sind als die von Brühl und Knops; da (α , β , γ) am zweiten Tag untersucht wurden, so hat das Anilin in

1) Ketteler, Wied. Ann. 31. p. 322. 1887.

2) Vgl. Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 316. 1887.

3) Vgl. Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 303. 1887.

der Zwischenzeit vielleicht Wasser angezogen. — Möglicher Weise würden auch die übrigen Differenzen noch verringert, wenn man die fünf Linien unmittelbar nebeneinander (Sonnenlicht) untersuchen würde.

Wenn wir die Constanten (Tab. VIII, 8—11) betrachten, so ist zunächst auffällig, dass k mehrfach negativ ist; mit Ausnahme des Wertes bei Anilin — und dieser Fall ist durch obige Bemerkung erledigt — sind indessen die Werte so klein, dass man sie $=0$ setzen kann, d. h. in diesen Fällen würde für unser Intervall eine dreiconstantige Dispersionsformel genügen.

Das von der Wellenlänge unabhängige Glied n^2_∞ giebt Werte für n_∞ , die mit Ausnahme des Aethylenchlorids bedeutend kleiner sind als die Cauchy'schen A (Tab. VIII, 5 und 12); doch sind die Unterschiede bei den verschiedenen Substanzen völlig verschieden, so dass man die Grössen n_∞ und A nicht in unmittelbare Vergleichung ziehen kann.

3. Die Constanz des specifischen Brechungsvermögens.

Die Landolt-Brühl'sche Theorie hat zur Voraussetzung, dass das specifische Brechungsvermögen constant sei. Es haben bereits Dale und Gladstone¹⁾, Landolt²⁾ und Wüllner³⁾ gezeigt, dass bei Temperaturintervallen von 20° die Aenderung des Quotienten $\frac{n-1}{d}$ in der vierten Decimale bleibt. Für den theoretischen Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$ kam L. Lorenz⁴⁾ zu demselben Resultat; er fand, dass im Maximum die Aenderung drei Einheiten der vierten Decimale beträgt.

H. A. Lorentz⁵⁾ prüfte ebenfalls die Constanz bei-

1) Dale und Gladstone, Phil. Trans. 148 p. 887. 1858. Gladstone, ibid. 153. p. 317. 1863.

2) Landolt, Pogg. Ann. 117. p. 353. 1862.

3) Wüllner, Pogg. Ann. 133. p. 1. 1868.

4) Lorenz L., Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

5) Lorentz A. H., Wied. Ann. 9. p. 641. 1880.

der Formeln an den von Wüllner untersuchten Substanzen und kam zu dem Resultat, dass, unter der Voraussetzung der Genauigkeit der Brechungsindices auf vier Stellen schon bei Temperaturintervallen von 10^0 Abweichungen auftreten, welche die Beobachtungsfehler übersteigen, und ferner, dass bei verschiedenen Substanzen einmal die n -, das anderemal die n^2 -Formel die grössere Constanz besitzt.

Die Sachlage ist also die, dass, während bei gasförmigen Körpern die specifische Brechung constant ist und nach L. Lorenz und Prytz¹⁾ auch noch beim Uebergang aus dem dampfförmigen in den flüssigen Zustand leidlich constant bleiben soll, dies bei Flüssigkeiten nicht der Fall ist.

Neuerdings hat auch noch Knops²⁾ die Constanz in der Weise untersucht, dass er die beiden Formeln:

$$\frac{\mu_\alpha - 1}{d} = \text{const. und } \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{const.}$$

für 20^0 aufstellte und dann aus diesen Constanten und der beobachteten Dichte für 10^0 resp. 30^0 rückwärts die Brechungsexponenten für 10^0 resp. 30^0 berechnete und mit den beobachteten verglich.

Ich habe zunächst in der gleichen Weise für meine Substanzen die Constanz des specifischen Brechungsvermögens geprüft. Die Tabelle IX., deren Einrichtung ohne weiteres verständlich sein wird, enthält die Ergebnisse der Rechnung. Die Differenzen sind immer in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Als Hauptresultat tritt hervor, dass in sämtlichen Fällen mit wachsender Temperatur die nach der n -Formel berechnete specifische Brechung (Col. 3) ab-, und die nach der n^2 -Formel berechnete zunimmt. Letzteres steht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von L. Lorenz und Prytz, dass bei fortschreitender Verdünnung des Mediums der n^2 -Ausdruck eine kleine Vergrösserung erfährt. Diese Ab- und Zunahme, deren Grösse die Col. 4 und 6 zeigen, ist eine so starke, dass bereits in dem Tem-

1) Prytz, Wied. Ann. 11. p. 118. 1880.

2) Knops, a. a. O. p. 54.

peraturintervall von 10^0 beobachtete und berechnete Brechungsindices um Grössen differieren (Col. 9 und 11), welche alle möglichen Beobachtungsfehler weit übersteigen. Diese Differenzen zeigen, entsprechend der regelmässigen Ab- resp. Zunahme der n - und n^2 -Werte, einen gleichmässigen Wechsel der Vorzeichen.

Vergleicht man noch die Differenzen Δ in Col. 4 und 6 mit einander, um zu untersuchen, welcher der beiden specifischen Brechungsformeln die grössere Constanz zukomme, so scheint es, als ob der empirischen n -Formel der Vorzug gebühre, denn obgleich man wegen der grösseren Zahlenwerte des n -Ausdrucks bei diesem grössere Differenzen erwarten sollte, als bei dem n^2 -Ausdruck, so sind dieselben doch in mehreren Fällen einander gleich und beim Aethylen- und Aethylidenchlorid und dem Acetylentetrabromid sogar kleiner.

Die Differenzen erstrecken sich in dem Intervall von 20^0 auf einige Einheiten der vierten Stelle. Wir dürfen hiernach selbst für dieses kleine Temperaturintervall nur die drei ersten Stellen der specifischen Brechung als constant betrachten.

In der Tabelle bei Knops¹⁾ nimmt zwar auch im allgemeinen mit steigender Temperatur der Wert der n -Formel ab und der n^2 -Formel zu, doch treten einige Male Unregelmässigkeiten ein, indem in einigen Fällen das Maximum oder Minimum der Werte in der Mitte, bei 20^0 liegt, in andern die Aenderungsrichtung sich umkehrt. Dem entsprechend zeigen die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Brechungsexponenten nicht den regelmässigen Wechsel der Vorzeichen wie oben. Die Ursache wird in den meisten Fällen in einer zu weit ausgedehnten Extrapolation seiner Formeln liegen.

Da auch für meine Dichte- und Brechungsformeln die Temperatur von 10^0 öfters ausserhalb des Bereiches liegt, innerhalb welches die Formeln für n und d volle Gültigkeit beanspruchen dürfen, so wollen wir noch auf eine andere von Ketteler²⁾ angewandte Methode die Nicht-

¹⁾ Knops, a. a. O. p. 57 bis 59.

²⁾ Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 285. 1887.

Constanz des neueren theoretischen Ausdrucks nachweisen, indem wir nur das Intervall von 15° bis 30° betrachten.

Ketteler geht aus von der in seiner „Theoretischen Optik“ begründeten Formel:

$$1 \dots \dots \dots \frac{n^2-1}{d}(1-\beta d)=C,$$

wo C „das auf den Gaszustand reducierte Brechungsvermögen“ darstellt. C und β sind für dieselbe Farbe constant. Schreibt man diese Gleichung:

$$\frac{n^2-1}{d}=\frac{C}{1-\beta d},$$

so kann man sie leicht auf die Form bringen:

$$2 \dots \dots \dots \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}=\frac{\frac{1}{3}C}{1+(\frac{1}{3}C-\beta)d},$$

welche sich für $(\frac{1}{3}C-\beta)=0$ auf die Lorenz'sche n^2 -Formel reduciert. Setzt man hierin n und d ein, wie sie für zwei verschiedene Temperaturen (15° und 30°) beobachtet sind und berechnet aus den beiden Gleichungen C und β , so kann man aus der Grösse der Coefficienten β und $(\frac{1}{3}C-\beta)$ auf den Grad der Ungenauigkeit der alten Newton'schen resp. der neuen Lorenz'schen Formel schliessen.

In dieser Weisse habe ich ausser meinen auch noch die von Knops untersuchten Substanzen berechnet und die Resultate in Tabelle X zusammengestellt.

Wir sehen, dass der Coefficient $(\frac{1}{3}C-\beta)$ in keinem Falle klein genug ist, um vernachlässigt werden zu können, wenn er auch meist bedeutend kleiner ist als β . Nur in zwei Fällen hat β den geringeren Wert, bei Fumarsäurepropyläther und Itaconsäure-methyläther. Die Formel für n_{α} bei der ersteren Substanz ist von Knops selbst als wahrscheinlich fehlerhaft bezeichnet; bei der zweiten Substanz wird eine ähnliche Ursache zu Grunde liegen. Durch eine geringe Aenderung der benutzten Brechungsindices erleiden die Werte β und $(\frac{1}{3}C-\beta)$ bereits solche Verschiebungen, dass man sie nur bis auf etwa zwei Einheiten der zweiten Stelle für sicher halten darf.

Es lässt sich aber nicht verkennen, dass der Coefficient $(\frac{1}{3}C-\beta)$ eine gewisse Gleichmässigkeit für alle Substanzen besitzt. Zuvörderst ist überall das Vorzeichen posi-

tiv, während es bei Ketteler für Wasser und Mischungen von Wasser und Glycerin negativ ist. Sodann sind auch die Zahlenwerte gleicher Ordnung; sie liegen für die Bromkörper zwischen 0,04 und 0,10, und für die übrigen Substanzen, wenn man von den beiden vorhin besprochenen absieht, zwischen 0,07 und 0,14.

Am einleuchtendsten, wie mir scheint, wird die Mangelhaftigkeit der Lorenz'schen Formel aber auf eine dritte und letzte Art klar gemacht, die ebenfalls zuerst von Ketteler¹⁾ benutzt wurde. Man setzt:

$$\frac{n^2-1}{n^2+X} \frac{1}{d} = C,$$

und berechnet nun das X, welches den Gleichungen für 15° und 30° genügen, d. h. die spezifische Brechung in diesem Temperaturintervall wirklich constant machen würde. Die so berechneten Werte X stehen in der letzten Columne unserer Tabelle. Da zeigt sich denn, dass mit einziger Ausnahme des Aethylenbromids mit einem etwas kleineren Wert, sämtliche Werte X grösser als 3 sind, und zwar liegen sie bei meinen Substanzen zwischen 3 und 4, bei denen von Knops steigen sie einige Male über 4 hinaus; doch befinden sich unter diesen Ausnahmen die bereits als unsicher in ihren Werten bezeichneten Stoffe.

Es geht hieraus hervor, dass es wenigstens für die hier besprochenen Körper eine Verbesserung der Lorenz'schen Formel wäre, wenn man im Nenner statt 2 etwa 3,5 schreiben würde. Wie thatsächlich durch diese Erhöhung der Constanz eine Verbesserung herbeigeführt wird, können wir an den beiden isomeren Chloriden sehen, welche theoretisch dieselbe spezifische Brechung besitzen sollen.

	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+3,5} \frac{1}{d}$
Aethylen-chlorid	0,2117	0,1548
Aethyliden-chlorid	0,2129	0,1549
Diff.	0,0012	0,0001

¹⁾ Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 288; 1887.

Wie man sieht, tritt dies erst ein bei der so modificierten Formel. Die Verbesserung, welche hierdurch bei den zwei andern Isomeriepaaren hervorgerufen wird, ist geringer, ein Beweis, dass die mangelnde Constanz nicht der einzige Grund der Nicht-Uebereinstimmung ist.

Der Schluss, den alle oben genannten Beobachter, welche die Constanz des specifischen Brechungsvermögens untersucht haben, ziehen, lautet stets, dass für theoretisch-chemische Betrachtungen diese Constanz genüge. Und in der That ist die Veränderung, welche z. B. eine doppelte Bindung in der Molecularrefraction hervorrufft, so — man möchte sagen — grober Natur, dass man, falls nicht andere störende Einflüsse die Erscheinung trüben, über Dasein oder Nicht-Dasein der Bindung nicht im Zweifel bleiben kann. Dennoch wird diese mangelhafte Constanz einen nicht so ganz unbedeutenden Teil der Schuld daran tragen, dass beobachtete und berechnete Molecularrefraction bisweilen so geringe Uebereinstimmung zeigen. Und vor allem wird diese „Constanz“ nicht mehr genügen, wenn man mit Ketteler (1865) oder Lorenz und Prytz (1880) die Constanz der specifischen Brechung für den gasförmigen und flüssigen Zustand oder mit Anders für alle drei Aggregatzustände annimmt, und nun etwa aus den Erscheinungen in einem Zustand mit Sicherheit Schlüsse ziehen will, die für den andern Zustand gelten sollen.

VI. Die Refractionsäquivalente.

1. Die Atomrefraction des Broms.

Das vorhandene Zahlenmaterial der Bromsubstanzen wurde zunächst zu einer neuen Bestimmung der Atomrefraction des Broms benutzt, Tabelle XI, indem von der experimentell bestimmten Molecularrefraction die Refractionswerte der übrigen in der Verbindung enthaltenen Elemente und eventuell der vorkommenden doppelten Bindungen abgezogen und durch die Anzahl der Br.-Atome dividiert wurde. Mit Ausnahme des Tribromaethylens

(siehe Anm. 2 p. 70) wurden alle von mir untersuchten Br-Substanzen benutzt und aus den sich ergebenden als gleichwertig angesehenen Grössen das Mittel genommen. Unterhalb dieser Mittelwerte stehen die von Brühl angegebenen Zahlen, die mit meinen für die n -Formel gefundenen Werten nahezu identisch sind, während sie für die n^2 -Formel meine Zahlen überschreiten.

Herkömmlicher Weise sind die Atomrefractionen mit einem r und zwar mit lateinischem oder deutschem r , je nachdem sie sich auf die n - oder n^2 -Formel beziehen; der Index α oder A bedeutet, dass für n der Brechungsexponent μ_α oder das Cauchy'sche A genommen ist.

Die einzelnen Werte zeigen unter sich bedeutende Differenzen; dieselben betragen 0,64 unter den r und 0,44 unter den r . Eine Verschiedenheit der Atomrefractionen, ähnlich derjenigen, wie sie Nasini¹⁾ für Schwefel wahrgenommen hat, dass mit wachsender Anzahl der Schwefelatome im Molekül die Refraction des S -Atoms etwas zunimmt, ist hier nicht vorhanden, da z. B. der Wert $r_\alpha = 8,84$, der vom Mittelwert nur um 0,01 absteht, bei Aethylbromid und bei Acetylidentetrabromid, Körper mit 4 und 1 Bromatom, vorkommt. Nahezu der gleiche Wert nämlich 8,86 tritt auch bei Aethylenbromid und Vinyltribromid auf.

Indessen sind die Unterschiede zu gross, um durch Versuchsfehler erklärt werden zu können; und die Fehler, die etwa in der Ungenauigkeit der benutzten Atomrefractionen für C und H liegen, würden auf isomere Körper denselben Einfluss ausüben. Aber auch bei diesen, wie die zwei ersten Isomeriepaare zeigen, finden sich Differenzen von 0,20 bis 0,25, und zwar zeigt sich, dass die Werte für Aethylenbromid und Acetylentetrabromid, die symmetrisch gebauten Körper, die kleineren sind.

Wir werden später, bei Besprechung der Molecularrefraction noch einmal auf diese Differenzen zurückkommen.

¹⁾ Nasini, Sulla refrazione atomica dello zolfo. Gazz. Chim. Ital. 13. p. 296. 1883.

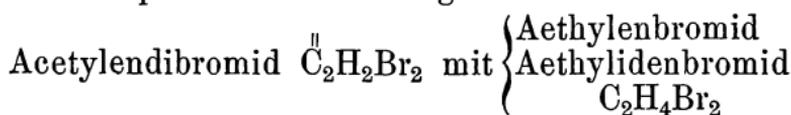
2. Die spezifische Brechung und die Molecularrefraction.

Die Tabelle XII. enthält die spezifischen Brechungen in allen vier Formen; sowie die ihnen entsprechenden beobachteten Molecularrefractionen gegenübergestellt den berechneten. Die benutzten Werte für die Atomrefractionen sind, mit Ausnahme des von mir bestimmten für Brom einer Abhandlung Brühl's¹⁾ entnommen; sie sind:

		$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$	
		r_α	r_A	r_α	r_A
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	C	5,00	4,86	2,48	2,43
Wasserstoff	H	1,30	1,29	1,04	1,02
Brom	Br	15,38	14,79	8,83	8,56
Refractionswert einer Aethylen-Bind.	l=	2,30	2,00	1,78	1,59

Unter den Brom-Substanzen sind zwei, Acetylendibromid und Tribromaethylen, welche je eine Doppelbindung enthalten; um den Einfluss dieser letzteren hervortreten zu lassen, sind zwei berechnete Molecularrefractionen angegeben, von denen die erste ohne, die zweite mit Berücksichtigung der doppelten Bindung gebildet ist.

Betrachten wir unsere Tabelle vorerst vom physikalischen Standpunkt aus und vergleichen wir:



und

Tribromaethylen $\overset{\parallel}{\text{C}}_2\text{HBr}_3$ mit Vinyltribromid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$, so unterscheiden sich die links stehenden von den rechts stehenden Körpern dadurch, dass erstere zwei *H*-Atome weniger enthalten, dafür aber eine Doppelbindung besitzen. Diese *H*-ärmeren Verbindungen haben die grösseren Werte *d*, *n*, *A*, *B* (und Ketteler'sches n_∞), aber zugleich die ge-

¹⁾ Brühl, Ann. d. Chem. 235. p. 35. 1886.

ringeren specifischen Brechungen, im Widerspruch mit der Brühl'schen Regel¹⁾:

Durch die Kohlenstoffdoppelbindung wird das specifische Brechungsvermögen der Körper erhöht und es beträgt dieses Wachstum so viel, dass der Verlust an optischer Dichtigkeit, welchen die Substanzen durch den Austritt zweier *H*-Atome erleiden, durch eine doppelte Anziehung benachbarter Kohlenstoffatome vollständig ausgeglichen wird.

Wir haben hier somit zwei interessante Ausnahmen der bisher allgemein bestätigten Regel vor uns; die durch den Austritt der beiden *H*-Atome bewirkte Verminderung des specifischen Brechungsvermögens wird durch die Doppelbindung nicht völlig aufgehoben.

Vergleicht man die Col. 10 mit Col. 13 und anderseits 16 mit 19, so zeigt sich, dass durchweg das Cauchy'sche *A* die kleineren Differenzen oder die bessere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung liefert.

Vergleicht man weiter Col. 13 mit Col. 19, so tritt hier der Vorzug der n^2 -Formel nicht besonders hervor, wenn man die geringeren Zahlengrößen dieses Ausdrucks gegenüber denen des *n*-Ausdrucks in Betracht zieht. In einigen Fällen, besonders bei Acetylentetrabromid und Anilin stimmt die nach der *n*-Formel berechnete Molecularrefraction besser mit der beobachteten überein.

Was die Substanzen mit je einer doppelten Kohlenstoffbindung anlangt, so ist zunächst zu bemerken, dass bei Tribromaethylen die Differenzen in allen Formen absolut genommen gleich gross sind, ob man in die berechnete Molecularrefraction den Refractionswert für die Aethylenbindung aufnimmt oder nicht. Leider aber dürfen wir — wie oben besprochen — für die Brechungsindices dieser Substanz und daher auch für die aus ihnen abgeleiteten Zahlen keine volle Zuverlässigkeit beanspruchen. Beim Acetylendibromid ist die zweite Differenz bedeutend geringer, so dass hier die Theorie mit Sicherheit auf eine doppelte Bindung schliessen muss, wie sie auch in der

1) Brühl, Ann. d. Chem. 200. p. 205. 1879.

That diesem Körper aus chemischen Gründen zugeschrieben wird.

Dennoch sind auch die bei dieser Verbindung noch übrigbleibenden, wie auch die bei andern Substanzen auftretenden Differenzen in Col. 16 und 19 — wir werden uns weiterhin nur mit der n^2 -Formel beschäftigen — von einer ganz bedeutenden Höhe, während wir doch sahen, dass die beobachteten Molecularrefractionen bis auf wenige Einheiten der zweiten Decimale sicher sind und selbst bei verschiedenen Beobachtern die Abweichungen noch nicht die erste Stelle erreichen. Woher stammen also diese grossen Differenzen?

Einen Teil der Schuld trägt, wie wir früher sahen (vgl. p. 78), die mangelnde Constanz der specifischen Brechung.

Ein weiterer und wahrscheinlich der grösste Teil mag der Dispersion zur Last fallen, mit welcher Brühl¹⁾ im wesentlichen alle jetzt noch in der Theorie bestehenden Mängel erklärt: „Es kann — bemerkt er an einer Stelle — nicht zweifelhaft sein, dass in der That die wesentlichste Ursache der auch bei Anwendung der neuen Refractions-constante $\left(\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ noch auftretenden Differenzen zwischen beobachteter und aus der chemischen Constitutionsformel berechneter Molecularrefraction in dem Einfluss der Dispersion zu suchen ist.“

Jedoch diese Störung in der beobachteten, sowie auch die in die berechnete Molecularrefraction eingehende Mangelhaftigkeit der einzelnen Atomrefractionen würde zwei isomere Körper in gleicher Weise beeinflussen und die Differenzen ungefähr gleich und beide positiv oder negativ erscheinen lassen. Dass dem aber nicht so ist, zeigen die beiden Tetrabromide, von denen das Acetylidentetrabromid bei einer noch etwas stärkeren Dispersion eine annähernde Uebereinstimmung mit der Rechnung, das Acetylentetrabromid dagegen eine starke Abweichung liefert.

In noch augenfälligerer Form kommt die Grösse der Differenzen zur Erscheinung, wenn man aus den berech-

¹⁾ Brühl, Ann. d. Chem. 235. p. 59. 1886.

neten Molecularrefractionen unter Benutzung der gemessenen Dichten die zugehörigen Brechungsexponenten berechnet und mit den beobachteten zusammenstellt, wie dies in Tab. XII., 20 bis 22 geschehen ist. Aus:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{P}{d} = C \text{ folgt: } n = \sqrt{\frac{\frac{P}{d} + 2C}{\frac{P}{d} - C}},$$

wo, wie gesagt, C aus den Atomrefractionen gebildet ist. Die sich ergebenden Differenzen sind von einer geradezu erschreckenden Grösse; doch tritt eben in denselben ausser allen bisher besprochenen Fehlern auch noch die Ungenauigkeit des Moleculargewichts P auf.

Dass trotz solcher Differenzen, welche die zweite Decimale der Brechungsindices erreichen, die Differenzen bei den Molecularrefractionen immer noch weit unter dem Refractionswert einer doppelten Bindung z. B. liegen, lehrt in gewissem Sinne, welch' bedeutenden Einfluss eine solche chemische Beziehung auf physikalische Constanten hat, oder umgekehrt, wie sicher die aus physikalischen Daten gezogenen chemischen Schlüsse sind.

Es bleiben somit in den Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Molecularrefraction Reste übrig, welche die Landolt-Brühl'sche Theorie bis jetzt noch nicht erklärt.

Die Grösse dieser Abweichungen bei verschiedenen Substanzen zu vergleichen, wollen wir noch einmal auf die specifischen Brechungen (Tab. XII., 6) zurückgehen, bei denen die Fehler noch nicht in verschiedenem Grade durch Multiplication mit dem Moleculargewicht vergrössert worden sind. Wir hatten dieselben bis auf einige Einheiten der vierten Stelle als sicher nachgewiesen. Wenn wir aber die Werte der drei ersten Isomerien in Col. 6 in's Auge fassen, so unterscheiden sich dieselben bei den isomeren Substanzen um resp. 12, 26 und 23 Einheiten der vierten Stelle, und zwar hat immer die erste, normalgebaute Verbindung die kleinere specifische Brechung.

Um festzustellen, ob wir es hier mit einer Gesetzmässigkeit zu thun haben, wollen wir noch andere Isome-

rien daraufhin untersuchen. Wir dürfen dabei nur Isomeren im engeren Sinn in Betracht ziehen, die in Zahl und Art ihrer Bindungen übereinstimmen. Die Tabelle XIII. enthält ausser meinen sämtliche von Brühl untersuchten Isomeren dieser Art.¹⁾

Wir sehen (Col. 6 und 7), dass bei den Butyljodiden die specifischen Brechungen gleich sind; bei den Butter-säuren hat die Isoverbindung einen etwas kleineren Wert; berechnet man aber dieselbe Grösse dieser auch von Landolt²⁾ untersuchten Substanz nach den Zahlen dieses Beobachters, so schliesst sich auch diese Isomerie sämtlichen übrigen Fällen an, in denen überall die normale Verbindung die kleinere specifische Brechung hat. Wenn auch die Differenzen der letzten fünf Isomeren zu unbedeutend sind, als dass man aus ihnen allein diesen Schluss hätte ziehen dürfen, so sind die Unterschiede bei den fünf ersten Paaren so bedeutend, dass an der Regelmässigkeit der Erscheinung nicht zu zweifeln ist.

VII. Schluss.

Als Ergebnisse unserer Untersuchung können wir betrachten:

1. Im wesentlichen bestätigt sich die Landolt-Brühl'sche Theorie auch an diesen Brom-Substanzen von ungewöhnlich hohem specifischem Gewicht und Lichtbrechungsvermögen. Es treten indessen zwischen beobachteter und berechneter Molecularrefraction Differenzen auf, welche die Theorie bis jetzt nicht aufklärt.
2. Teilweise werden dieselben durch den Mangel der Constanz des specifischen Brechungsvermögens verursacht. Die specifische Brechung, welche in dem Temperaturintervall von 20° nur bis auf drei Stellen constant ist, nimmt für den empirischen (n -) Ausdruck mit steigender Temperatur ab, für den theoretischen (n^2 -) Ausdruck zu.

¹⁾ Landolt, Ann. d. Chem. 213. p. 98. 1882.

²⁾ Landolt, ibid. p. 93.

3. Bei den untersuchten Chlor- und Bromsubstanzen ist die Dispersion (Cauchy'sches B) nur scheinbar eine sehr verschieden grosse; die auf gleiche Dichte reduzierten Werte B sind klein und nahezu einander gleich.
4. Acetylendibromid $\overset{||}{\text{C}}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ }
 Aethylen- (resp. Aethyliden-)bromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ }
 und
- Tribromaethylen $\overset{||}{\text{C}}_2\text{HBr}_3$ }
 Vinyltribromid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$ }
- folgen nicht der Regel, dass die Substanzen mit doppelten Bindungen ein grösseres oder wenigstens gleiches spezifisches Brechungsvermögen besitzen, wie die um zwei H -Atome reicheren Verbindungen ohne diese Doppelbindung.
5. Von zwei im engeren Sinn isomeren Substanzen hat die normal gebaute Verbindung das kleinere (in der theoretischen Form ausgedrückte) spezifische Brechungsvermögen.
-

Litteratur

zur Landolt-Brühl'schen Theorie.

- Albitzky, J. f. prakt. Chem. **30**. p. 213. 1884.
- Baille, Compt. rend. **44**. p. 1029. 1857. — Pogg. Ann. **132**. p. 319. 1867.
- Becquerel et Cahours, Compt. rend. **6**. p. 867. 1838. — Pogg. Ann. **51**. p. 427. 1840.
- Bedson und Williams, Deutsch. chem. Ges. **14**. p. 2549. 1881.
- Beer, Einleit. in d. höhere Optik. 2. Aufl. Braunsch. 1882.
- Bernheimer cf. Nasini.
- Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. **48**. p. 342. 1856.
- Biot und Arago, Mém. d. l'Acad. de France **7**. p. 301. 1806. — Gilb. Ann. **25**. p. 345. 1807; **26**. p. 79. 1807.
- Bleekrode, Proc. R. Soc. Lond. **37**. p. 233. 339. 362. 1884. — J. de phys. **4**. p. 109. 1885. — Wied. Ann. **8**. p. 400. 1879.
- Börner, Brech. Verhältnisse einiger Salzlös. Dissert. Marburg 1869.
- Brühl, Ann. de Chem. **200**. p. 139. 1879; **203**. p. 1. 255. 363. 1880; **211**. p. 121. 371. 1882; **235**. p. 1. 1886; **236**. p. 233. 1887. — Wien. Ber. **84**². p. 817. 1882. — Deutsch. chem. Ges. **12**. p. 2135. 1879; **13**. p. 1119. 1520. 1880; **14**. p. 1302. 1306. 2533. 2736. 2797. 1881; **19**. p. 2746. 2821. 3103, 1886. — Zeitschr. f. phys. Chem. **1**. p. 307. 1887.
- Chappuis et Rivière, Compt. rend. **102**. p. 1461. 1886.
- Damien, Brechende Kraft d. Flüssigkeiten. Dissert. Paris 1881. — Compt. rend. **91**. p. 323. 1880. — Ann. de l'École norm. **10**. p. 233. 1881. — J. de phys. **10**. p. 198. 394. 431. 1881.
- Delffs, Pogg. Ann. **81**. p. 470. 1850.
- Deville, Compt. rend. **11**. p. 865. 1840. — Ann. de chim. et de phys. **5**. p. 129. §1842. — Pogg. Ann. **51**. p. 433. 1840; **57**. p. 267. 1842.
- Dieff, J. f. prakt. Chem. **27**. p. 364. 1883.
- Dufet, J. de phys. **10**. p. 513. 1881; **4**. p. 389. 1885; **6**. p. 301. 1887. — Bull. Soc. Min. **4**. p. 113. 191. 1881; **8**. p. 171. 303. 1885. — Séanc. Soc. Phys. p. 132. 1885.
- Dulong, Ann. de Chim. et de Phys. **31**. p. 154. 1826. — Pogg. Ann. **6**. p. 393. 1826.
- Eijkman, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **4**. p. 32. 1885.
- Exner, Wien. Ber. **91**. p. 850. 1885. — Wien. Monatshefte d. Chem. **6**. p. 249. 1885. — Deutsch. chem. Ges. **18**. p. 355. 1885.

- Flawitzky, Deutsch. chem. Ges. **15**. p. 15. 1882.
- Forster, Bezieh. zw. spec. Brech.-Vermög. u. Concentrat. d. Salzlös.
Dissert. Bern 1878. — Arch. de Gen. **4**. p. 621. 1881.
- Gladstone George, Philos. Mag. **20**. p. 481. 1886.
- Gladstone J. H. (und Dale), Proc. R. Soc. Lond. **9**. p. 328. 1857;
12. p. 448. 1862; **16**. p. 439. 1868; **18**. p. 49. 1869; **31**. p. 327.
1881. — Philos. Mag. **17**. p. 222. 1859; **18**. p. 30. 1859; **26**.
p. 484. 1863; **9**. p. 55. 1880; **11**. p. 54. 1881; **20**. p. 162. 1885.
— Nat. **24**. p. 468. 1881. — Philos. Trans. **148**. p. 887. 1858;
153. p. 317. 1863; **159**. p. 13. 1869. — J. of Chem. Soc. **17**.
p. 1. 1864; **23**. p. 101. 147. 1870; **25**. p. 1. 1872; **45**. p. 241.
1884; **49**. p. 609. 1886. — Rep. of Brit. Assoc. p. 37. 1866;
p. 461. 1883; *ibid.* Notices and Abstracts p. 12. 1863. — Chem.
News. **42**. p. 175. 1880. — Sill. J. **29**. p. 55. 1885. — Pogg.
Ann. **108**. p. 632. 1859.
- Haagen, Pogg. Ann. **131**. p. 117. 1867.
- Hoek, Pogg. Ann. **112**. p. 347. 1861.
- Jamin, Compt. rend. **43**. p. 1191. 1856. — Ann. de chim. et de
phys. **52**. p. 163. 1858.
- Janovsky, Wien. Ber. **81**². p. 539. 1880; **82**². p. 147. 1881. — Deutsch.
chem. Ges. **13**. p. 2272. 2415. 1880. — Wied. Beibl. **4**. p. 774. 1880.
- Kahlbaum, Deutsch. chem. Ges. **13**. p. 2348. 1880; **18**. p. 2108. 1885.
- Kanonnikow, Einfluss der Constit. organ. Körper auf d. Lichtbrech-
Vermög. Kasan. 1880. — Lichtbrech.-Vermög. chem. Verb. Ka-
san. 1884 (in russ. Sprache beide Abhandl.). — Russ. phys-
chem. Ges. p. 13. 268. 1881; p. 434. 1883. — J. f. prakt. Chem.
27. p. 362. 1883; **31**. p. 321. 1885; **32**. p. 497. 1885; **33**. p. 321.
1885. — Deutsch. chem. Ges. **14**. p. 1697. 1881; **16**. p. 3047. 1883.
- Kononowitz, J. f. prakt. Chem. **30**. p. 399. 1884.
- Ketteler, Farbenzerstreuung d. Gase. Bonn. 1865. — Theoret. Optik.
Braunsch. 1885. — Wied. Ann. **30**. p. 285. 299. 1887.
- Knops, Molecularrefraction der Isomeren Fumar-Maleinsäure etc.
Verhandl. d. naturhist. Ver. d. preuss. Rheinlande u. s. w. **44**.
p. 17. 1887.
- Kremers, Pogg. Ann. **101**. p. 459. 1857.
- Laplace, Mécan. céleste **4**. libre 10. p. 237. 1805.
- Landolt, Pogg. Ann. **117**. p. 353. 1862; **122**. p. 545. 1864; **123**. p. 595.
1864. — Ann. d. Chem. **213**. p. 75. 1882; *ibid.* 4. Suppl.-Bd.
p. 1. 1865. — Deutsch. chem. Ges. **15**. p. 1031. 1882.
- Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. Berlin. 1883. —
Berl. Sitzungsber. p. 64. 1882.
- Le Roux, Compt. rend. **51**. p. 800. 1860. — Ann. de chim. et de
phys. **61**. p. 385. 1861.
- Long, Sill. J. **21**. p. 279. 1881.

- Lopatkin, J. f. prakt. Chem. **30**. p. 389. 1884.
- Lorentz H. A., Verhandl. der Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam. Deel **18**. 1879. — Wied. Ann. **9**. p. 641. 1880.
- Lorenz L., Experimentale og theoretiske Undersøgelser. Vidensk. Selsk. Skrifter. 5. Reihe. **8**. p. 205. 1869; **10**. p. 485. 1875. — Pogg. Ann. **118**. p. 111. 1863; **121**. p. 579. 1864. — Wied. Ann. **11**. p. 70. 1880.
- Mascart, Compt. rend. **78**. p. 617. 679. 1874; **86**. p. 1182. 1878. — Ann. de l'École norm. **6**. p. 9. 1877.
- Nasini (und Bernheimer), Atti della R. Acc. dei Lincei Roma. (3). **7**. p. 3. 1883; (3^a) Memorie **18**. 1884; (3) **19**. p. 26. 35. 1884; (4) **1**. p. 5. 1885; (8) **7**. p. 4. 1884. — Gazz. Chim. Ital. **13**. p. 296. 317. 1883; **14**. p. 150. 1884; **15**. p. 59. 1885. — Deutsch. chem. Ges. **15**. p. 2878. 1882.
- Nasini und Scala, Atti della R. Acc. dei Lincei Roma. (4) **2**. p. 617. 623. 1886. — Gazz. Chim. Ital. **17**. p. 66. 72. 1887. — Deutsch. chem. Ges. **20**. p. 193. 194. 1887.
- Petit, Ann. de chim. et de phys. **1**. 1816.
- Poleck, Deutsch. chem. Ges. **17**. p. 1940. 1884.
- Prytz, K. dän. Ges. der Wiss. **6**. p. 1. 1880. — Wied. Ann. **11**. p. 104. 1880.
- Reformatsky, J. f. prakt. Chem. **27**. p. 389. 1883; **30**. p. 217. 1884.
- Rühlmann, Pogg. Ann. **132**. p. 1. 177. 1867.
- Schrauf, Wien. Ber. **52**². p. 176. 1865; **54**². p. 344. 1866. — Phys. Studien. Wien 1867. — Pogg. Ann. **112**. p. 588. 1861; **116**. p. 193. 1862; **118**. p. 359. 1863; **119**. p. 461. 553. 1863; **126**. p. 177. 1865; **127**. p. 175. 344. 1866; **133**. p. 479. 1868. — Wied. Ann. **22**. p. 424. 1884; **27**. p. 300. 1886.
- Schröder, Deutsch. chem. Ges. **14**. p. 2513. 1881.
- Stefan, Wien. Ber. **63**². p. 223. 1871.
- Thomsen Julius, Deutsch. chem. Ges. **13**. p. 2166. 1880; **15**. p. 66. 1882; **19**. p. 2837. 1886.
- Wiedemann E., Deutsch. chem. Ges. **15**. p. 467. 1882. — Wied. Ann. **17**. p. 577. 1882.
- van der Willigen, Arch. Musée Teyler. **1**. p. 161. 1868; **2**. p. 199. 218. 222. 238. 1869; **3**. p. 15. 55. 1870.
- Wüllner, Lehrb. d. Experiment. Physik. **2**. p. 176. 4. Aufl. Leipzig 1883. — Pogg. Ann. **133**. p. 1. 1868.

Tabelle I.

Aethyliden-bromid.

Brechungsexponenten.

μ_K		Δ	t	μ_α		Δ	t	μ_D		Δ	t	μ_β		Δ	t	μ_γ		Δ	
be- obachtet	be- rechnet			be- obachtet	be- rechnet		be- obachtet												
34.9	1.496 297	1.496 329	-32	32.7	1.501 596	1.501 650	-54	33.8	1.504 636	1.504 637	-1	33.4	1.514 107	1.514 175	-68	33.0	1.522 131	1.522 173	-42
34.2	1.496 799	1.496 731	+68	31.1	1.502 583	1.502 576	+7	32.6	1.505 308	1.505 344	-36	32.2	1.514 840	1.514 889	-49	31.3	1.523 134	1.523 201	-67
33.0	1.497 439	1.497 421	+18	30.2	1.503 085	1.503 097	-12	32.0	1.505 696	1.505 698	-2	30.8	1.515 690	1.515 722	-32	30.4	1.523 736	1.523 746	-10
32.2	1.497 873	1.497 881	-8	29.2	1.503 628	1.503 675	-47	31.0	1.506 298	1.506 287	+11	29.9	1.516 215	1.516 258	-43	28.6	1.524 840	1.524 834	+15
31.4	1.498 317	1.498 341	-24	28.3	1.504 178	1.504 196	-18	30.0	1.506 846	1.506 876	-30	28.9	1.516 871	1.516 853	+18	27.6	1.525 440	1.525 439	+1
30.3	1.498 987	1.498 974	+13	27.2	1.504 848	1.504 832	+16	28.8	1.507 578	1.507 583	-5	28.0	1.517 408	1.517 389	+19	26.6	1.526 049	1.526 044	+5
29.0	1.499 720	1.499 721	-1	26.2	1.505 432	1.505 410	+22	28.0	1.508 082	1.508 054	+28	27.0	1.518 019	1.517 984	+35	25.8	1.526 538	1.526 528	+10
28.2	1.500 148	1.500 181	-33	25.2	1.505 990	1.505 989	+1	26.2	1.509 122	1.509 114	+8	26.0	1.518 597	1.818 579	+18	24.4	1.527 371	1.527 375	-4
26.4	1.501 189	1.501 216	-27	24.3	1.506 519	1.506 509	+10	24.6	1.510 061	1.510 057	+4	24.6	1.519 411	1.519 412	-1	23.3	1.528 065	1.528 040	+25
25.1	1.502 001	1.501 964	+37	23.1	1.507 258	1.507 203	+55	23.6	1.510 696	1.510 646	+50	23.4	1.520 151	1.520 126	+25	22.6	1.528 506	1.528 463	+43
23.4	1.502 907	1.502 941	-34	22.4	1.507 657	1.507 609	+48	22.6	1.511 264	1.511 235	+29	22.8	1.520 561	1.520 483	+78	21.8	1.528 956	1.528 947	+9
22.2	1.503 667	1.503 631	+36	21.6	1.508 078	1.508 071	+7	21.6	1.511 864	1.511 824	+40	22.1	1.520 908	1.520 899	+9	20.4	1.529 826	1.529 794	+32
21.9	1.503 778	1.503 804	-26	20.7	1.508 594	1.508 592	+2	20.0	1.512 734	1.512 767	-33	21.4	1.521 405	1.521 316	+89	19.2	1.530 549	1.530 520	+29
20.4	1.504 655	1.504 666	-11	19.6	1.509 245	1.509 228	+17	19.2	1.513 166	1.513 238	-72	20.6	1.521 810	1.521 792	+18	18.2	1.531 162	1.531 124	+38
19.6	1.505 124	1.505 126	-2	18.8	1.509 729	1.509 691	+38	17.6	1.514 164	1.514 180	-16	19.4	1.522 532	1.522 506	+26	17.4	1.531 658	1.531 608	+50
18.8	1.505 607	1.505 587	+22	17.8	1.510 288	1.510 270	+18	16.6	1.514 784	1.514 769	+15	18.4	1.523 128	1.523 101	+27	16.2	1.532 401	1.532 334	+67
17.6	1.506 260	1.506 276	-16	16.7	1.510 907	1.510 906	+1					17.6	1.523 599	1.523 577	+22	15.0	1.533 051	1.533 060	-9
16.5	1.506 938	1.506 909	+29	15.6	1.511 545	1.511 542	+3					16.4	1.524 283	1.524 291	-8	14.0	1.533 593	1.533 665	-72
				14.6	1.512 106	1.512 121	-15					15.2	1.525 000	1.525 005	-5	12.5	1.534 563	1.534 572	-9
				13.5	1.512 705	1.512 757	-52					14.2	1.525 567	1.525 600	-33	11.8	1.534 924	1.534 995	-71
				12.3	1.513 427	1.513 451	-24					13.2	1.526 106	1.526 195	-89	10.8	1.535 560	1.535 600	-40
				11.2	1.514 060	1.514 087	-27					12.0	1.526 887	1.526 909	-22	9.3	1.536 510	1.536 507	+33
				10.0	1.514 777	1.514 783	-6					11.0	1.527 469	1.527 504	-35				
				9.1	1.515 309	1.515 302	+7					9.5	1.528 404	1.528 397	+7				

$$\mu_K^t = 1.516 396 - 0.000 575 00 t \quad \mu_\alpha^t = 1.520 566 - 0.000 578 47 t \quad \mu_D^t = 1.524 548 - 0.000 589 07 t \quad \mu_\beta^t = 1.534 050 - 0.000 595 05 t \quad \mu_\gamma^t = 1.542 132 - 0.000 604 81 t$$

Dichte.

t	d		Δ
	beobachtet	berechnet	
15.0	2.066 42	2.066 42	0
18.0	2.059 79	2.059 83	-4
21.0	2.053 26	2.053 26	0
24.0	2.046 74	2.046 70	+4
27.0	2.040 17	2.040 17	0

$$d_t^t = 2.099 625 - 0.002 228 3 t + 0.000 000 97 t^2$$

Tabelle IV.

Aethyl-bromid.

Brechungssexponenten.

μ_K				μ_α				μ_D				μ_β				μ_γ			
t	be- obachtet	be- rechnet	Δ	t	be- obachtet	be- rechnet	Δ	t	be- obachtet	be- rechnet	Δ	t	be- obachtet	be- rechnet	Δ	t	be- obachtet	be- rechnet	Δ
31.3	1.411 194	1.411 229	-35	31.0	1.414 194	1.414 204	-10	32.4	1.416 017	1.416 054	-37	30.8	1.423 500	1.423 506	- 6	30.6	1.429 074	1.429 047	+27
30.4	1.411 740	1.411 785	-45	30.2	1.414 733	1.414 708	+25	31.7	1.416 453	1.416 495	-42	29.8	1.424 075	1.424 150	-75	29.5	1.429 705	1.429 764	-59
28.2	1.413 130	1.413 142	-12	29.0	1.415 455	1.415 463	- 8	30.8	1.417 018	1.417 062	-44	28.5	1.424 983	1.424 988	- 5	28.3	1.430 487	1.430 545	-58
27.2	1.413 740	1.413 759	-19	28.0	1.416 113	1.416 093	+20	30.0	1.417 515	1.417 566	-51	27.7	1.425 510	1.425 503	+ 7	27.4	1.431 171	1.431 132	+39
26.1	1.414 385	1.414 438	-53	27.0	1.416 695	1.416 723	-28	29.2	1.418 063	1.418 069	- 6	26.8	1.426 139	1.426 082	+57	26.5	1.431 679	1.431 718	-39
25.3	1.414 910	1.414 931	-21	26.0	1.417 352	1.417 352	0	28.4	1.418 590	1.418 573	+17	25.8	1.426 747	1.426 726	+21	25.5	1.432 261	1.432 304	-43
24.4	1.415 554	1.415 486	+68	25.0	1.417 968	1.417 982	-14	27.0	1.419 453	1.419 455	- 2	24.9	1.427 336	1.427 306	+30	24.6	1.432 971	1.432 956	+15
23.1	1.416 351	1.416 288	+63	24.0	1.418 617	1.418 612	+ 5	25.8	1.420 231	1.420 211	+20	23.7	1.428 112	1.428 076	+33	23.6	1.433 593	1.433 607	-14
21.9	1.417 049	1.417 029	+20	23.1	1.419 181	1.419 178	+ 3	25.0	1.420 733	1.420 715	+18	22.9	1.428 639	1.428 954	+45	22.7	1.434 165	1.434 193	-28
20.5	1.417 937	1.417 893	+44	22.0	1.419 891	1.419 871	+20	24.2	1.421 286	1.421 219	+67	21.8	1.429 310	1.429 302	+ 8	21.5	1.435 005	1.434 975	+30
19.7	1.418 419	1.418 386	+33	21.0	1.420 533	1.420 501	+32	22.8	1.422 161	1.422 101	+60	20.9	1.429 934	1.429 882	+52	20.8	1.435 498	1.435 431	+67
17.9	1.419 531	1.419 497	+34	19.9	1.421 225	1.421 193	+32	21.6	1.422 903	1.422 857	+46	19.6	1.430 699	1.430 719	-20	19.2	1.436 455	1.436 473	-18
16.6	1.420 275	1.420 299	-24	19.0	1.421 765	1.421 760	+ 5	20.3	1.423 771	1.423 676	+95	18.8	1.431 238	1.431 234	+ 4	18.6	1.436 827	1.436 864	-37
14.1	1.421 832	1.421 841	- 9	18.1	1.422 324	1.422 327	- 3	19.4	1.424 285	1.424 243	+42	17.8	1.431 830	1.431 878	-48	17.6	1.437 491	1.437 516	-25
13.1	1.422 483	1.422 458	+25	17.0	1.422 944	1.423 019	-75	18.2	1.425 023	1.424 999	+24	16.8	1.432 487	1.432 522	-35	16.7	1.438 052	1.438 102	-50
11.9	1.423 246	1.423 198	-48	16.0	1.423 611	1.423 649	-38	17.3	1.425 554	1.425 566	-12	15.8	1.433 113	1.433 166	-53	15.6	1.438 795	1.438 819	-24
10.8	1.423 859	1.423 877	-30	15.0	1.424 231	1.424 279	-48	16.5	1.426 045	1.426 070	-25	14.9	1.433 711	1.433 746	-35	13.9	1.439 919	1.439 926	- 7
9.6	1.424 587	1.424 617	-22	14.1	1.424 861	1.424 846	+15	14.6	1.427 234	1.427 267	-33	14.0	1.434 303	1.434 325	-22	12.6	1.440 826	1.440 773	+53
8.6	1.425 212	1.425 234	-20	12.9	1.425 625	1.425 601	+24	13.6	1.427 812	1.427 897	-85	12.7	1.435 203	1.435 162	+41	11.4	1.441 591	1.441 555	+36
7.4	1.425 957	1.425 975	-11	12.0	1.426 112	1.426 168	-56	12.8	1.428 389	1.428 401	-12	11.9	1.435 673	1.435 678	- 5	10.4	1.442 290	1.442 206	+84
6.2	1.426 704	1.426 715	-27	11.0	1.426 859	1.426 798	+61	11.7	1.429 067	1.429 094	-27	10.2	1.436 797	1.436 772	+25	9.4	1.442 861	1.442 857	+ 4
5.2	1.427 305	1.427 332	+48	9.9	1.427 532	1.427 490	+42	10.6	1.429 786	1.429 787	- 1	9.2	1.437 441	1.437 416	+25	8.6	1.443 341	1.443 379	-38
				9.0	1.428 075	1.428 057	+18	9.5	1.430 453	1.430 479	-26	8.2	1.438 058	1.438 060	- 2	7.5	1.444 182	1.444 095	+87
				8.0	1.428 676	1.428 687	-11	8.8	1.430 908	1.430 920	-12	7.2	1.438 674	1.438 704	-30				
				7.0	1.429 303	1.429 316	-13	7.6	1.431 665	1.431 676	-11								
								6.5	1.432 383	1.432 369	+14								
								5.6	1.432 961	1.432 936	+25								

$$\mu_K^t = 1.430540 - 0,00061695t \quad \mu_\alpha^t = 1.433724 - 0,00062968t \quad \mu_D^t = 1.436464 - 0,00062995t \quad \mu_\beta^t = 1.443341 - 0,00064398t \quad \mu_\gamma^t = 1.448981 - 0,00065144t$$

t	d		Δ
	beobachtet	berechnet	
15.0	1.465 76	1.465 76	0
18.0	1.459 67	1.459 63	+4
21.0	1.453 49	1.453 49	0
24.0	1.447 33	1.447 36	-3
27.0	1.441 22	1.441 22	0

$$d_4^t = 1.496439 - 0,0020450t \pm 0t^2$$

Tabelle V.

	Aethyle:	Acetylen-tetrabromid.
$\mu_K^t =$	1.450 009—0.000 5t	1.636 825—0.000 492 95 t
$\mu_\alpha^t =$	1.452 851—0.000 5t	1.642 501—0.000 493 73 t
$\mu_D^t =$	1.455 464—0.000 5t	1.647 884—0.000 496 63 t
$\mu_\beta^t =$	1.461 489—0.000 5t	1.661 411—0.000 513 41 t
$\mu_\gamma^t =$	1.466 507—0.000 5t	1.673 230—0.000 537 07 t
$d_4^t =$	1.280 149—0.001 52 ₄ t ²	3.013 830—0.002 405 0 t + 0.000 003 79 t ²

	Acetylen	Benzol.
$\mu_K^t =$	1.545 553—0.000 58	1.504 149—0.000 630 49 t
$\mu_\alpha^t =$	1.550 785—0.000 59	1.509 268—0.000 632 06 t
$\mu_D^t =$	1.555 620—0.000 59	1.514 742—0.000 665 00 t
$\mu_\beta^t =$	1.567 710—0.000 61	1.526 277—0.000 650 16 t
$\mu_\gamma^t =$	1.577 917—0.000 61	1.537 025—0.000 670 94 t
$d_4^t =$	2.270 785—0.001 94 ₄ t ²	0.898 684—0.000 939 3 t—0.000 002 06 t ²

$-\frac{d^{30}}{d^{20}}$	$\frac{b'}{\alpha'} =$
	0.000

)1 17	37
)1 35	41
)0 96	37
)1 06	38
)0 75	30
)0 78	33
)1 04	38
)0 87	34
)0 85	34
)1 40	44

)0 85	33
)1 18	42

omid.

enten.

net			$\mu\beta$				$\mu\gamma$		Δ
	Δ	t	be- obachtet	be- rechnet	Δ	t	be- obachtet	be- rechnet	
054	-37	30.8	1.423 500	1.423 506	- 6	30.6	1.429 074	1.429 047	+27
495	-42	29.8	1.424 075	1.424 150	-75	29.5	1.429 705	1.429 764	-59
062	-44	28.5	1.424 983	1.424 988	- 5	28.3	1.430 487	1.430 545	-58
566	-51	27.7	1.425 510	1.425 503	+ 7	27.4	1.431 171	1.431 132	+39
069	- 6	26.8	1.426 139	1.426 082	+57	26.5	1.431 679	1.431 718	-39
573	+17	25.8	1.426 747	1.426 726	+21	25.6	1.432 261	1.432 304	-43
455	- 2	24.9	1.427 336	1.427 306	+30	24.6	1.432 971	1.432 956	+15
211	+20	23.7	1.428 112	1.428 076	+33	23.6	1.433 593	1.433 607	-14
715	+18	22.9	1.428 639	1.428 954	+45	22.7	1.434 165	1.434 193	-28
219	+67	21.8	1.429 310	1.429 302	+ 8	21.5	1.435 005	1.434 975	+30
101	+60	20.9	1.429 934	1.429 882	+52	20.8	1.435 498	1.435 431	+67
357	+46	19.6	1.430 699	1.430 719	-20	19.2	1.436 455	1.436 473	-18
576	+95	18.8	1.431 238	1.431 234	+ 4	18.6	1.436 827	1.436 864	-37
243	+42	17.8	1.431 830	1.431 878	-48	17.6	1.437 491	1.437 516	-25
999	+24	16.8	1.432 487	1.432 522	-35	16.7	1.438 052	1.438 102	-50
566	-12	15.8	1.433 113	1.433 166	-53	15.6	1.438 795	1.438 819	-24
070	-25	14.9	1.433 711	1.433 746	-35	13.9	1.439 919	1.439 926	- 7
267	-33	14.0	1.434 303	1.434 325	-22	12.6	1.440 826	1.440 773	+53
397	-85	12.7	1.435 203	1.435 162	+41	11.4	1.441 591	1.441 555	+36
101	-12	11.9	1.435 673	1.435 678	- 5	10.4	1.442 290	1.442 206	+84
094	-27	10.2	1.436 797	1.436 772	+25	9.4	1.442 861	1.442 857	+ 4
787	- 1	9.2	1.437 441	1.437 416	+25	8.6	1.443 341	1.443 379	-38
479	-26	8.2	1.438 058	1.438 060	- 2	7.5	1.444 182	1.444 095	+87
020	-12	7.2	1.438 674	1.438 704	-30				
576	-11								
369	+14								
036	+25								

$$062995t \mid \mu_{\beta}^t = 1.443341 - 0,00064398t \mid \mu_{\gamma}^t = 1.448981 - 0,00065144t$$

chnet	Δ
576	0
963	+4
349	0
736	-3
122	0

$$50t \pm 0t^2$$

Tabelle V.

	Aethylen-chlorid.	Aethyliden-chlorid.	Aethylen-bromid.	Acetylen-tetrabromid.
$\mu_K^t =$	1.450 009—0.000 536 19 <i>t</i>	1.423 697—0.000 586 98 <i>t</i>	1.540 801—0.000 562 41 <i>t</i>	1.636 825—0.000 492 95 <i>t</i>
$\mu_\alpha^t =$	1.452 851—0.000 540 58 <i>t</i>	1.426 313—0.000 587 03 <i>t</i>	1.545 312—0.000 567 40 <i>t</i>	1.642 501—0.000 493 73 <i>t</i>
$\mu_D^t =$	1.455 464—0.000 553 86 <i>t</i>	1.428 807—0.000 601 11 <i>t</i>	1.549 299—0.000 570 57 <i>t</i>	1.647 884—0.000 496 63 <i>t</i>
$\mu_\beta^t =$	1.461 489—0.000 552 96 <i>t</i>	1.434 414—0.000 598 21 <i>t</i>	1.559 545—0.000 580 94 <i>t</i>	1.661 411—0.000 513 41 <i>t</i>
$\mu_\gamma^t =$	1.466 507—0.000 559 16 <i>t</i>	1.439 156—0.000 604 89 <i>t</i>	1.568 177—0.000 596 72 <i>t</i>	1.673 230—0.000 537 07 <i>t</i>
$d_4^t =$	1.280 149—0.001 527 7 <i>t</i> +0.000 001 36 <i>t</i> ²	1.206 951—0.001 599 2 <i>t</i> +0.000 000 15 <i>t</i> ²	2.217 490—0.001 995 0 <i>t</i> —0,000 001 94 <i>t</i> ²	3.013 830—0.002 405 0 <i>t</i> +0.000 003 79 <i>t</i> ²

	Acetylen-dibromid.	Tribrom-aethylen.	Anilin.	Benzol.
$\mu_K^t =$	1.545 553—0.000 580 44 <i>t</i>	1.599 070—0.000 559 66 <i>t</i>	1.582 102—0.000 498 37 <i>t</i>	1.504 149—0.000 630 49 <i>t</i>
$\mu_\alpha^t =$	1.550 785—0.000 590 01 <i>t</i>	1.605 081—0.000 538 65 <i>t</i>	1.589 703—0.000 521 95 <i>t</i>	1.509 268—0.000 632 06 <i>t</i>
$\mu_D^t =$	1.555 620—0.000 597 60 <i>t</i>	1.610 553—0.000 567 88 <i>t</i>	1.596 676—0.000 517 73 <i>t</i>	1.514 742—0.000 665 00 <i>t</i>
$\mu_\beta^t =$	1.567 710—0.000 611 41 <i>t</i>	1.624 833—0.000 562 70 <i>t</i>	1.615 025—0.000 545 56 <i>t</i>	1.526 277—0.000 650 16 <i>t</i>
$\mu_\gamma^t =$	1.577 917—0.000 618 53 <i>t</i>	1.636 933—0.000 572 71 <i>t</i>	1.631 627—0.000 563 15 <i>t</i>	1.537 025—0.000 670 94 <i>t</i>
$d_4^t =$	2.270 785—0.001 940 3 <i>t</i> —0,000 007 72 <i>t</i> ²	2.732 812—0.002 204 8 <i>t</i> —0.000 002 74 <i>t</i> ²	1.038 520—0.000 795 2 <i>t</i> —0,000 001 44 <i>t</i> ²	0.898 684—0.000 939 3 <i>t</i> —0.000 002 06 <i>t</i> ²

Tabelle VI.

Substanz	$d_4^t = a - bt + ct^2$			$\mu_\alpha = a' - b't$		$\frac{d^{20} - d^{30}}{10 \cdot d^{20}}$	$\frac{b'}{a'} =$ 0.000
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>		
{ Aethylen-chlorid	1.280 149	0.001 527 7	+ 0.000 001 36	1.452 851	0.000 540 58	0.001 17	37
{ Aethyliden-chlorid	1.206 951	0.001 599 2	+ 0.000 000 15	1.426 313	0.000 587 03	0.001 35	41
{ Aethylen-bromid	2.217 490	0.001 995 0	— 0.000 001 94	1.545 312	0.000 567 40	0.000 96	37
{ Aethyliden-bromid	2.099 630	0.002 228 3	+ 0.000 000 97	1.520 566	0.000 578 47	0.001 06	38
{ Acetylen-tetrabromid	3.013 830	0.002 405 0	+ 0.000 003 79	1.642 501	0.000 493 73	0.000 75	30
{ Acetylidien-tetrabromid	2.919 824	0.002 250 0	+ 0.000 000 00	1.633 114	0.000 533 74	0.000 78	33
Acetylen-dibromid	2.270 785	0.001 940 3	— 0.000 007 72	1.550 785	0.000 590 01	0.001 04	38
Tribrom-aethylen	2.732 812	0.002 204 8	— 0.000 002 74	1.605 081	0.000 538 65	0.000 87	34
Vinyl-tribromid	2.623 483	0.002 251 3	+ 0.000 001 26	1.595 299	0.000 542 87	0.000 85	34
Aethyl-bromid	1.496 439	0.002 045 0	— 0.000 000 00	1.433 724	0.000 629 68	0.001 40	44
Anilin	1.038 520	0.000 795 2	— 0.000 001 44	1.589 703	0.000 521 95	0.000 85	33
Benzol	0.898 684	0.000 939 3	— 0.000 002 06	1.509 268	0.000 632 06	0.001 18	42

Tabelle X.

Substanz	$\frac{\mu_a^2 - 1}{d} = \frac{C}{1 - \beta d}$		$\frac{\mu_a^2 - 1}{\frac{1}{3}C} = \frac{1}{1 + (\frac{1}{3}C - \beta)d}$	$\frac{1}{\frac{1}{3}C - \beta}$	$\frac{\mu_a^2 - 1}{\mu_a^2 + X} \cdot \frac{1}{d} = C$ 15° bis 30° X
	C	β			
Anilin	1.115	0.232	0.372	+ 0.139	3.796
Benzol	1.085	0.263	0.362	+ 0.099	3.156
{ Aethylen-chlorid	0.701	0.150	0.234	+ 0.084	3.663
{ Aethylen-bromid	0.696	0.156	0.232	+ 0.076	3.455
{ Aethylen-tetrabromid	0.462	0.118	0.154	+ 0.036	2.914
{ Acetylen-bromid	0.483	0.109	0.161	+ 0.052	3.451
{ Acetylen-tetrabromid	0.436	0.075	0.145	+ 0.070	3.440
{ Acetylen-dibromid	0.419	0.091	0.140	+ 0.049	3.580
{ Acetylen-tetrabromid	0.478	0.102	0.158	+ 0.056	3.661
Acetylen-aethylen	0.432	0.096	0.144	+ 0.048	3.487
Tribrom-aethylen	0.437	0.098	0.146	+ 0.048	3.454
Vinyl-tribromid	0.437	0.098	0.146	+ 0.048	3.454
Aethyl-bromid	0.560	0.138	0.187	+ 0.049	3.073
Triphen	0.948	0.222	0.316	+ 0.094	3.274
Maleinsäure-methyläther	0.762	0.156	0.254	+ 0.098	3.878
Maleinsäure-aethyläther	0.796	0.190	0.265	+ 0.075	3.783
Fumarsäure-aethyläther	0.856	0.149	0.285	+ 0.136	4.761
Maleinsäure-propyläther	0.860	0.173	0.287	+ 0.114	3.976
Fumarsäure-propyläther	0.907	0.137	0.302	+ 0.165	5.629
Citraconsäure-anlydrid	0.748	0.155	0.249	+ 0.094	3.836
Citraconsäure-methyläther	0.792	0.171	0.264	+ 0.093	3.620
Itaconsäure-methyläther	0.862	0.091	0.287	+ 0.196	8.487
Mesaconsäure-methyläther	0.824	0.149	0.275	+ 0.126	4.513
Citraconsäure-aethyläther	0.836	0.170	0.279	+ 0.109	3.920
Itaconsäure-aethyläther	0.807	0.196	0.269	+ 0.073	3.116
Mesaconsäure-aethyläther	0.873	0.155	0.291	+ 0.136	4.795

Tabelle XI.

Substanz	$\frac{P}{(n-1)d}$	$\frac{P}{\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)d}$			
		n_a	n_d	n_A	
		n_a	n_d	n_A	
{ Aethylen-bromid	C_2H_2Br	15.46	14.87	8.86	8.59
{ Aethyliden-bromid	CH_2Br	15.68	15.09	9.09	8.81
{ Aethylen-tetrabromid	$C_2H_2Br_2$	15.29	14.69	8.65	8.37
{ Aethyliden-tetrabromid	CH_2Br_2	15.58	14.94	8.84	8.55
A ethylen-dibromid	C_2H_2Br	15.04	14.48	8.66	8.41
Vinyl-tribromid	CH_2Br	15.54	14.94	8.86	8.59
Aethyl-bromid	CH_2Br	15.04	14.50	8.84	8.58
Mittel:	CH_2	15.39	14.79	8.83	8.56
Brühl's Wert:		15.39	14.81	8.95	8.70

Tabelle XII.

1 Substanz	16	17 18		19	20 21 22		
		$\left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right)\frac{P}{d}$			μ_α		
		Δ	beob. ber.		Δ	beob. ber.	Δ
{ Aethylen-chlorid	$C_2H_2.21$	20.53	20.72	-0.19	1.442 0	1.447 0	-0.005 0
{ Aethyliden-chlorid	$C_2H_2.08$	20.64	20.72	-0.08	1.414 6	1.416 4	-0.001 8
{ Aethylen-bromid	$C_2H_2.06$	26.11	26.06	+0.05	1.534 0	1.532 4	+0.001 6
{ Aethyliden-bromid	$C_2H_2.53$	26.56	26.06	+0.50	1.509 0	1.497 3	+0.011 7
{ Acetylen-tetrabromid	$C_2H_2.73$	40.40	41.14	-0.74	1.632 6	1.646 7	-0.014 1
{ Acetyliden-tetrabromid	$C_2H_2.05$	41.10	41.14	-0.04	1.622 4	1.621 5	+0.000 9
Acetylen-dibromid	$C_2H_2.44$	25.30	24.02	+1.28	1.539 0	1.503 8	+0.035 2
" "	0.34	—	25.61	-0.31	—	1.547 4	-0.008 4
Tribrom-aethylen	$C_2H_2.98$	32.35	31.56	+0.79	1.594 3	1.572 8	+0.021 5
" "	0.80	—	33.15	-0.80	—	1.611 9	-0.017 6
Vinyl-tribromid	$C_2H_2.10$	33.68	33.60	+0.08	1.584 4	1.582 4	+0.002 0
Aethyl-bromid	$C_2H_2.01$	18.54	18.52	+0.02	1.421 1	1.421 0	+0.000 1
Anilin	$C_6H_0.27$	28.87	29.36	-0.49	1.579 3	1.585 6	-0.006 3
Benzol	$C_6H_0.51$	25.01	25.47	-0.36	1.496 6	1.508 2	-0.011 6

Tabelle X.

Substanz	$\frac{\mu_a^2 - 1}{d} = \frac{C}{1 - \beta d}$	$\frac{\mu_a^2 - 1}{d} \cdot \frac{1}{\mu_a^2 + 2} = \frac{\frac{1}{3}C}{1 + (\frac{1}{3}C - \beta)d}$	$\frac{\mu_a^2 - 1}{d} \cdot \frac{1}{\mu_a^2 + X} = C$ 150 bis 300 X
Anilin	1.115	0.232	+0.139
Benzol	1.085	0.263	+0.099
{ Aethylen-chlorid	0.701	0.150	+0.084
{ Aethyliden-chlorid	0.696	0.156	+0.076
{ Aethylen-bromid	0.462	0.118	+0.036
{ Aethyliden-bromid	0.483	0.109	+0.052
{ Acetylen-tetrabromid	0.436	0.075	+0.070
{ Acetylen-dibromid	0.419	0.091	+0.049
Acetylen	0.478	0.102	+0.056
Tri-brom-aethylen	0.432	0.096	+0.048
Vinyl-tribromid	0.437	0.098	+0.048
Aethyl-bromid	0.560	0.138	+0.049
Triophen	0.948	0.292	+0.094
Maleinsäure-methyläther	0.762	0.156	+0.098
{ Maleinsäure-aethyläther	0.796	0.190	+0.075
{ Fumarinsäure-aethyläther	0.866	0.149	+0.136
{ Maleinsäure-propyläther	0.860	0.173	+0.114
{ Fumarinsäure-propyläther	0.907	0.137	+0.165
Citraconsäure-anhydrid	0.748	0.155	+0.094
Citraconsäure-methyläther	0.792	0.171	+0.093
{ Itaconsäure-methyläther	0.862	0.091	+0.196
{ Mesaconsäure-methyläther	0.824	0.149	+0.126
Citraconsäure-aethyläther	0.836	0.170	+0.109
{ Itaconsäure-aethyläther	0.807	0.196	+0.073
{ Mesaconsäure-aethyläther	0.873	0.155	+0.136
		0.316	
		0.254	
		0.265	
		0.285	
		0.287	
		0.302	
		0.249	
		0.264	
		0.287	
		0.275	
		0.279	
		0.269	
		0.291	
		3.274	
		3.878	
		3.763	
		4.761	
		3.976	
		5.629	
		3.836	
		3.620	
		8.487	
		4.513	
		3.920	
		3.116	
		4.795	

Tabelle XII.

1 Substanz	2	3 P	4 $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	5 $\frac{A - 1}{d}$	6 $\left(\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2}\right) \frac{1}{d}$	7 $\left(\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\right) \frac{1}{d}$	8 9		10 $(\mu_\alpha - 1) \frac{P}{d}$	11 12		13 $(A - 1) \frac{P}{d}$	14 15		16 $\left(\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$	17 18		19 $\left(\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$	20 21 22 μ_α		
							beob.	ber.		Δ	beob.		ber.	Δ		beob.	ber.		Δ	beob.	ber.
Aethylen-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	99	0.353 59	0.345 33	0.211 67	0.207 36	35.01	34.94	+0.07	34.19	34.14	+0.05	20.95	21.16	-0.21	20.53	20.72	-0.19	1.442 0	1.447 0	-0.005 0
Aethyliden-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	99	0.352 82	0.344 56	0.212 92	0.208 53	34.93	34.94	-0.01	34.11	34.14	-0.03	21.08	21.16	-0.08	20.64	20.72	-0.08	1.414 6	1.416 4	-0.001 8
Aethylen-bromid	$C_2H_4Br_2$	188	0.245 30	0.237 34	0.142 79	0.138 90	46.12	45.96	+0.16	44.62	44.46	+0.16	26.84	26.78	+0.06	26.11	26.06	+0.05	1.534 0	1.532 4	+0.001 6
Aethyliden-bromid	$C_2H_4Br_2$	188	0.247 63	0.239 68	0.145 41	0.141 30	46.55	45.96	+0.59	45.06	44.46	+0.60	27.31	26.78	+0.53	26.56	26.06	+0.50	1.509 0	1.497 3	+0.011 7
Acetylen-tetrabromid	$C_2H_2Br_4$	346	0.213 20	0.205 38	0.120 31	0.116 75	73.77	74.12	-0.35	71.06	71.46	-0.40	41.63	42.36	-0.73	40.40	41.14	-0.74	1.632 6	1.646 7	-0.014 1
Acetyliden-tetrabromid	$C_2H_2Br_4$	346	0.216 51	0.208 28	0.122 57	0.118 80	74.91	74.12	+0.79	72.06	71.46	+0.60	42.41	42.36	+0.05	41.10	41.14	-0.04	1.622 4	1.621 5	+0.000 9
Acetylen-dibromid	$C_2H_2Br_2$	186	0.241 82	0.232 55	0.140 55	0.136 03	44.98	43.36	+1.62	43.25	41.88	+1.37	26.14	24.70	+1.44	25.30	24.02	+1.28	1.539 0	1.503 8	+0.035 2
Tribrom-aethylen	C_2HBr_3	265	0.221 13	0.212 11	0.126 31	0.122 09	58.60	57.44	+1.16	56.21	55.38	+0.83	33.47	32.49	+0.98	32.35	31.56	+0.79	1.594 3	1.572 8	+0.021 5
Vinyl-tribromid	$C_2H_3Br_3$	267	0.226 62	0.218 77	0.129 85	0.126 15	60.51	60.04	+0.47	58.41	57.96	+0.45	34.67	34.57	+0.10	33.68	33.60	+0.08	1.584 4	1.582 4	+0.002 0
Aethyl-bromid	C_2H_5Br	109	0.289 33	0.281 41	0.174 27	0.170 08	31.54	31.88	-0.34	30.67	30.96	-0.29	19.00	18.99	+0.01	18.54	18.52	+0.02	1.421 1	1.421 0	+0.000 1
Anilin	C_6H_7N	93	0.566 77	0.535 51	0.325 29	0.310 44	52.71	51.75	+0.96	49.80	49.54	+0.26	30.25	30.52	-0.27	28.87	29.36	-0.49	1.579 3	1.585 6	-0.006 3
Benzol	C_6H_6	78	0.564 95	0.541 09	0.332 66	0.320 65	44.07	44.70	-0.63	42.20	42.90	-0.70	25.95	26.46	-0.51	25.01	25.47	-0.36	1.496 6	1.508 2	-0.011 6

Tabelle XIII.

1 Substanz	2	3 P	4 d_4^{20}	5 μ_α^{20}	6 $\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \frac{1}{d}$	7 Δ
Aethylen-chlorid } Aethyliden-chlorid }	$C_2H_4Cl_2$	99	1.250 1 1.175 0	1.442 0 1.414 6	0.211 7 0.212 9	-12
Aethylen-bromid } Aethyliden-bromid }	$C_2H_4Br_2$	188	2.176 8 2.055 4	1.534 0 1.509 0	0.142 8 0.145 4	-26
Acetylen-tetrabromid } Acetyliden-tetrabromid }	$C_2H_2Br_4$	346	2.967 2 2.874 8	1.632 6 1.622 4	0.120 3 0.122 6	-23
Propyl-bromid } Isopropyl-bromid }	C_3H_7Br	123	1.352 0 1.309 7	1.431 3 1.422 3	0.169 0 0.171 3	-23
Propyl-jodid } Isopropyl-jodid }	C_3H_7J	170	1.742 7 1.703 3	1.500 8 1.495 2	0.691 6 0.194 1	-25
Propyl-alkohol } Isopropyl-alkohol }	C_3H_8O	60	0.804 4 0.788 7	1.383 5 1.375 7	0.290 3 0.290 7	- 4
Butyl-jodid } Isobutyl-jodid }	C_4H_9J	184	1.616 6 1.605 6	1.496 0 1.491 9	0.180 7 0.180 7	0
Butyryl-chlorid } Isobutyryl-chlorid }	C_4H_7ClO	106,5	1.027 7 1.017 4	1.409 7 1.405 5	0.240 9 0.241 2	- 3
Butyl-aldehyd } Isobutyl-aldehyd }	C_4H_8O	72	0.817 0 0.793 8	1.382 2 1.370 9	0.285 0 0.285 6	- 6
Buttersäure } Isobuttersäure }	$C_4H_8O_2$	88	0.958 7 0.949 0	1.395 8 1.390 9	0.250 5 0.250 3	+ 2

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1888

Band/Volume: [45](#)

Autor(en)/Author(s): Weegmann Rudolf

Artikel/Article: [Ueber die Molecularrefraction einiger gebromter Aethane und Aethylene und über den](#)

gegenwärtigen Stand der Landolt -Brühl'schen Theorie 46-88