

vollzieht sich indessen nicht schnell und ein grosser Theil des unveränderten Anhydrids siedet gegen Ende der Operation über.

Die Isomerieverhältnisse der Itaconsäure sind nicht in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen, da man annehmen darf, dass dieselbe sich wesentlich anders zu Mesaconsäure und Fumarsäure verhält.

Sudbury Haruw, 20. October 1881.

**474. P. P. Bedson D. Sc. und W. Carleton Williams: Ueber die Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen.**

(Eingegangen am 18. Oktober; vorgetragen in der Sitzung am 10. November von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren stellten Gladstone und Dale fest, dass das specifische Brechungsvermögen eines festen Körpers, d. h. der Brechungs-exponent — 1, dividirt durch die Dichtigkeit, abgeleitet werden kann von einer Lösung desselben, wenn die Menge des Körpers in der Lösung und das specifische Brechungsvermögen der Lösung und des Lösungsmittels bekannt ist. Mit Hülfe dieser Methode haben diese Forscher einige directe Beweise beigebracht (Phil. Trans. 1869, S. 13—14, Chem. Soc. 1870, S. 111—113); und die späteren Publikationen von Gladstone enthalten gleiche Beweise in Bezug darauf, es hat sich ergeben, dass die specifischen Brechungsvermögen von Pyren, berechnet aus seiner Lösung in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in der That gleich sind (Phil. Mag. 1880, S. 55). Da es unsere Absicht war, die specifischen Brechungsvermögen fester aromatischer Isomeren zu erforschen und ihr specifisches Brechungsvermögen aus ihren Lösungen zu bestimmen, so schien es wünschenswerth, diese Methode einer eingehenden Beurtheilung zu unterwerfen. Die Angabe von Danorsky (Sitzungsberichte Wien. Akad. LXXXII, 1880, S. 148), dass der Brechungsexponent eines festen Körpers nicht aus der ihn enthaltenden Lösung abgeleitet werden kann, machte diese Untersuchung um so wünschenswerther. Um diese Methode zu prüfen, wurde das specifische Brechungsvermögen von flüssigem Phenol mit jenem aus seiner alkoholischen und essigsauren Lösung ermittelten verglichen; außerdem wurde das specifische Brechungsvermögen dreier fester Körper, nämlich Steinsalz, geschmolzener Borax und Borsäure, direkt bestimmt und mit jenen, aus ihren wässerigen Lösungen bestimmten Werthen verglichen. Das bei diesen Versuchen benutzte Instrument war ein von Becker (Meyerstein's Nachfolger) in Göttingen erhaltenes Spektrometer. Dieses Instrument ist so graduirt, dass es halbe Grade abzulesen gestattet. Die Brechungs-exponenten sind bestimmt für die Wasserstofflinien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ,

und in einigen Fällen auch für die Natriumlinie. In allen Fällen wurden die Brechungsexponenten (A) für einen Lichtstrahl von unbegrenzter Schwingungsdauer mit Hülfe von Cauchy's Formel und die specifischen Brechungen für diesen Brechungsexponenten berechnet. Die Brechungsexponenten, für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  gegeben, wurden aus wenigstens 4 Ablesungen ermittelt, und jene aus zwei Beobachtungen berechneten, unterscheiden sich von den abgelesenen erst in der fünften Decimalstelle. Beim Versuch mit Flüssigkeiten wurde ein 15 ccm fassendes Hohlglasprisma angewandt, welches durch plan-parallele Spiegel eingeschlossen war. Das Prisma hat eine Oeffnung für die Einschaltung eines Thermometers, an welchem man die Temperatur der Flüssigkeit während des Versuches ablesen kann. Die Flüssigkeit in dem Prisma wurde verändert und auf der gewünschten Temperatur erhalten vermittelst Wasser, welches durch eine Reihe von Glasröhren, welche an der Rückseite des Prismas und unter dem kleinen Gestell, auf welchem es steht, angebracht sind, circulirt. Das zu den Versuchen gebrauchte Thermometer war von Geissler angefertigt und in zwei Zehntelgrade eingetheilt.

Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten und Lösungen wurden in einem Apparate bestimmt, der in der Form jenem von Sprengel gebrauchten ähnlich ist, und durch welchen grosse Genauigkeit erreicht werden kann. Die specifischen Gewichte sind mit Bezug auf Wasser von  $4^{\circ}$  angegeben.

Die specifischen Brechungen von Alkohol, Eisessig und destillirtem Wasser, welche in den folgenden Experimenten gebraucht sind, wurden mit besonderer Sorgfalt bestimmt und zeigen folgende Resultate:

	Brech. in für A.	Spec. Gew.	$\frac{A - 1}{d}$
Alkohol bei $20^{\circ}$ C.	1.35157	0.8019	0.4384
"      bei $25^{\circ}$ C.	1.34954	0.7976	0.4382
Essigsäure bei $20^{\circ}$ C.	1.36389	1.0559	0.3438
Wasser bei $20^{\circ}$ C.	1.32402	0.99831	0.3246

### I. Flüssiges Phenol und Phenol in alkoholischer und eisessigsaurer Lösung.

Die Reinheit des Phenols wurde durch seinen Siede- und Schmelzpunkt bestimmt. Die Brechungsexponenten für flüssiges Phenol wurden bei  $40$  und  $45^{\circ}$  bestimmt, und die specifischen Brechungen aus diesen Beobachtungen berechnet, nämlich  $0.4850$  und  $0.4848$ , sie unter-

scheiden sich nur wenig von den von Brühl für Phenol bei 20° nämlich 0.4862 erhaltenen.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen; die spezifischen Gewichte wurden bei der Beobachtungstemperatur genommen, Wasser von 4° als Einheit gesetzt.

Substanz	Beobacht. Temperatur.	Spec. Gew. Wasser bei 4° ≡	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	A	$\frac{A-1}{d}$ für Phenol
Flüssiges Phenol . .	40°	1.0591	1.53618	1.55496	—	1.51375	0.4850
	45°	1.0545	1.53386	1.55263	—	1.51144	0.4848
Alkohol. Lösung I. 20.64 pCt. Phenol	20°	0.8540	1.39212	1.40036	1.40534	1.38186	0.4801
	25°	0.8487	1.39003	1.39841	1.40317	1.37984	0.4828
II. 34.84 pCt. Phenol	20°	0.887	1.41584	1.42578	1.43147	1.40371	0.4854
	25°	0.883	1.41371	1.42348	1.42952	1.40144	0.4856
III. 48.85 pCt. Phenol	20°	0.9213	1.43680	1.44827	1.45523	1.42247	0.4799
Essigs. Lösung. IV. 25.38 pCt. Phenol	20°	1.0594	1.41585	1.42572	1.43159	1.403612	0.4900
	20°	1.0617	1.43498	1.44613	1.45291	1.421039	0.4883

Was die bei 20° gemachten Bestimmungen betrifft, so ist das Mittel der Werthe, welche aus der alkoholischen Lösung erhalten wurden, 0.4818, während das Mittel der beiden aus der essigsauren Lösung erhaltenen Werthe 0.4891 ist. Die Differenz 0.0073 zwischen diesen beiden Beobachtungen ist 1.5 pCt. ihrer Mittel, nämlich 0.4854. Das Mittel der aus diesen Beobachtungen erhaltenen Werthe unterscheidet sich von dem für flüssiges Phenol bei 40° erhaltenen Werthe um 0.0004, was ungefähr 0.08 pCt. von 0.4850 beträgt. Die aus den Differenzwerthen berechneten Molekularbrechungen, welche erstere für die spezifischen Brechungen erhalten wurden, unterscheiden sich nur wenig von einander, so dass 0.4850 entspricht der Molekularbrechung von 45.59, 0.4854 von 45.62, 0.4891 von 45.97 und 0.4818 von 45.28. Diese Resultate zeigen, dass das spezifische Brechungsvermögen eines festen Körpers in seuerer Lösung identisch ist mit der spezifischen Brechung der durch Schmelzen des Körpers erhaltenen Flüssigkeit; und ferner, dass die Methode von Gladstone und Dale genaue Resultate ergibt. Nimmt man die spezifische Brechung des Phenols als 0.4854, wie sie aus den Lösungen erhalten wird, dann kann der

Brechungsexponent für A berechnet werden, da  $\frac{A-1}{d} = 0.4859$ , und  $d = 1.0591$  bei 40°, wie durch den Versuch ermittelt ist. Führt man

diese Rechnung aus, so wird A zu 1.51408 gefunden, was sich um 3 in der vierten Stelle von dem direct erhaltenen Exponenten unterscheidet.

## II. Steinsalz in festem Zustande und in wässerigen Lösungen.

Steinsalz erfordert wegen seines Einzelbrechungsvermögen und seiner Löslichkeit ein anderes Mittel die Methode der specifischen Brechungsbestimmung eines festen Körpers in seiner Lösung in Anwendung zu bringen. Um die Brechungsexponenten von festem Steinsalz zu bestimmen, wurde ein Prisma aus aus einer farblosen und durchsichtigen Probe geschnitten, und das so erhaltene Prisma unter Formbewahrung polirt; wir drücken gleich hier an dieser Stelle Hrn. Professor Guthrie, welcher so gütig war uns die Methode, durch welche er ein solches Prisma vollkommen glatt machte, zu beschreiben, unsere Verpflichtung und unsren Dank aus. Der Winkel des Prismas wurde bestimmt mit Hülfe des Bildes einer erleuchteten Spalte, welche von zwei Flächen reflektirt wurde, die Brechungsexponenten für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  wurden wie gewöhnlich bestimmt. Das specifische Gewicht des Prismas wurde bestimmt, indem es zuerst in Luft und darauf in reinem Benzol gewogen wurde. Bei der Bereitung der wässrigen Lösungen, wurden Stücke von Steinsalz, aus welchen das Prisma geschnitten war, in Anwendung gebracht. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen und die specifischen Brechungen von Salz für A:

Substanz	Beobacht.-Temperatur	Spec. Gew. H <sub>2</sub> O zu 4°	1	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	A	A — 1 d für Steinsalz
Steinsalz . . . . .	15°	2.1641	1.54095	1.55384	1.56128	1.52515	0.2426	
Wässrige Lösung								
I. 13.625 pCt. Salz	20°	1.0979	1.35488	1.36711	—	1.34652	0.2587	
II. 12.02 pCt. Salz .	20°	1.087	1.35208	1.35881	1.36244	1.34402	0.2570	
III. 16.88 pCt. Salz .	20°	1.108	1.35728	1.36422	1.36805	1.34891	0.2415	

Das Mittel der aus den Lösungen erhaltenen specifischen Brechungen ist 0.2524; es unterscheidet sich um 0.0098 von dem für den festen Körper direct erhaltenen, nämlich 0.2426, dieser Unterschied beträgt 4 pCt. von 0.2426. Die aus den verschiedenen Lösungen erhaltenen Werthe weichen etwas von einander ab, die äusserste Differenz, nämlich 0.0172 ist einige 6 pCt. vom Mittel dieser Resultate. Vermuthlich ist das Steinsalz reines Chlornatrium, denn die Molekularbrechungen, wie sie sich aus den Grenzwertben berechnen, sind bezüglich 15.13 und

14.12. Dabingegen gibt das Mittel der aus den Lösungen erhaltenen Werthe eine Molekularbrechung von 14.76, während die specifische Brechung des festen Körpers 14.19 gibt. Obgleich die Molekularbrechung nicht wesentlich beeinflusst wird durch solehe Differenzen in der specifischen Brechung wie 0.0098, so weicht doch der aus 0.2524 berechnete Brechungsexponent A in der zweiten Decimalstelle von jenem aus den Beobachtungsergebnissen ab.

### III. Geschmolzener Borax im festen Zustande und in wässriger Lösung.

Beschäftigt zu untersuchen, was für Substanzen in transparenter Form und in Form von Prismen und gleichzeitig einzelbrechend erhalten werden können, fanden wir, dass geschmolzener Borax in Prismen gegossen werden kann.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir, dass geschmolzener Borax, welcher sich soweit abgekühlt hatte, dass er etwas zähe wurde, in die gewünschte Form gegossen werden konnte. Die gebrauchte Form bestand aus Silberplatten, welche durch Kupferdrähte zusammengebunden waren. Um den Borax frei von Luftblasen zu bekommen, wurde er lange Zeit hindurch, ehe er gegossen, geschmolzen erhalten; auf diese Weise erhielt man Prismen, welche nach dem Abkühlen ihre Form behielten und glatt waren. Die Brechungsexponenten und specifischen Gewichte solcher Prismen wurden wie beim Steinsalz bestimmt. Zur Herstellung der wässrigen Lösung verwandten wir Boraxstücke, aus welchen die Prismen gemacht wurden. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen:

Substanz	Beobachtungstemperatur	Spec. Gewicht $H_2O$ bei $4^{\circ} = 0$	$\alpha$	$\beta$	Na Linie D	A	$A - 1$ d für Borax
Borax Prisma (1) .	18.5°	2.373	1.51537	1.52139	1.51323	1.50325	0.2120
- - (2) .	16.0°	2.368	1.51222	1.52068	1.51484	1.50187	0.2118
- - (3) .	14.2°	2.370 <sup>1)</sup>	1.51398	1.52269	1.51615	1.50332	0.2124
Wässrige Lösung .			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
(1) 2.423 pCt. Borax	20.0°	1.0209	1.33589	1.34188	1.34506	1.32876	0.2187
(2) 3.653 pCt. Borax	20.0°	1.0331	1.33819	1.34417	1.34738	1.33104	0.2121
(3) 2.077 pCt. Borax	20.0°	1.0185	1.33520	1.34110	1.34453	1.32795	0.2013
(4) 2.504 pCt. Borax	20.0°	1.0222	1.336025	1.34195	1.345005	1.32904	0.2168
(5) 2.405 pCt. Borax	20.0°	1.0203	1.33655	1.34161	1.34511	1.32816	0.2074

<sup>1)</sup> Dieses specifische Gewicht ist das Mittel der Bestimmung der beiden anderen Prismen.

Das Mittel der specifischen Brechungen der Prismen ist 0.2120 und die grösste Differenz ist 0.0006 oder ungefähr 0.2 pCt. des Mittelwerthes. Das Mittel der gefundenen Werthe für in Wasser gelösten Borax ist 0.2112, welches sich von jenen aus dem festen direkt erhaltenen um 0.008 oder ungefähr 0.37 pCt. jenes Werthes unterscheidet. Bei den aus der Lösung erhaltenen Wertben ist die grösste Differenz 0.074, was 8 pCt. im Mittel beträgt. Die für festen Borax erhaltene specifische Brechung und jene aus der Lösung erhaltene geben die Molekularbrechung 42.82 bezüglich 42.66. Die specifische Brechung 0.2112 giebt 1.50054 für den Brechungsexponenten A, welcher sich vom Mittel des Beobachteten um 0.00227 unterscheidet.

#### IV. Geschmolzene Borsäure in fester Form und in Lösung.

Prismen von Borsäure wurden in ähnlicher Weise wie jene aus Borax erhalten, auch ihr Brechungsexponent und specifisches Gewicht in derselben Weise bestimmt. Die wässerigen Lösungen wurden aus Stücken, wie sie zur Prismenherstellung gebraucht werden, dargestellt.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Substanz	Beobach- tungs- tempe- ratur	Spec. Gewicht $H_2O$ bei $4^{\circ} = 1$	$\alpha$	$\beta$	Na Linie D	A	$\frac{A - 1}{\alpha}$ für Bor- säure
Prisma aus Borsäure (1)	14.4°	1.848	1.46220	1.46860	1.46303	1.45437	0.2458
Zweites Prisma . . .	15.8°	1.853	1.46245	1.47024	1.46427	1.45292	0.2444
Wässerige Lösung . .			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
(1) 1.93 pCt. Borsäure	20.0°	1.0111	1.33345	1.33938	1.34250	1.32641	0.2383
(2) 1.932 pCt. Borsäure	20.0°	1.0109	1.33349	1.33937	1.34255	1.32642	0.2383
(3) 1.68 pCt. Borsäure	20.0°	1.0096	1.33365	1.33958	1.34277	1.32656	0.2560

Das Mittel der specifischen Brechungen der Prismen ist 0.2451, während das Mittel der aus den Lösungen erhaltenen Werthe 0.2442 ist, die Differenz zwischen diesen Resultaten ist 0.0029, was ungefähr 0.3 pCt. von 0.2451 ist. Die grösste Differenz zwischen den aus den Lösungen gefundenen Werthen ist 0.0177, was 7.2 pCt. im Mittel ausmacht.

Die aus den Bestimmungen mit dem festen und aufgelösten Körper abgeleiteten Molekularbrechungen sind in der That identisch, nämlich 17.15 resp. 17.09. Der Brechungsexponent (A), welcher aus dem Mittel der aus den Lösungen erhaltenen Resultate berechnet wurde, nämlich 0.2442, wobei das specifische Gewicht zu 1.85, das Mittel des beobachteten, angenommen ist, beträgt 1.45177, welches

sich um 0.00187 vom Mittel der aus direkter Beobachtung erhaltenen Werthe unterscheidet.

#### V. Geschmolzenes metaphosphorsaures Natrium im festen Zustande und in Lösung.

Obwohl Prismen von phosphorsaurem Natrium leicht erhalten werden können, so gelang es doch nicht dieselben wegen ihrer hygroskopischen Natur zu poliren. Eine ziemlich genaue Annäherung an seinen Brechungsexponenten für einen Lichtstrahl von unbegrenzter Schwingungsdauer wurde nach folgender Methode erhalten. Der feste Körper wird in einer Flüssigkeit aufgelöst, welche stärker brechend ist, als er; darauf wird ein schwächer brechender Körper sorgfältig hinzugegeben, bis eine Mischung entsteht, welche augenscheinlich denselben Brechungsexponenten besitzt, als der feste Körper. Die Brechungsexponenten dieser Mischung für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  werden bestimmt und aus diesen der Brechungsexponent (A) für einen Lichtstrahl von unbegrenzter Schwingungsdauer berechnet. Es ist kaum nötig zu sagen, dass die angewandten Flüssigkeiten ohne Einwirkung auf den festen Körper sein müssen. Obgleich diese Methode noch als unvollkommen angesehen werden muss, so zeigen doch die folgenden Resultate, dass sie fähig ist, einigermassen genaue Resultate zu gestatten.

Mit geschmolzenem metaphosphorsaurem Natrium gab eine Mischung von Anilin und Amylalkohol 1.47518 für A, und eine von Brombenzol und Amylalkohol gab 1.45747 für A. Das specifische Gewicht von metaphosphorsaurem Natrium (geschmolzen) wurde zu 2.503 bei 20° gefunden, folglich ist die aus dem ersten Werthe für A berechnete specifische Brechung 0.1898, und 0.1827 aus dem zweiten Werthe; das Mittel dieser Werthe, nämlich 0.1862, unterscheidet sich von dem der specifischen Brechungen, welche aus den wässrigen Lösungen hergeleitet sind, um 0.0023, was ungefähr 1 pCt. von 0.1862<sup>1)</sup> ist.

In der folgenden Tabelle sind die aus den wässrigen Lösungen von metaphosphorsaurem Natrium erhaltenen Resultate gegeben, die erste Lösung gab eine niedrigere specifische Brechung als die andern, welche sehr gut unter sich stimmen. Die grösste Differenz ist 0.0098, was ungefähr 5 pCt. im Mittel beträgt. Die Differenzen in der specifischen Brechung beeinflussen die Molekularbrechung nicht wesentlich.

<sup>1)</sup> Die specifische Brechung von Steinsalz wurde aus zwei nach dieser Methode gemachten Beobachtungen zu 0.2874 gefunden, und jene von Borax zu 0.2018. Diese Resultate kommen jenen nach der gewöhnlichen Methode uae; wir hoffen jedoch zu zeigen, dass die Brechungsexponenten auf diese Weise genau bestimmt werden können.

Procent- angaben von NaPO <sub>3</sub> (ge- schmolzen)	Beob- achtungs- temperatur	Spec. Gewicht H <sub>2</sub> O bei 4° = 1	α	β	γ	A	$\frac{A - 1}{\alpha}$ für Na PO <sub>3</sub>
5.366 pCt.	20°	1.0412	1.33721	1.34317	1.34637	1.330115	0.1826
4.01	-	1.029	1.33570	1.34169	1.34513	1.32847	0.1894
8.769	-	1.0673	1.34135	1.34738	1.35076	1.33403	0.1919
8.509	-	1.0652	1.34705	1.34104	1.35070	1.33359	0.1901
						Mittel . . .	0.1885

Die in diesen Versuchen gewonnenen Resultate können als eine fernere Bestätigung der Beobachtung von Gladstone und Dale angesehen werden, dass die specifische Brechung eines festen Körpers nicht beeinflusst wird durch den Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand oder doch nur in dem Maasse, als einzelbrechende Körper in Betracht kommen. Ferner ist die Bestimmung der specifischen Brechung eines festen Körpers aus seiner Lösung abzuleiten, selbst in dem Fall sehr verdünnter Lösungen, während die Fehler beim Versuch beträchtlich vermehrt werden. Wir hoffen binnen Kurzem den Einfluss der Lösung auf die specifische Brechung doppelt brechender Körper zu ermitteln.

Owens College. Manchester.

#### 475. Georg Wagner: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem letzten Hefte von Liebig's Annalen ist das Erscheinen einer Abhandlung des Hrn. Karl Garzarolli-Thurnlack „Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlortre Aldehyde“ angekündigt. Wie aus dem Titel dieser Abhandlung zu ersehen ist, war Hr. Garzarolli-Thurnlack so zuvorkommend liebenswürdig, die Ausbeutung eines Theils des von mir behandelten Themas zu übernehmen. Da aber derartige ungebetene Zuvorkommenheit nicht immer erwünscht erscheint, so sehe ich mich, um vor derselben in Zukunft geschützt zu sein, veranlasst hier eine Uebersetzung des Protokolls<sup>1)</sup> der am 5/17. Februar dieses Jahres stattgehabten Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft zu geben.

<sup>1)</sup> J. d. russ. physico-chem. Gesellsch. XIII, 175.