

Der α -Acetglutarsäureester reagirt mit Ammoniak und Alkylaminen unter Bildung von Amido- resp. Alkylamidoderivaten des α -Aethylidenglutarsäureesters, die sich durch Condensation unter Abspaltung von Alkohol in Lactame überführen lassen.

Bonn, den 20. Januar.

**51. J. W. Brühl: Ueber die Messung der Brechungs-
exponenten bei höheren Temperaturen mittelst des Total-
reflectometers.**

(Eingegangen am 24. Januar.)

Die Bestimmung der Brechungsindices bei höheren Temperaturen bietet bekanntlich nicht geringe Schwierigkeiten. Da neuerdings für chemische Zwecke das Bedürfniss zur Feststellung der Refractionsverhältnisse nicht nur der flüssigen, sondern auch der gewöhnlich festen Körper im geschmolzenen Zustande sich immer mehr geltend macht, so habe ich mir die Ausarbeitung bequemer und zugleich genauer experimenteller Methoden zur Aufgabe gestellt. Durch die überaus glückliche Anwendung, welche das Princip der Totalreflexion in dem sogenannten Refractometer von Pulfrich gefunden hat, ist dieses Instrument zu einem handlichen Requisit für die Praxis des chemischen Laboratoriums geworden. Es lag daher nahe, zunächst für diesen Apparat ein geeignetes Verfahren ausfindig zu machen. Im Folgenden ist ein solches, nachdem es sich durch längere Anwendung bewährt hat, beschrieben. Später gedenke ich eine Methode für nach Meyerstein'schem Princip gebaute Spectrometer mitzutheilen.

Bei dem Pulfrich'schen »Refractometer für Chemiker«, wie es in Fig. 9 dargestellt ist, befindet sich die zu untersuchende flüssige oder zu verflüssigende Substanz in einem oben und unten offenen Glasrohr, welches auf eine horizontal gelegte Kathetenfläche eines rechtwinkligen Vollprismas von Flintglas aufgekittet ist. Dieses den Boden des Flüssigkeitsgefäßes bildende Prisma ruht auf einem soliden metallenen Stativ, welches sich wiederum mit dem eisernen Fusse des Apparates in directer Berührung befindet. Die dem Untersuchungsobjecte zugeführte Wärme wird daher durch das Prisma und die Metalltheile beständig nach unten abgeleitet und es bedurfte mancher Versuche, um die hieraus hervorgehenden Schwierigkeiten zu überwinden. Es zeigte sich, dass zur Erhaltung einer constanten Temperatur kein Thermostat allein genügt, sondern dass ferner ein Rührwerk hinzu kommen muss,

welchem die Aufgabe zufällt, die Flüssigkeit während der Dauer der Beobachtung beständig durchzumischen. Ich habe diesen beiden Vorrichtungen schliesslich die im Folgenden beschriebene Gestalt gegeben.

Der **Thermostat** besteht aus einem abgestumpften Conus, welcher in der Verticalen cylindrisch durchbohrt ist und an zwei entgegengesetzten Punkten der Peripherie die Zinken einer zweitheiligen Gabel, die weiter in einen Rundstab auslaufen, trägt. Das Ganze ist aus Rothkupfer in einem Stück gegossen, nirgends gelöthet. Fig. 1 und 2 stellt den Apparat in perspectivischer und in der Ansicht von oben dar. Die Höhe des Conus beträgt 20 mm, die cylindrische Bohrung hat einen Durchmesser von 25 mm, die Wandstärke misst oben 1.5 mm, unten 10 mm. An der Basis, unmittelbar neben der Einmündung einer der Gabelzinken befindet sich ein 5 mm hoher und 5 mm breiter Ausschnitt, durch welchen der Eintritt des Lichtes in das Refractometer stattfindet.

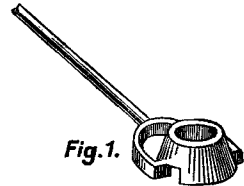


Fig. 1.

Der Conus wird auf das die Substanz enthaltende Glasrohr aufgeschoben und zwar so weit, dass der Boden desselben, d. h. die

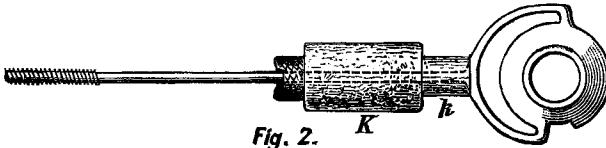


Fig. 2.

horizontale Prismenfläche, fast berührt wird. Alsdann befindet sich das Glasrohr in ungefähr $\frac{2}{3}$ seiner Höhe umgeben von dem conischen kupfernen Mantel, welchem die Wärme mittelst der Gabel und des durch einen Bunsenbrenner erhitzten Rundstabs zugeführt wird. Die Gabelzinken und der Rundstab besitzen einen Durchmesser von circa 7 mm. Die Länge der beiden Zinken ist, um die Wärmeleitung an diametralen Punkten stattfinden zu lassen, ungleich, und zwar ungefähr 40 und 50 mm. Der Stiel ist 250 mm lang und am Ende auf eine Entfernung von 50 mm mit einem Schraubengewinde versehen. Die Erhitzung erfolgt an dieser Stelle und wie ersichtlich, bezweckt das Gewinde die Vergrößerung der Heizfläche. Der Flammenkegel der untergestellten Lampe muss weit genug sein, um die Peripherie des Gewindes derart zu umhüllen, dass bei geringen Gasdruckschwankungen nur die Höhe der Flamme geändert wird, die Heizfläche aber nahezu constant bleibt.

Auf den Stiel der Gabel ist ein fest aufsitzender Kork *k* von ca. 30 mm Länge und 25 mm Durchmesser aufgeschoben und ein zweiter

K, 50 mm lang und 40 mm im Durchmesser. Dieser grössere Kork umfängt den Rundstab lose, derart, dass letzterer mit gelinder Reibung um seine Längsaxe in dem grossem Korke drehbar bleibt.

Um den Wärmeverlust des Thermostaten nach aussen möglichst zu verringern, ist der Rundstab vom Korke *K* ab dem Ende zu bis an das Gewinde zuerst mit einer ca. 25 mm dicken Lage von Asbestschnur, dann mit Asbesttuch umwickelt. Die Umhüllung der Gabelzinken von der Mündung in den Conus bis an den kleineren Kork *k* besteht aus feinem Wollentriocot, einem ganz vorzüglichen Wärme-

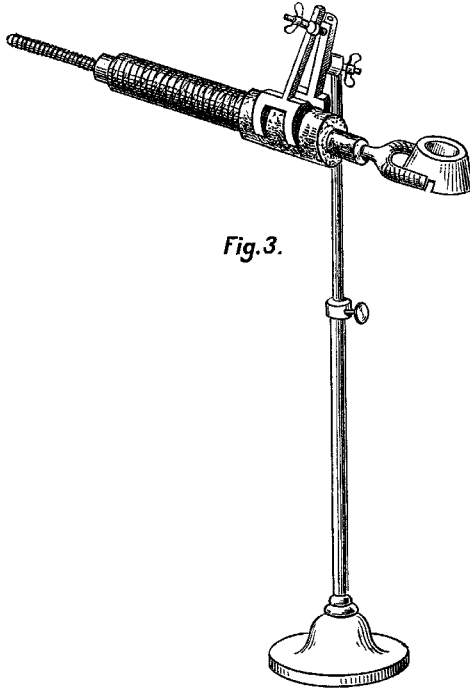


Fig. 3.

isolator. Der Conus selbst ist im Inneren geschwärzt, auf den Aussen-seiten zur Verminderung der Wärmestrahlung stark vernickelt.

Fig. 3 zeigt den Thermostaten in voller Montirung und mittelst des grossen Korkes *K* in ein geeignetes Stativ gefasst, welches, wie die Zeichnung ergiebt, alle möglichen Bewegungen des Thermostaten im Raume, ausgenommen diejenige um die Längsaxe gestattet. Diese letztere Bewegung ist aber, wie oben beschrieben, mittelst der beiden Korke, von denen der kleinere als Handhabe dient, ausführbar.

Um die Berührung des Glasprismas des Refractometers durch den Conus des geheizten Thermostaten und somit einen sehr starker

Wärmeverlust zu verhindern, wird zuerst eine in Fig. 4 dargestellte, der unteren Fläche des Conus entsprechend ausgeschnittene Asbestscheibe von ungefähr 1 mm Dicke, auf das die Flüssigkeit enthaltende Glasrohr geschoben und bis auf die Basis desselben, also bis auf das Prisma hinabgedrückt. Den Thermostaten schiebt man alsdann auf dem Glasrohr so weit herunter, dass der Conus die Asbestscheibe nicht ganz berührt, sondern noch eine minimale Luftschicht dazwischen bleibt.



Fig. 4.

Um die Erwärmung der Flüssigkeit an der Stelle am ausgiebigsten erfolgen zu lassen, an welcher die Wärmeableitung durch den Prismenkörper u. s. w. am stärksten stattfindet ist eben die conische Form des kupfernen Mantels und die Einmündung der Gabel an der Basis desselben nach mehrfachen Versuchen gewählt und endgültig beibehalten worden.

Wenn der Thermostat über das Glasrohr des Refractometers in richtiger, lothrechter Lage herunter geschoben wird, so bleibt zwischen der Peripherie des Glasrohres und der inneren Mantelfläche des Conus ein Zwischenraum von 1—1.5 mm. Dieser Zwischenraum ist erforderlich, um beim Auf- und Abwärtsbewegen des Thermostaten und bei der lothrechten Orientirung desselben das nicht allzu fest aufge kittete Glasrohr vor dem Abreissen zu schützen. Um nun eine fast vollkommene Berührung des Heizkörpers und des das Untersuchungsobject enthaltenden Glasrohres und somit einen raschen Wärmeaustausch zu bewirken, kann in den Zwischenraum die in Fig. 5 dargestellte Hülse eingeschoben werden.

Dieselbe besteht aus einem cylindrisch gebogenen Rothkupferblech, dessen Höhe gleich ist derjenigen des Glasrohres, also ca. 33 mm. Unten befindet sich ein kleiner Ausschnitt, zur Einlassung der Lichtstrahlen und mit den betreffenden Ausschnitten im Conus des Thermostaten und in der Asbestscheibe Fig. 4 correspondirend. Oben sind zwei grössere horizontale Ausschnitte angebracht, welche den Zweck haben, die Ableitung der Wärme nach der Höhe zu verhindern. Der übrig bleibende obere Ring steht somit durch zwei gegenüberliegende Blechstreifen mit dem unteren, circa 20 mm hohen Theil der Hülse in Verbindung. Er dient als Handhabe beim Einschieben und Herausziehen der Hülse. Die letztere kann übrigens bei niedrigeren Temperaturen fortgelassen werden und ist nur bei höheren nothwendig.



Fig. 5.

Zur Bestimmung der Temperatur dienen in Fünftel-Grade getheilte Geissler'sche Thermometer von ca. 3 mm Durchmesser und 120 mm Länge mit sehr kleinem Quecksilbergefäss, und zwar benutze ich solche von 50° Intervall. Zur Fixirung des Thermometers, welches bis auf den Boden des Glasrohres, also bis zur Berührung des Pris-

mas eingesenkt wird, dient die in Fig. 6 angegebene Scheibe aus geschwärztem Messing, mittelst welcher das Glasrohr bedeckt wird.

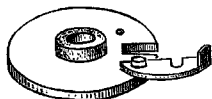


Fig. 6.

Dieselbe ist 2 mm dick, besitzt einen Durchmesser von 30 mm und in der Mitte eine 10 mm weite Durchbohrung, in welcher der das Thermometer haltende Kork befestigt wird. Ausserdem ist ein 9 mm langer und 1.5 mm breiter Schlitz radial in die Platte eingeschnitten, der durch ein Scharnier mit Anschlag, wie es aus

der Figur deutlich zu ersehen ist, derart geschlossen werden kann, dass eine runde, ca. 1.5 mm weite Oeffnung zurückbleibt, welche die Führung für den noch zu erwähnenden Rührer bildet.

Mittelst des hier beschriebenen Thermostaten lassen sich dem in der Glasröhre des Refractometers enthaltenen Versuchsobjecte sehr rasch grosse Wärmemengen zuführen, allein die Temperatur ist, aus den oben schon angeführten Gründen, in den verschiedenen Schichten der Flüssigkeit sehr ungleich. Es wurde z. B. mehrmals beobachtet, dass in bei circa 50° schmelzendem Camphen¹⁾, welches das Glasrohr etwa zur Hälfte anfüllte, die Temperatur an der Oberfläche bis gegen 60° steigen konnte, während der Boden des Gefässes mit dem krystallisirten Körper bedeckt blieb. Diesem, in der Construction des Refractometers begründeten Umstand, dürfte wohl schwerlich durch irgend welche Form eines Thermostaten abzuhelpen sein und es wurde daher von der nahe liegenden aber viel complicirteren Anwendung einer Heizung durch Dämpfe Abstand genommen. Es war nach den gemachten Erfahrungen wahrscheinlicher, dass ein gut functionirendes Rührwerk den gewünschten Zweck eher erreichen liesse, und das Experiment hat dies in der That bestätigt.

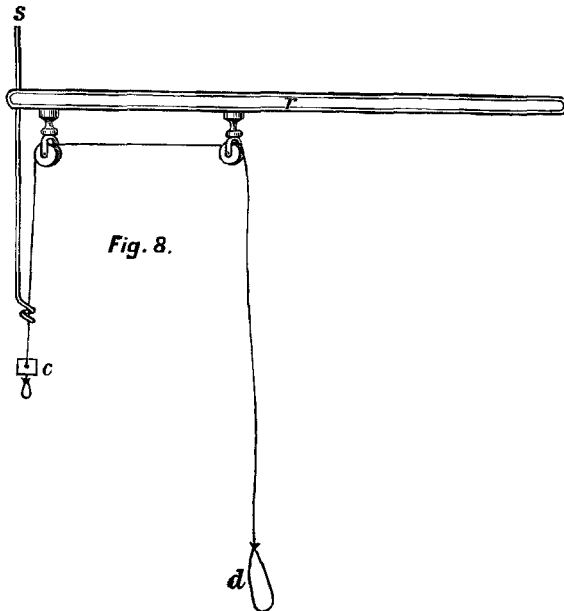


Fig. 7.

Das Rührwerk besteht zunächst aus einem in Fig. 7 skizzirten Glasmischer von ca. 130 mm Länge und nahezu 1.5 mm Dicke. Der Durchmesser der gedoppelten Fussspirale ist fast so gross als derjenige des Glasrohres des Refractometers, in welchem sich der Mischer auf- und ab bewegt, also etwa 18—19 mm. Die Spitze des Glasstäbchens ist ebenfalls spiralig gebogen, so dass die Schnur, welche das Stäbchen hin- und her zieht, sich leicht befestigen lässt und nicht von selbst herabgleiten kann.

¹⁾ Die mittelst des hier beschriebenen Verfahrens bestimmte Molecularrefraction der Camphene behalte ich mir vor demnächst mitzutheilen.

Fig. 8 veranschaulicht die Vorrichtung zur Führung der Zugschnur. Das beiderseits geschlossene Messingrohr r von 320 mm Länge und 15 mm Durchmesser trägt zwei kleine Messingrollen, über welche ein möglichst dünner Seidenfaden läuft. Da die zu untersuchende Flüssigkeit überall von dem Thermostaten umgeben und also von aussen unsichtbar ist, so war es erforderlich, eine Vorrichtung anzubringen, welche die Höhe der Bewegung des Rührwerks automatisch reguliert und auf diese Weise das Herausschleudern der Flüssigkeit und die Beschädigung des Refractometers verhindert. Zu diesem Zwecke ist das Rohr r an einem Ende senkrecht zur Längsaxe durch-



bohrt und trägt daselbst die mit gelinder Reibung auf- und abbewegliche Messingnadel s von ca. 170 mm Länge und 2 mm Durchmesser, welche unten schraubenzieherförmig ausläuft. Der Seidenfaden wird durch diese Schraubenwindung geführt und trägt unmittelbar über der kleinen Schlinge, welche an dem Rührer befestigt wird, das quadratische Cartonblättchen c von etwa 7 mm Seite. Wenn nun der Seidenfaden mittelst der um den Finger gelegten Schlinge d auf- und abgezogen wird, so schlägt das Blättchen c an der Windung der Messingnadel s auf und die Ganghöhe des Rührers wird offenbar durch die Entfernung der Nadel von dem Blättchen bestimmt. Je nachdem mehr oder weniger Flüssigkeit in das Glasrohr des Refractometers eingegossen wurde, (man füllt das Rohr am besten etwas mehr als

zur Hälfte), ist auch die Ganghöhe des Rührwerks durch Einstellung der Nadel s zu bemessen. Der Seidenfaden muss so lang sein, dass er rechts den Experimentirtisch, auf welchem die Hand ruht, fast berührt, alsdann tritt eine Ermüdung derselben bei der Bewegung des kleinen Mechanismus nicht ein.

Wenn das Rohr r in ein passendes Stativ eingeklommen ist, bedarf das Rührwerk während der Beobachtung keiner weiteren Aufsicht und der Experimentator kann seine ganze Aufmerksamkeit dem optischen Theile des Apparates und hin und wieder dem Thermometer zuwenden.

In Fig. 9 ist das für höhere Temperatur vollständig montirte Refractometer dargestellt. Dasselbe steht sammt dem Thermostaten auf einer matt geschliffenen Glasplatte, um beide Apparate gegen einander leicht und doch nicht ohne Reibung verschieben zu können. Nachdem man das Refractometer zuerst gegen die linker Hand stehende in der Zeichnung fortgelassene Beleuchtungslampe ungefähr orientirt hat, wird der Thermostat aufgeschoben und der genaue Eintritt des Lichtbündels in den Ausschnitt des Conus durch geringe Verschiebung der Beleuchtungslampe bewirkt. Dieselbe muss daher so beschaffen sein, dass die Salzperle bei der Bewegung in der Flamme bleibt. Gut bewährt hat sich die in Fig. 10 skizzirte Vorrichtung, welche ohne Weiteres verständlich ist.

Zu bemerken wäre noch, dass vor dem Aufschieben des Thermostaten auf den Glascylinder des Refractometers das Fernrohr etwas gehoben werden muss, da das Gegengewicht desselben sonst hinderlich sein würde. Nach erfolgter Feststellung des Thermostaten kann dann das Fernrohr wieder herabgelassen und in jeder beliebigen Lage fixirt werden.

Die Regulirung der Temperatur geschieht einestheils durch Variirung der Grösse der Heizflamme, besonders aber durch Veränderung der Entfernung derselben von dem Conus. Es wäre leicht mittelst des hier beschriebenen Thermostaten die Temperatur auf einige hundert Grad zu bringen, einer solchen Wärmesteigerung ist aber das Pulfrich'sche Refractometer in seiner gegenwärtigen Construction nicht gewachsen. Das Flintglasprisma ist nämlich auf seinem metallenen Träger mittelst eines Harzkittes befestigt, welcher, wie mir durch Hrn. Wolz in Bonn, den Verfertiger des Instrumentes, mitgetheilt wird, kaum einer Temperatur von 100° widersteht. Auf meine Veranlassung sind von Hrn. Wolz Versuche zur Anwendung anderer, widerstandsfähigerer Kitten, angestellt worden, bisher aber leider, wegen der zu ungleichartigen Ausdehnung derselben gegenüber Glas und Metallen, erfolglos geblieben. Diese Experimente werden fortgesetzt und hoffentlich wird es noch gelingen, eine gegen höhere Wärmegrade resistenter Befestigung des Prismas und auch des Glascylinders ausfindig zu machen.

Meine Versuche mit dem Refractometer in seiner gegenwärtigen Gestalt mussten sich also zunächst auf Temperaturen bis gegen 70° C. be-

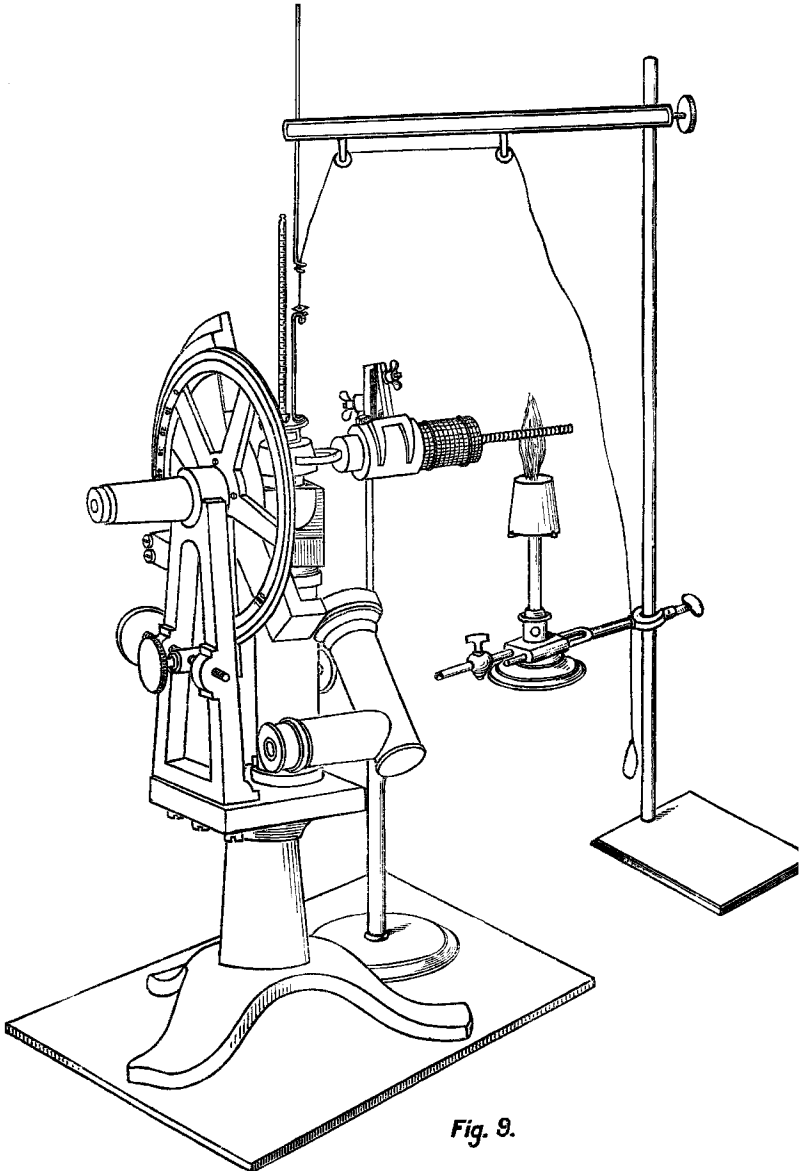


Fig. 9.

schränken. Ich habe mich davon überzeugt, dass der Harzkitt des Prismas dieser Temperatur vollkommen widersteht, ohne auch nur im

Mindesten zu erweichen. Den Glascylinder befestige ich auf dem Prisma bei Anwendung organischer, wasserfreier Flüssigkeiten mittelst etwas Hausenblase oder Gummi arabicum, wodurch eine, viele Versuche aushaltende Kittung bewerkstelligt werden kann.

Längere Zeit fortgesetzte und auf verschiedenartige flüssige und geschmolzene Körper ausgedehnte Experimente ergaben keine Schwierigkeit, die Temperatur bis auf etwa 1° constant zu erhaltende und die Schwankungen können sogar, falls es nothwendig erscheint, auf einige zehntel Grade beschränkt werden. Ich werde gelegentlich einer demnächst zu veröfentlichenden Arbeit mehrere mit diesen Instrumenten ausgeführte Messungen mittheilen. Um jedoch eine Beurtheilung der

zu erzielenden Genauigkeit jetzt schon zu ermöglichen, gebe ich im folgenden die mit einer Substanz erhaltenen Resultate, nämlich mit einem von Schimmel & Co. bezogenen und von mir auf das Sorgfältigste gereinigten französischen Terpentinöl, dessen Siedepunkt zu $155.8 - 156.1^{\circ}$ T. i. D, B_0 748.9 mm und dessen Dichte zu $d_{4}^{20} = 0.86058$ bestimmt worden war.

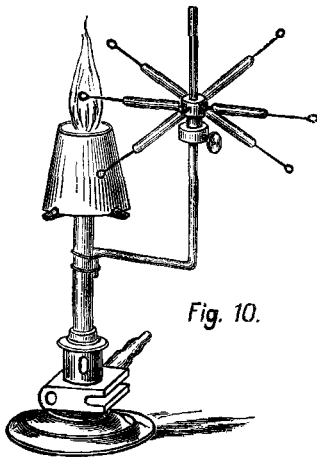


Fig. 10.

Wie bei allen flüssigen Körpern, so wurden auch bei diesem die Brechungsindices zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mittelst eines Spectrogoniometers von R. Fuess in Berlin, welches dieselben auf

vier Decimalen genau, in der fünften um einige Einheiten schwankend, angiebt, gemessen und das Nämliche an dem gleichen Präparate mit dem Pulfrich'schen Refractometer wiederholt. Nachdem auf solche Weise die Zuverlässigkeit des letzteren Instruments geprüft war, wurden die Beobachtungen mit Hilfe meines Thermostaten bei höheren Temperaturen vorgenommen. Bei diesen wurde für jede Temperatur eine Serie von mindestens vier Thermometerablesungen und Messungen des Ablenkungswinkels i vorgenommen und die Mittelwerthe zur Ableitung des Brechungsexponenten benutzt. Im Folgenden stelle ich in der ersten Horizontalreihe die mit dem Fuess'schen Spectrometer erhaltenen Brechungsindices zusammen, weiter für das Pulfrich'sche Instrument die unmittelbaren Beobachtungen der Temperatur und des Ablenkungswinkels, aus welchen die yorkommenden Schwankungen ersichtlich werden, ferner die mittleren Temperaturen mit den zugehörigen mittleren Ablenkungswinkeln und Brechungsexponenten.

t^0	n_{Li}	$n_{H\alpha}$	n_{Na}	n_{Tl}	
20.7	1.46381	1.46434	1.46714	1.47027	
t^0	i_{Li}	t^0	i_{Na}	t^0	i_{Tl}
21.0	41° 59'.5	20.9	42° 29'.0	20.9	42° 55'.0
21.0	42° 00'.0	21.1	42° 30'.0	21.1	42° 57'.0
21.0	41° 59'.8	21.0	42° 29'.5	21.0	42° 56'.0
Mittelwerthe von t und i					
t^0	n_{Li}	$n_{H\alpha}$ interpolirt ¹⁾	n_{Na}	n_{Tl}	
21.0	1.46382	1.46429	1.46707	1.47032	Mittelwerthe von n bei 21°.
t^0	i_{Li}	t^0	i_{Na}	t^0	i_{Tl}
54.1	44° 30'.0	53.6	44° 58'.5	53.9	45° 27'.5
54.1	44° 29'.5	53.7	44° 59'.5	53.6	45° 26'.5
54.0	44° 31'.0	53.9	45° 00'.0	54.1	45° 27'.5
53.9	44° 29'.5	54.0	45° 00'.0	54.2	45° 29'.5
		54.3	45° 02'.0		
		54.3	45° 02'.5		
54.0	44° 30'.0	54.0	45° 00'.4	54.0	45° 27'.8
Mittelwerthe von t und i					
t^0	n_{Li}	$n_{H\alpha}$ interpolirt	n_{Na}	n_{Tl}	
54.0	1.44886	1.44933	1.45205	1.45523	Mittelwerthe von n bei 54°.
t^0	i_{Li}	t^0	i_{Na}	t^0	i_{Tl}
60.5	44° 57'.0	60.5	45° 24'.0	60.5	45° 50'.5
60.4	44° 55'.5	60.5	45° 25'.5	60.5	45° 50'.5
60.6	44° 57'.5	60.5	45° 27'.0	60.6	45° 51'.5
60.5	44° 52'.0	60.5	45° 28'.0	60.5	45° 50'.5
		60.5	45° 27'.0		
		60.5	45° 27'.5		
60.5	44° 55'.5	60.5	45° 26'.5	60.5	45° 50'.8
Mittelwerthe von t und i					
t^0	n_{Li}	$n_{H\alpha}$ interpolirt	n_{Na}	n_{Tl}	
60.5	1.44630	1.44676	1.44944	1.45293	Mittelwerthe von n bei 60°.

Aus der zweiten und dritten Horizontalreihe, welche die Winkelablesungen an dem Pulfrich'schen Refractometer bei der Temperatur der Umgebung, ca. 21°, angeben, ist zu ersehen, dass bei Temperatur-

¹⁾ Die interpolirten Brechungsindices für H α sind aus den für Li und Na beobachteten mit Cauchy's Formel interpolirt. Diese Art der Ableitung von $n_{H\alpha}$ ist nicht allein, wie unmittelbar ersichtlich, für gewöhnliche Temperatur zuverlässig, sondern, wie das Folgende ergibt, ebenso genau bei höheren Wärmegraden.

schwankungen von ein Zehntel Grad die Ablenkungswinkel höchstens um eine Minute differiren. Da nun bei der hier stattfindenden Grösse der Ablenkung von ca. 45 Grad, wie aus der dem Pulfrich'schen Instrument beigegebenen Tabelle hervorgeht, eine Winkeldifferenz von einer Minute den Brechungsindex um eine Einheit in der vierten Decimale verändert, so ist eine derartige Aenderung bei gewöhnlicher Temperatur sicher bestimmbar und durch mehrfach wiederholte Beobachtungen ist die Genauigkeit auch noch weiter zu steigern. Die Durchschnittswerthe für die mittlere Temperatur von $21^{\circ}.0$, aus einer Reihe von nur zwei Beobachtungen für jede Lichtart abgeleitet, ergeben, wie die Tabelle zeigt, Brechungsindices, welche von den mittelst des Spectrometers bei $20^{\circ}.7$ gemessenen Indices nur sehr wenig abweichen. Die Differenzen beschränken sich auf die fünfte Decimale. Thatsächlich sind die Abweichungen etwas grösser, da die beiden Instrumente nicht bei genau den nämlichen, sondern bei um $0^{\circ}.3$ differirenden Temperaturen verglichen wurden. Berechnet man mit Hülfe der zugehörigen specifischen Gewichte des Terpentinsöls und mittelst einer der gebräuchlichen Refractionsconstanten die am Pulfrich'schen Apparat bei $21^{\circ}.0$ erhaltenen Resultate für die Temperatur von $20^{\circ}.7$, so ergeben sich folgende Zahlen:

t	n_{Li}	$n_{\text{H}\alpha}$	n_{Na}	n_{Tl}	
20.7	1.46395	1.46442 ¹⁾	1.46720	1.47044	mit Pulfrich's Refractometer
20.7	1.46381	1.46434	1.46714	1.47027	mit Fuess' Spectrometer
	-0.00014	-0.00008	-0.00006	-0.00017	Differenz.

Die Abweichungen erreichen also in keinem Falle zwei Einheiten der vierten Decimale, eine für chemische Zwecke durchaus genügende Uebereinstimmung. Für die Lithium- und Thalliumflamme sind die Resultate stets, wegen der geringeren Lichtstärke, weniger scharf als für Natriumlicht.

Bei den höheren Wärmegraden ist die Constanthaltung der Temperatur natürlich schwieriger, und die Winkelablesungen zeigen grössere Differenzen, es sind daher zur Fehlerausgleichung mehrere Beobachtungen nothwendig. Die grössten Abweichungen, welche in der Tabelle überhaupt vorkommen, ergeben sich für Lithiumlicht und die Temperaturen 60.6 und 60.5° und betragen $5\frac{1}{2}$ Minuten. In allen anderen Fällen sind aber die Unterschiede beträchtlich geringer. Durch eine Reihe von vier bis sechs Messungen wird man also den mittleren Ablenkungswinkel für die Durchschnittstemperatur, welche von den Einzelbeobachtungen in maximo nicht einmal um 0.5° abweicht, leicht auf eine bis zwei Minuten genau feststellen, also den Brechungsindex

¹⁾ Interpolirt.

nahezu ebenso sicher wie bei gewöhnlicher Temperatur bestimmen können.

Man dürfte vielleicht der Vermuthung Raum geben, dass bei höheren Wärmegraden die Temperatur in dem Thermostaten zwar annähernd constant zu halten sei, das Thermometer aber in Folge der vorhin erwähnten Wärmeableitung durch das Refractometer nicht die wahre Temperatur der untersuchten Flüssigkeit angebe. Es lässt sich jedoch zeigen, dass eine solche Annahme unbegründet wäre. Zu diesem Zwecke ist es nur erforderlich, die specifischen Gewichte der Flüssigkeit bei denjenigen Temperaturen zu bestimmen, bei welchen die Brechungsindices gemessen werden, und alsdann die Zahlenwerthe zu vergleichen, welche die gebräuchlichen Refractionsconstanten für die verschiedenen Temperaturen ergeben. Im Folgenden sind für das untersuchte Terpentinöl die betreffenden Daten zusammengestellt.

t ⁰	d ₄ ^t	$\frac{n-1}{d_4^t}$				$n_{Tl} - n_{Li}$
		Li	H ₂	Na	Tl	d ₄ ^t
20.7	0.86002	0.5393	0.5399	0.5432	0.5468	0.0075
21.0	0.85978	0.5395	0.5400	0.5432	0.5470	0.0075
54.0	0.83219	0.5394	0.5400	0.5432	0.5470	0.0076
60.5	0.82693	0.5397	0.5403	0.5435	0.5477	0.0080

t ⁰	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d_4^t}$				$\left(\frac{n_{Tl}^2-1}{n_{Tl}^2+2} - \frac{n_{Li}^2-1}{n_{Li}^2+2} \right) \frac{1}{d_4^t}$
	Li	H ₂	Na	Tl	d ₄ ^t
20.7	0.3207	0.3211	0.3227	0.3246	0.0039
21.0	0.3208	0.3211	0.3228	0.3247	0.0039
54.0	0.3222	0.3225	0.3242	0.3262	0.0040
60.5	0.3227	0.3230	0.3246	0.3268	0.0041

Die erste Spalte enthält die Temperaturen t, bei welchen die specifischen Gewichte und Brechungsindices bestimmt wurden, die zweite die betreffenden bei t⁰ gemessenen, auf Wasser von 4⁰ und das Vacuum bezogenen Dichten, die folgenden vier Columnen das specifische Brechungsvermögen in Bezug auf die Gladstone'sche und auf die Lorenz'sche Refractionsconstante. Die letzte Spalte giebt die Differenz des specifischen Brechungsvermögens für die äussersten Strahlen (Thallium- und Lithiumlicht) mittelst beider Refractionsconstanten. Diese Differenzen bilden ein Maass für das specifische Dispersionsvermögen bei verschiedenen Temperaturen.

Der Gladstone'sche Refractionsausdruck ergiebt für das Temperaturintervall von 20.7 bis 60.5⁰ bei allen vier Lichtarten sehr wenig

¹⁾ Die zugehörigen Brechungsindices n_{nα} sind wie oben angegeben interpolirt.

abweichende, und zwar etwas zunehmende Zahlenwerthe. Die Unterschiede halten sich überall innerhalb der vierten Decimale. Auch der Lorenz'sche Ausdruck liefert mit wachsender Temperatur ansteigende Werthe. Die Zunahme für das Intervall von 40° ist für alle Farben nahezu gleich, im Mittel etwa 0.0020, also etwas grösser als für den anderen Refractionsausdruck. Diese Verhältnisse entsprechen durchaus den bisherigen Erfahrungen in Bezug auf die Constanz der gebräuchlichen Refractionsformeln.

Das specifische Dispersionsvermögen ist eine gegen Versuchsfehler viel empfindlichere physikalische Grösse, als das Brechungsvermögen. Es ist durch Gladstone nachgewiesen worden, dass der Werth $\frac{n_1 - n}{d}$ bei flüssigen Körpern für verschiedene Temperaturen annähernd constant bleibt, und dasselbe ergibt sich auch aus obigen Daten. Eine noch vollkommene Constante stellt der andere Dispersionsausdruck dar, wie in einer im diesjährigen Februarheft der »Zeitschrift für physikalische Chemie« erscheinenden Abhandlung nachgewiesen wird. Die vorstehenden Beobachtungen am Terpentinöl bestätigen dies, insofern die Werthe für $\left(\frac{n_{T_1}^2 - 1}{n_{T_1}^2 + 2} - \frac{n_{T_2}^2 - 1}{n_{T_2}^2 + 2} \right) \frac{1}{d T_1}$ bei den verschiedenen Temperaturen noch geringere Abweichungen als das Gladstone'sche Refractionsmaass aufweisen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die später zu veröffentlichenden Messungen an anderweitigen Präparaten ganz gleichartige und ebenso befriedigende Resultate, wie die hier mitgetheilten, ergeben haben.

Nach Alledem unterliegt es keinem Zweifel, dass die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Brechungsverhältnisse bei höheren Temperaturen ebenso sichere Resultate liefert als die bisherigen, viel schwieriger ausführbaren und namentlich zeitraubenderen Verfahren. Ich glaube daher, dass diese Methode bei spectrochemischen Forschungen mit Vortheil wird Anwendung finden können.

Die erforderlichen Apparate liefert die hiesige mechanische und optische Werkstatt des Herrn L. Zimmermann.

Heidelberg, im Januar 1891.