

Producte der Einwirkung von Phenolnatrium auf die Chloride der betreffenden Sulfonsäuren beschrieben habe. Als Schmelzpunkt für den Phenoläther der Benzolsulfonsäure habe ich 34—35° angegeben. Hr. Georgescu fand 35—36°. Uebereinstimmend mit diesem constatirte ich auch eine grosse Beständigkeit der Verbindung gegen Kali.

Braunschweig, 25. Februar 1891.

#### 114. J. W. Brühl: Die Brechungsindices des Wassers.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Obwohl die Brechungsindices des Wassers schon sehr häufig bestimmt worden sind, fehlen doch noch Messungen für einige wichtige Lichtarten, so namentlich für Kaliumlicht und für die im Indigo liegende Linie des Wasserstoffspectrums,  $H_{\beta}$ , mit Fraunhofer's  $h$  coincidirend. Ich habe daher diese Lücke bei Gelegenheit einer Reihe von Untersuchungen, die sich auf anderweitige Körper beziehen und demnächst zur Veröffentlichung kommen sollen, ausgefüllt und theile im folgenden die das Wasser betreffenden Resultate mit.

Die rothe Kaliumlinie, deren Wellenlänge noch etwas grösser ist als diejenige von Fraunhofer's A, nämlich  $\left. \begin{matrix} 7700 \\ 7670 \end{matrix} \right\}$  in Zehnmilliontheilen des Millimeters nach Kirchhoff<sup>1)</sup>, eignet sich, eben wegen dieser Grösse der Wellenlänge, sehr gut zu spectrometrischen Untersuchungen. Man kann diese Linie nach meinen Erfahrungen in zu Messungen genügender Helligkeit erhalten, wenn man eine Perle, bestehend aus einer Mischung von überchlorsaurem und Chlorkalium, über die Spitze des Reductionskegels einer nicht zu gross geschraubten Bunsenflamme bringt. Diese Mischung stellt man sich einfach durch Schmelzen von chlorsaurem Kalium in einer Platinschale, bis die erste Periode des Aufschäumens eben beendigt ist, dar. Eine solche Composition ist, ohne zu stürmisch zu verdampfen, doch leicht flüchtig und giebt also ein lichtstarkes Spectrum, und sie hat ferner vor dem gewöhnlich gebrauchten Chlorkalium den Vorzug, so wenig hygroskopisch zu sein, dass eine am Platindraht befindliche Perle beliebig lange, ohne zu zerfliessen, an der Luft erhalten werden kann. Eine derartige Mischung giebt auch die violette, in der Nachbarschaft von H gelegene Kaliumlinie  $\lambda = 4044 \mu\mu$ , doch immerhin nicht von genügender Intensität,

<sup>1)</sup> Kayser, Spec analyse S. 287.

um ohne allzu grosse Anstrengung des Auges zu Messungen verwerthet werden zu können.

Anstatt dessen kann man sich aber sehr bequem der Linie  $H_{\delta}$  des durch den Inductionsstrom zum Glühen erhitzten Wasserstoffs bedienen, deren Wellenlänge fast gleich ist derjenigen der violetten Kaliumlinie, nämlich  $\lambda = 4101 \mu\mu$  nach Ångström. Man hat bisher zu spectrometrischen Messungen nur drei Wasserstofflinien benutzt, nämlich die rothe  $H_{\alpha}$ , die grüne  $H_{\beta}$  und die blaue  $H_{\gamma}$ , weil bei Anwendung der früher gebräuchlichen Geissler'schen Röhren mit Querdurchsicht die übrigen, dem Violett zugekehrten Linien nicht sichtbar waren; ja man musste häufig sogar auf die Linie  $H_{\gamma}$ , wegen der Lichtschwäche derselben, verzichten. Die neuerdings in Aufnahme gekommenen Röhren mit Längsdurchsicht liefern aber ein unvergleichlich glänzenderes Spectrum, in welchem nicht nur  $H_{\gamma}$  stets, selbst bei deutlicher Gelbfärbung des brechenden Mediums, messbar ist, sondern ebenso auch  $H_{\delta}$ . Selbst die violette Linie  $H_{\epsilon}$ , mit der Sonnenlinie  $h$  coincidirend<sup>1)</sup>, ist bei genügender Stromstärke vollkommen sichtbar, es ist mir aber bisher noch nicht gelungen, auch diese in zu Messungen von Brechungsexponenten hinreichendem Glanze zu erhalten. Dagegen bediene ich mich seit einiger Zeit regelmässig der an der Grenze von Indigo und Violett liegenden Linie  $H_{\delta}$ . Eine Wellenlängenbestimmung derselben ergab mir  $\lambda = 4101 \mu\mu$ , also genau übereinstimmend mit Ångström's Werthe, wonach die Coïncidenz mit der Sonnenlinie  $h$ , nach den Messungen von Ångström, van der Willigen, Ditscheiner<sup>2)</sup>, erwiesen ist.

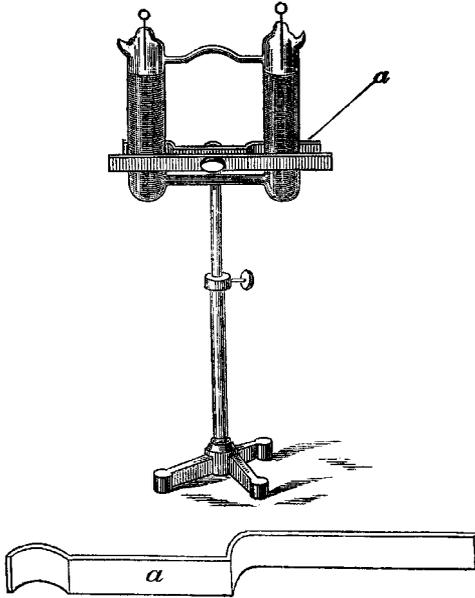
Um diese Wasserstofflinie in einem zu Messungen von Brechungsindices erforderlichen Glanze zu erhalten, ist eine beträchtliche Stromstärke nothwendig. Ich bediene mich jetzt nicht mehr der Groveschen oder Bunsen'schen Elemente mit Salpetersäure, sondern einer Bunsen'schen Chromsäure-Tauchbatterie von 6 Elementen, in der von C. Desaga in Heidelberg angefertigten Grösse. Als erregende Flüssigkeit benutze ich aber nicht eine Lösung von Kaliumbichromat, wie bisher gebräuchlich, sondern von Natriumbichromat, welches bedeutende Vortheile gewährt. Denn nicht allein ist der Preis ein wesentlich niederer, sondern wegen der Leichtlöslichkeit dieses Salzes bedarf es zur Herstellung der Lösung nur etwa so vieler Minuten, als Stunden zur Präparirung der erforderlichen Menge Kaliumbichromatlösung nothwendig sind. Man kann demnach, sobald die Wirksamkeit der Batterie nachlässt, ohne nennenswerthen Zeitaufwand eine Neufüllung vornehmen. Nach meinen Erfahrungen sind folgende Mengenverhält-

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 277.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen S. 200.

nisse für eine Beschickung empfehlenswerth: 1 k käufliches Natriumbichromat, 1 l rohe Schwefelsäure, 10 l Wasser. Eine solche Füllung behält ihre Wirksamkeit für eine genügend lange Zeitdauer.

Als Inductorium benutze ich einen von Kaiser & Schmidt, Berlin N., Johannis-Strasse 20, bezogenen Apparat, No. 11 des Preis-



verzeichnisses, welcher nach Angabe desselben 8 cm Funkenlänge liefert, aber nach meinen Versuchen mit der genannten, frisch gefüllten Batterie Funken von mindestens 12 cm giebt. Die Leitungsdrähte vom Inductorium zur Spectralröhre müssen daher sorgfältig durch eine dicke Kautschukhülle und Porzellanträger isolirt sein.

Für die U-förmigen Spectralröhren habe ich das in nebenstehender Skizze veranschaulichte, von C. Desaga angefertigte Stativ herstellen lassen, welches Röhren verschiedener Grösse einzuspannen gestattet und auch sonst recht zweckmässig functionirt.

Bei diesen von Geissler bezogenen Spectralröhren habe ich die bekannte, bei den Röhren mit Querdurchsicht auftretende, sehr unliebsame Erscheinung des zeitweiligen Verblässens der Linie  $H_{\gamma}$  nie beobachtet. Ebenso bleibt  $H_{\beta}$  dauernd unverändert, so lange die Batterie nicht erheblich nachlässt.

Durch Anwendung des so vervollständigten Wasserstoffspectrums und des Kaliumlichtes verfügt man über einen, dem sichtbaren Sonnenspectrum gleichkommenden Strahlungsumfang. Ich benutze ferner noch Lithiumlicht, mit  $Li_2CO_3$ , die Sodaperle und endlich die mit ge

schmolzenem Thalliumsulfat gefärbte Flamme, so dass 8 über das ganze Spectrum ziemlich gleichmässig vertheilte Linien zur Beobachtung kommen. Die von mir zur nach einander folgenden Darstellung verschiedener Flammenspectra in Anwendung gebrachte und von C. Desaga gelieferte Gaslampe ist in einer vorhergehenden Mittheilung <sup>1)</sup> bereits beschrieben worden.

Die Brechungsindices des Wassers habe ich der Controlle halber für alle 8 Lichtarten bestimmt. Zu den Messungen diente ein Spectrogoniometer No. 2 von R. Fuess in Berlin, welches 30 Secunden direct angiebt und mit Zuverlässigkeit 10 Secunden zu schätzen gestattet. Es wurden für jede Temperatur und jede Lichtart nach der Methode der Minimalablenkung eine Reihe von Beobachtungen angestellt und aus denselben das Mittel genommen. Demnach kann die vierte Decimale des Brechungsindex als sicher gelten und auch die fünfte ist noch von einiger Bedeutung. Viel weiter kann die Genauigkeit nicht gesteigert werden und wenn einige Forscher sechs Decimale angeben, so scheint mir das ziemlich illusorisch. Denn unter den Messungen der zuverlässigsten Beobachter findet man, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, Differenzen, welche sogar die vierte Decimale erreichen — nota bene beim Wasser, dem wohl am leichtesten rein zu erhaltenden Körper.

Da das von mir benutzte Instrument zur Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen wenig geeignet ist und überdies die Abhängigkeit der Indices von der Temperatur gerade beim Wasser durch die Untersuchungen von van der Willigen, Baille, Landolt, Wüllner, Rühlmann u. A. bekannt ist für alle Hauptlinien des sichtbaren Spectrums, so habe ich mich begnügt, diese physikalischen Grössen für alle von mir verwendeten 8 Lichtarten bei einer Temperatur zu bestimmen, nämlich bei 19.9<sup>0</sup> und nur der Controlle halber die Messungen hie und da noch bei einigen höheren Tagestemperaturen des letzten Sommers, bis zu 27.0<sup>0</sup> fortzusetzen. Selbstverständlich wurde die Temperatur stets genau, durch Einsenkung eines feinen Thermometers in das Flüssigkeitsprisma, bestimmt, und zwar bis auf 0.1<sup>0</sup>, und es wurden nur solche Messungen benutzt, bei welchen die Lufttemperatur im Laufe der Versuche um nicht mehr als 0.1<sup>0</sup> schwankte. Die Verschlussplatten des Hohlprismas erwiesen sich als vollkommen planparallel.

Das Wasser war mehrfach destillirt, zuletzt zwei Mal über Kaliumpermanganat und wurde vor jeder Reihe von Versuchen frisch ausgekocht.

Die folgende Tabelle giebt die von mir erhaltenen Resultate. Zum Vergleich sind unterhalb der Ergebnisse meiner Messungen diejenigen

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 294 (1891).

Brechungsindices des über  $\text{KMnO}_4$  destillirten und frisch ausgekochten Wassers gegen Luft.

$t^\circ$	K	Li	$H_\alpha$	Na	Tl	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\delta$
19.9	1.32888	1.33088	1.33130	1.33305	1.33493	1.33720	1.34045	1.34239
—	—	.....77 Rühlmann	.....16 v. d. Willigen	.....2 v. d. Willigen	.....86 Rühlmann	.....17 v. d. Willigen	.....39 Landolt	—
—	—	—	.....12 Landolt	.....295 Rühlmann	—	.....13 Landolt	—	—
—	—	—	.....2 Wüllner	—	—	.....15 Wüllner	.....36 Wüllner	—
23.7	1.32881	1.33077	1.33091	1.33280	1.33468	1.33692	1.34016	—
—	—	.....60 Rühlmann	.....75 Landolt	.....61 Rühlmann	.....51 Rühlmann	.....72 Landolt	.....3997 Landolt	—
—	—	—	.....78 v. d. Willigen	.....56 v. d. Willigen	—	.....69 v. d. Willigen	—	—
—	—	—	.....84 Wüllner	—	—	.....78 Wüllner	.....0. Wüllner	—
25.3	1.32852	1.33041	—	1.33249	1.33447	—	—	—
—	—	.....30 Rühlmann	—	.....7 Rühlmann	.....36 Rühlmann	—	—	—
—	—	—	—	.....36 v. d. Willigen	—	—	—	—
26.0	—	—	1.33050	—	—	1.33625	—	—
—	—	—	.....47 v. d. Willigen	—	—	.....39 v. d. Willigen	—	—
—	—	—	.....8 Landolt	—	—	.....52 Landolt	—	—
—	—	—	.....65 Wüllner	—	—	.....60 Wüllner	—	—
27.0	1.32830	1.33033	—	—	1.33423	—	—	—
—	—	.....12 Rühlmann	—	—	.....17 Rühlmann	—	—	—

von van der Willigen, Landolt, Wüllner und Rühlmann angeführt, und zwar derart, dass nur die in den Decimalen von den meinigen abweichenden Ziffern mitgetheilt sind. Für die von mir angewandten Temperaturen sind die Zahlen der genannten Forscher nach der in Landolt-Börnstein's Tabellen Seite 205 enthaltenen Zusammenstellung aus den nächst liegenden Temperaturen interpolirt.

Bei 19.9° beschränken sich die Differenzen zwischen van der Willigen, Landolt's und meinen Messungen auf die fünfte Decimale. Die grössten Abweichungen, die überhaupt, bei den höheren Temperaturen, zwischen meinen Zahlen und denjenigen der anderen Forscher vorkommen, erreichen zwei, und nur in einem Falle, für H<sub>β</sub> bei 26.0° unter Wüllner's und meinen Ergebnissen, drei Einheiten der vierten Decimale. Aehnliche Unterschiede findet man aber auch zwischen den Angaben der übrigen genannten Beobachter.

Ich glaube daher, dass meinen Messungen, insbesondere für die rothe Kaliumlinie und die Linie H<sub>β</sub> des Wasserstoffspectrums, dieselbe Genauigkeit zukommt wie den bisher bekannten Bestimmungen für den übrigen Theil des sichtbaren Strahlungsumfangs.

Heidelberg, im Februar 1891.

### 115. J. W. Brühl und H. Biltz: Notiz über Alkoholate.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Wird Borneol oder Menthol, in trockenem Toluol oder besser Xylol gelöst, in der Siedehitze mit Natrium oder Kalium behandelt, so erfolgt zuerst eine stürmische Einwirkung. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst sich ein Theil des Metalls rasch auf, dann aber erlahmt die Reaction und es bedarf lange andauernden Erhitzens am Rückflusskühler bis die theoretische Menge des Metalls, 1 Atom auf 1 Molekel des Alkohols, aufgenommen wird. Es brauchen z. B. 50 g Borneol, in 100 ccm Xylol gelöst und im Oelbade, dessen Temperatur auf 170—180° gehalten wird, erhitzt, etwa 16 Stunden zur Aufnahme von 7.5 g Natrium. Man darf wohl annehmen, dass dieser grosse Zeitaufwand daher rührt, dass sich zuerst eine Molecularverbindung des Alkoholates mit Krystallalkohol bildet, die sich nur allmählich in die Componenten zerlegt.

Der Gedanke lag daher nahe, zu versuchen, ob sich die einfachsten Alkohole ebenso verhalten, und ob es möglich ist, auf dem