richtigen Werte auf die Dauer beibehalten werden? Sollen die Zahlen nach dem anerkannten Prinzip der messenden Wissenschaften im allgemeinen um eine weitere Dezimalstelle vermehrt werden?

Die Beantwortung dieser Fragen hängt davon ab, welchen Standpunkt man gegenüber der Frage einnimmt: Für welche Zwecke ist die internationale Atomgewichtstafel bestimmt?

A) Wenn diese Tafel technischen Zwecken dienen soll, d. i. wenn dieselbe in erster Reihe für die gleichmässige Berechnung von Analysenergebnissen dienen soll, so sind die Zahlen der bestehenden Atomgewichtstafel für lange Jahre hinaus als hinreichend genau anzusehen und die Atomgewichtskommission kann sich für einige Jahre der Ruhe ergeben.

B) Bei aller Bewunderung für die glänzenden praktischen Anwendungen der Chemie ist diese doch in erster Linie eine reine Wissen-

schaft. Eines der Grundgesetze der Chemie, das periodische Gesetz von Mendelejew sagt: „Die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen ... sind periodische Funktionen der Atomgewichte“. Die Atomgewichte müssen danach als die fundamentalsten Naturkonstanten angesehen werden. Wir müssen jede Arbeit, welche uns ihren wahren Werten näher bringt, wie die Untersuchungen von Richards, lebhaft begrüßen, und der anzustrebenden Genauigkeit dürfen keine Grenzen gesetzt werden!

Von diesem Standpunkte aus ist es die Aufgabe der Atomgewichtskommission, die besten, glaubwürdigsten Zahlen nicht abgerundet, sondern mit der wissenschaftlich zulässigen Anzahl von Dezimalstellen zu registrieren, und sobald sich das Alte als unrichtig erweist, selbst die Mühe einer vollständigen Umrechnung der sämtlichen 78 Atomgewichtswerte nicht zu scheuen!

Herr Prof. Dr. F. Haber-Karlsruhe:
DAS GASREFRAKTOMETER.

Die Messung der Dichtigkeit ist für die Zwecke der Gasanalyse schon vielfach in Benutzung. Dagegen scheint man bisher nicht bemerkt zu haben, dass die Messung des Brechungsexponenten, die man als optische Dichtebestimmung bezeichnen kann, zu gleichem Zwecke mit gleichem, ja überlegenem Erfolge benutzt werden kann. Und doch ist diese Möglichkeit nach den Untersuchungsergebnissen sehr nahe gelegen, welche beim Studium der Brechungskoeffizienten gesammelt worden sind. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass Dulong vor 81 Jahren die Brechungsexponenten der Gase mit einem einfachen Hohlprisma bis auf die sechste Dezimale bestimmt hat, und dass die Unterschiede der einzelnen Gase sich im allgemeinen in der vierten Dezimale des Brechungsexponenten bereits ausdrücken, so gelangt man zu dem Schluss, dass das Unternehmen hoffnungsvoll ist, Unterschiede selbst von wenigen Zehntel Prozenten in der Gaszusammensetzung noch auf dieselbe einfache Weise zu ermitteln. Wenn man weiterhin sich vor Augen hält, dass mit Hilfe von Interferenzbeobachtungen noch die Werte der siebenten, ja der achten Dezimale des Brechungsexponenten erschlossen worden sind, so lässt sich erwarten, dass auch sehr feine Unterschiede der Gaszusammensetzung interferometrisch bestimmbar sein werden, wenschon der Natur der Sache nach die Ausführung der Bestimmung niemals ganz so einfach sein wird, wie die Beobachtung mit Hilfe eines Gasprismas. Zur Herstellung praktischer Apparate für diese gasanalytischen Aufgaben habe ich

mich mit der Optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena verbunden. Wir haben die beiden Methoden der Beobachtung mit dem Hohlprisma und mit Hilfe von Interferenzen gesondert in Angriff genommen. Für die Konstruktion eines „Gasinterferometers“ kommt nach unseren Versuchen in erster Linie das von Lord Rayleigh¹⁾ angegebene Prinzip der Beobachtung Fraunhoferscher Streifen im parallelen Licht in Betracht. Bezügliche Vorversuche berechtigen zu der Hoffnung, dass sich eine handliche Anordnung wird herstellen lassen, welche bis auf die achte Dezimale des Brechungsexponenten genaue Werte abzulesen gestattet, womit dann für viele gasanalytische Fälle die Hundertstel der Volumprocente zugänglich werden. Die Konstruktion eines „Gasrefraktometers“ ist bereits zu einem Abschluss gelangt und hat nach Ueberwindung zahlreicher optisch-technischer Schwierigkeiten, deren Beseitigung Herrn Dr. Löwe, Physiker der Firma Carl Zeiss, gelungen ist, zu dem Instrumente geführt, das hier aufgestellt ist.

Die Konstruktion des Instrumentes geht aus der beistehenden Abbildung (Fig. 302) hervor. Von der Lichtquelle *L* (Nernstlampe) wird ein Glasprisma *P* erhellt, welches das oben empfangene Lichtbündel horizontal weiter sendet.

---

¹⁾ Proc. Royal Soc. of London **59**, 203 (1896); vergl. Ramsay und Travers (Proc. Royal Soc. **62**, 225 [1897]). E. H. J. Cunaeus (Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 232 [1902]) und C. G. Gerrits (Dissertation, Amsterdam 1904).

Nach zweimaliger Totalreflexion durchsetzt dasselbe die Linse F , welche 750 mm Brennweite und 40 mm Durchmesser hat, tritt durch das Gasprisma H , wird an dem Spiegel S reflektiert und gelangt auf dem selben Wege zu einem in der Fig. 302 durch eine punktierte Linie gekennzeichneten, in $\frac{1}{50}$ mm geteilten Mikrometerplättchen, auf dem ein reelles Bild des Prismas P entworfen wird. Dieses Bild wird durch ein Mikroskop beobachtet, dessen Objektiv M durch einen Handgriff eingesetzt oder herausgeklappt werden kann. Das Mikroskopokular kann bei O_1 oder O_2 eingesetzt werden, je nachdem man von oben oder horizontal beobachten will. Der Tubus des Okularsystems O_1 läuft in ein kleines total reflektierendes Prisma aus, welches den Lichtweg, wenn dieses Okular eingesetzt wird, gegen

dieser Streifen hat vergleichsweise die grösste Schwierigkeit geboten, da sehr hohe Anforderungen an ihre optische Gleichförmigkeit gestellt werden müssen. Es ist nicht zulässig, sie fest auf die Metallteile zu kitten, da die Ungleichheit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten Spannungen im Glase hervorrufen würde, welche die Bildschärfe benachteiligen. Die Befestigung erfolgt darum durch einen weich bleibenden Guttapercha-Paraffinkitt, den man aus heisser, entwässelter Rohguttapercha durch Eintragen von Paraffin leicht bereitet. Das Prisma H ist in eine Metallhülse eingeschlossen, welche das Vergleichsgas aufnimmt. Man kann auch das Versuchsgas durch AA in die Hülse und aus ihr heraus, das Vergleichsgas mittels BB durch das Prisma H führen.

Fig. 302.

O_1 hin wendet und von O_2 abschliesst. Zieht man den Tubus, welcher O_1 trägt, in die Höhe, so wird der Lichtweg nach O_2 hin frei. Klappt man bei dieser Stellung M heraus, während man in O_2 statt des Okulars ein Projektionssystem einsetzt, so wird das Bild in der Entfernung einiger Meter mit Hilfe einer einfachen Lupe beobachtbar. Damit ist die Möglichkeit gegeben, das Instrument zur Fernablesung, etwa über die Länge eines Kesselhauses hinweg, zu verwenden. Schliesslich ist vorgesehen, nach Entfernung von O_1 in O_2 eine photographische Registrierung anzubringen.

Das Gasprisma H ist ganz in Metall gearbeitet, bis auf die Ein- und Austrittsfläche des Lichtes, welche je aus einem planparallelen schmalen Glasstreifen von 20 cm Länge, 3 cm Breite und 1 cm Dicke besteht. Die Herstellung

Dieses Verfahren wird sich stets dort empfehlen, wo Staubteilchen im Versuchsgas vorkommen. Denn man kann die Hülse durch wenige Handgriffe entfernen und die dann frei liegenden Aussenflächen des Prismas H abwischen, während eine Verschmutzung der Innenflächen ein Abnehmen der Planparallelplatten erfordert, die nicht ohne einige Geschicklichkeit wieder sauber und dicht aufzusetzen sind. Von den beiden Endflächen der Hülse kann die eine C als ein Keil von sehr kleinem brechenden Winkel ausgebildet werden. Ihre Drehung mittels des Handgriffes K dient dann dazu, die Dispersion des Versuchsgases zu kompensieren, bezw., wenn das erwünscht ist, zu messen. Diese Einrichtung kann wegen der geringfügigen Dispersion der Gase für viele Zwecke entbehrt werden. Aber es gibt Fälle, in denen die Bildschärfe durch

die Dispersion ohne Anwendung eines solchen Kompensationskeiles leidet. Das Leuchtgas ist ein Beispiel eines Gasgemenges, welches gegen Luft nur ein geringes Brechungsvermögen, aber merkliche Dispersion zeigt. Die Fig. 302 zeigt noch das Bild, welches im Gesichtsfeld beobachtet wird. Die darin auftretende Grenze Hell-Dunkel ist die stumpfe Kante des Prismas P , von welcher das zur Abbildung gelangte Lichtbündel begrenzt wird.

Die Leistungsfähigkeit eines solchen Apparates hängt in erster Linie davon ab, wie gross die Verschiebung des Kantenbildes bei Aenderung der Gaszusammensetzung im Prisma H ist. Diese Verschiebung wird um so stärker, je grösser der brechende Winkel ist. Es ist für denselben ein Wert von 160° gewählt worden. Geht man darüber hinaus, so wird viel Helligkeit beim Durchgang des Lichtes durch die schiefen Planparallelplatten eingebüsst. Dies ist auch der Grund, warum sich das von Hallwachs angegebene Prisma, das bei Flüssigkeiten zur Untersuchung des Brechungsexponenten so geeignet ist, nicht verwenden lässt. Die Schärfe der Bildkante hängt bei gegebenem brechenden Winkel des Prismas von seiner Höhe, also der Länge der Planparallelplatten ab, durch welche das Licht aus- und eintritt. Die Breite derselben ist schliesslich bei sonst gleichen Verhältnissen für die Lichtstärke des Bildes bestimmend.

Um ein Urteil über die Genauigkeit zu gewinnen, mit welcher eine bestimmte gasanalytische Aufgabe mit Hilfe des Apparates zu lösen ist, genügt folgende einfache Rechnung. Das Versuchsgas sei ein Gemenge von a und b . Als Vergleichsgas diene a . Der absolute Brechungsexponent von a sei bei 0° C. und 760 mm $N_{a(0^\circ, 760 \text{ mm})}$ und derjenige von b sei $N_{b(0^\circ, 760 \text{ mm})}$. Man gewinnt zunächst den absoluten Brechungsexponenten bei $t^\circ \text{ C.}$ und dem Versuchsdrucke B in Millimetern Quecksilber nach der wohlbekannten Beziehung:

$$(N_{(0^\circ, 760)} - 1) \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B}{760} = N_{(t, B)} - 1.$$

Dann bilde man die Differenz:

$$N_{a(t, B)} - N_{b(t, B)}$$

und dividiere mit dieser Differenz in die hundertfache Empfindlichkeit des Apparates, indem man als Empfindlichkeit den kleinsten, sicher messbaren Unterschied der Brechungsexponenten von Prismen- und Hülsefüllung definiert.

Dieser Unterschied beträgt drei Einheiten der siebenten Dezimale¹⁾, also $3 \cdot 10^{-7}$. So erhält man:

1) Diese Genauigkeit, welche einer Verschiebung der beobachteten Kante des reellen Bildes um rund $0,005 \text{ mm}$ entspricht, wird durch direkte Schätzung der

$$\frac{3 \cdot 10^{-5}}{N_{a(t, B)} - N_{b(t, B)}} = x,$$

wo x den Volumprozentgehalt von b angibt, den man mittels des Apparates noch in a nachweist. Für Kohlensäure in Luft oder, was praktisch auf dasselbe hinausläuft, für Rauchgase sind die Brechungskoeffizienten:

$$\text{Luft: } N_{a(0,760)} = 1,000\,293,$$

$$\text{CO}_2: N_{b(0,760)} = 1,000\,450,$$

$$\text{also: } N_{a(18,750)} = 1,000\,271,$$

$$N_{b(18,750)} = 1,000\,417,$$

$$N_{a(18,750)} - N_{b(18,750)} = -0,000\,146$$

$$\text{und } \frac{3 \cdot 10^{-5}}{0,000\,146} = 0,20\%.$$

Es sind also $0,2$ Volumprocente Kohlensäure in Luft noch messbar. Ein beliebiges Gemenge von Kohlensäure und Luft wird durch Vergleich mit Luft bis zu dieser Genauigkeit in seinem Kohlensäuregehalt mittels des Apparates bestimmbar sein. Das negative Vorzeichen besagt, dass die Beimengung von Kohlensäure den Brechungsexponenten der Luft erhöht und die Bildkante längs der Skala in einem Sinne wandern lässt, welcher demjenigen entgegen ist, den etwa Beimengung des schwächer als Luft brechenden Wasserstoffes zur Folge hat. Der eben abgeleitete Wert für den noch bestimmbar Kohlensäuregehalt stimmt mit dem Werte überein, den man bei der technischen Gasanalyse erreicht. Was in anderen Fällen erreichbar ist, beurteilt sich leicht an der Hand nachstehender Tabelle der Brechungsexponenten, die übrigens in den letzten Stellen vielfach verschieden angegeben werden. Herr Stuckert ist in meinem Institut damit beschäftigt, sie für einige Gase neu zu bestimmen.

Werte absoluter Brechungskoeffizienten bei 0° und 760 mm .

Wasserstoff . . .	1,000 139
Wasserdampf . . .	1,000 261
Sauerstoff . . .	1,000 270
Stickstoff . . .	1,000 297
Luft . . .	1,000 293
Stickoxyd . . .	1,000 300
Kohlenoxyd . . .	1,000 340
Ammoniak . . .	1,000 381
Methan . . .	1,000 444
Chlorwasserstoff . . .	1,000 449
Kohlensäure . . .	1,000 450
Cyanwasserstoff . . .	1,000 451
Stickoxydul . . .	1,000 505
Acetylen . . .	1,000 610
Schwefelwasserstoff . . .	1,000 644
Schweflige Säure . . .	1,000 665

Skalenbruchteile nicht voll erreicht. Man erhält sie, indem man mittels einer Schraube ablesbare kleine Bewegungen des Spiegels S ausführt.

Aethylen	1,000 678
Chlor	1,000 772
Cyan	1,000 834
Benzoldampf . . .	1,001 700
Pentandampf . . .	1,001 711

Die angegebene Genauigkeit wird nur erreicht, wenn die Gasmasse innerhalb des Prismas, bezw. innerhalb der Hülse gleichförmige Zusammensetzung hat; andernfalls wird das Kantenbild unscharf. Dieselbe Störung kann dadurch hervorgebracht werden, dass man das ganze Instrument einem raschen Temperaturwechsel unterwirft, welcher thermische Verschiedenheiten in den einzelnen Teilen zur Folge hat. Unterschiede des Druckes und der Temperatur zwischen Versuchsgas und Vergleichsgas müssen überhaupt auf einen geringen Betrag beschränkt bleiben. Ein Temperaturüberschuss des Versuchsgases über das Vergleichsgas von $0,3^{\circ}$ oder ein Drucküberschuss von 10 mm Wassersäule ändert die maassgebliche Grösse $(N_{(t,B)} - 1)$ um $1/100$. Wenn in dem früher angezogenen Beispiel eines Gemenges von CO_2 mit Luft, das mit Luft verglichen wird, ein Temperatur- oder Druckunterschied von dieser Grösse vorhanden ist, so entsteht dadurch, wie sich leicht berechnet, ein Fehler des beobachteten CO_2 -Gehaltes von 0,2 Volumprozent. Zur Vermeidung solcher Temperaturunterschiede sind Prisma und Hülse ganz aus Metall gearbeitet und in einem Holzkasten untergebracht, welcher Luftströmungen fernhält. Die Vermeidung merklicher Druckunterschiede zwischen Versuchsgas und Vergleichsgas bietet dem Beobachter keine Schwierigkeit und kann durch ein kleines Manometer kontrolliert werden. Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur des Versuchsgases und des Vergleichsgases haben schliesslich noch die thermischen und barometrischen Aenderungen des Versuchsraumes, welche sich auf den Apparat und damit auf Versuchs- und Vergleichsgas gemeinsam übertragen, einen kleinen Einfluss auf das Resultat. Man kann denselben leicht an der Hand folgender Ueberlegung beurteilen. Der relative Brechungsexponent n_g des Versuchsgases gegen das Vergleichsgas lässt sich nach den Regeln über das Rechnen mit kleinen

Grössen mittels der absoluten Brechungskoeffizienten N_g (Versuchsgas) und N_v (Vergleichsgas) darstellen als:

$$n_g = \frac{N_g}{N_v} = N_g - N_v + 1.$$

Besteht das Versuchsgas aus einem Hauptbestandteil vom absoluten Brechungsexponenten N'' und aus einem Nebenbestandteil, dessen wechselnder Volumprozentgehalt p bestimmt werden soll, vom absoluten Brechungskoeffizienten N' , so ist zunächst:

$$(N' - N'') 0,01 p + N'' = N_g$$

und somit:

$$n_g = (N' - N'') 0,01 p + N'' - N_v + 1.$$

Nimmt man den Hauptbestandteil mit dem Brechungskoeffizienten N'' (also im Falle eines Luft-Kohlensäuregemenges mit Luft als Hauptbestandteil die Luft) als Vergleichsgas, so verschwindet die Differenz $N'' - N_v$ und man erhält:

$$n_g = (N' - N'') 0,01 p + 1.$$

Ersetzen wir nun $N'_{(t,B)}$ gemäss der früheren Formel durch:

$$N'_{(t,B)} = 1 + (N'_{0,760} - 1) \frac{B}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}$$

und ebenso $N''_{(t,B)}$, so folgt:

$$n_{g(t,B)} = (N'_{(0,760)} - N''_{(0,760)}) \frac{B}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot 0,01 p.$$

Aus dieser Formel liest man ab, dass für dieselben Werte n_g , also für dieselbe Ablesung der Prozentgehalt des gefundenen Gases dem Barometerstand umgekehrt und der absoluten Temperatur direkt proportional erscheint. Aenderungen des Barometerstandes von $\pm 2\%$ bedingen also, dass der Prozentgehalt ebenfalls um $\pm 2\%$ seines Eigenwertes verändert erscheint, wenn man diese Druckänderung ausser acht lässt. Ein Gehalt von 5% CO_2 wird also als 4,9, bezw. $5,1\%$ erscheinen. Wie man sieht, macht das sehr wenig aus. Temperaturänderungen um $\pm 6^{\circ}$ geben dieselbe Wirkung, wie die eben besprochene Druckänderung um $\pm 2\%$. Man wird für sehr viele gasanalytisch-technische Zwecke von der Beachtung dieser kleinen Einflüsse absehen, in anderen sie mit Thermometer und Barometer korrigieren mögen.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ÜBER DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN FARBE UND KONSTITUTION VON ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

Von Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig.

(Referat nach einem Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft zu Breslau am 7. Juni.)

Der Redner charakterisiert einleitend zuerst das Verhalten der zwar farblos erscheinenden, aber ultraviolett absorbierenden Stoffe, und die wesentliche Rolle, die dem Benzolring nach Hartley mit seinen Mit-

arbeitern hierbei zukommt, sodann die optischen Eigentümlichkeiten der mehr oder minder farbigen Chinoide, die nach Baley und seinen Mitarbeitern eine typische Absorption und sogen. Isorrhöpsis zeigen.